

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ВНУТРЕННИХ ВОД
им. И.Д. Папанина**

Э.С. Бикбулатов

**БИОЭЛЕМЕНТЫ И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ
В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ**

2009

УДК 574

Э.С. Бикбулатов. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах. – Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский дом печати». 2009.

Данный сборник представляет собой плод многолетних исследований автора в области органической гидрохимии. В нем собраны работы, опубликованные в разные годы в различных, часто труднодоступных, изданиях – журналах, сборниках, трудах конференций, симпозиумов и т.п. Но это не простое арифметическое сложение статей, а единый авторский взгляд на состояние важнейших теоретических и практических проблем, до сих пор недостаточно хорошо разработанных в этой отрасли знания. Многие из вошедших в монографический сборник работ носят характер принципиальной новизны и раскрывают различные аспекты синтеза, трансформации и деструкции биоэлементов в водных экосистемах. Содержащиеся в ней материалы будут, несомненно, полезны ученым, аспирантам и студентам, специализирующимся в области гидрохимии, гидробиологии, экологии.

ISBN 978-5-88697-176-7

Bikbulatov E.S. Bioelements and theirs transformation in aquatic ecosystems.

This collection is the fruit of the authors long-term investigations in the field of organic hydrochemistry. It contains works published in different years and in various, often difficult of access, publications - journals, collected articles, proceedings of conferences and symposia, etc.

This is not a simple average of papers but the authors unified view on the most important and not yet developed theoretical and practical problems in this sphere of knowledge. Many of the works included in the monographic collection are innovative by their character and deal with various aspects of bioelements synthesis, transformation and destruction in aquatic ecosystems. Undoubtedly, materials presented in this collection will be useful for scientist, postgraduate and undergraduate students specializing in the field of hydrochemistry, hydrobiology and ecology.

ISBN 978-5-88697-176-7

От автора

Предлагаемая Вашему вниманию книга представляет собой сборник избранных статей, посвященных важнейшим разделам органической гидрохимии.

В первой главе обсуждаются общие (обобщенные) характеристики органического вещества (ОВ) природных вод и почв. Подчеркивается, что большое разнообразие соединений в совокупности с большой лабильностью и низкими концентрациями многих из них чрезвычайно затрудняет исследование свойств и состава природных органических веществ. В то же время при решении многих практических задач гидрохимии и гидробиологии представляется оправданным использовать обобщенные характеристики для всей совокупности ОВ.

На основе теоретического анализа широкой совокупности имеющихся материалов автором выявлены функциональные связи между основными показателями - элементарным и биохимическим составом, кислородным эквивалентом, различными соотношениями биогенных элементов, степенью окисленности, энергетическим запасом, химической и биохимической потребностью в кислороде. Все они представлены в конкретной аналитической форме. Базой для широких теоретических обобщений стала предложенная автором система уравнений для описания стехиометрического процесса окисления органического вещества природных вод.

Особое внимание уделено энергетическому подходу к исследованию круговорота органических веществ, который получает все более широкое признание, поскольку ни одно серьезное экологическое исследование водоема не может обходиться без оценки энергетических запасов ОВ. Оригинальная методология, разработанная автором, привела к необходимости различать три вида калорийности (энергетического запаса) природных ОВ - физиологическую, физическую и полную. Учет трех видов калорийности имеет важное значение при выявлении распределения и утилизации энергии в отдельных трофических звеньях, связанных с глобальными продукционно-деструкционными процессами в различных экосистемах. Проведен теоретический анализ методов установления энергетических запасов органического вещества природных вод и почв. Выявлены и устранены причины, приводящие к рассогласованности результатов. В качестве меры биомассы и энергии ОВ рекомендуется использовать содержание органического углерода. Приведены пересчетные коэффициенты для вычисления физиологической, физической и полной калорийности.

Рассчитан энергетический запас анализ органического вещества воды водохранилищ Волжского каскада в различные гидрологические фазы, что позволило полнее охарактеризовать весь сложный комплекс природ-

ных органических соединений и тем самым получить объективное представление об их количестве и, в определенной степени, качестве.

Отдельно рассматривается биохимический и элементный состав органической части основных продуцентов ОВ в водоемах – фитопланктонных организмов. Эта статья важна для понимания процессов трансформации лабильной компоненты ОВ, поскольку от соотношения белков, углеводов и липидов в исходном планктоне зависят качество и количество промежуточных и конечных продуктов, в том числе и образующихся соединений биогенных элементов. Скорость и степень распада также непосредственно связаны с первоначальным химическим составом водорослей. Получена «биохимическая формула» планктона среднего состава, выгодно отличающаяся от широко известной, но недостаточно корректной, формулы Ричардса. Составлены оригинальные стехиометрические уравнения окисления планктонных ОВ в аэробных и анаэробных условиях. Подчеркивается, что в водорослях чем меньше относительное содержание определенного элемента, тем больше пределы его варьирования.

Кратко сообщается о неадекватности широко известных из учебников гидрхимии линейных представлений о структуре карбонатно-кальциевой системы природных вод и разработанных автором двух циклических структур. Приведены впервые рассчитанные константы диссоциации карбонат-ионов, а также произведение растворимости гидрокарбоната кальция с учетом гидролиза аниона. Подчеркивается, что карбонатно-кальциевый цикл играет ключевую роль в метаболизме биосферы планеты Земля, подобно тому как цикл Кребса играет центральную роль в метаболизме живой клетки, а разработанные циклические структуры весьма рельефно отражают эту аналогию.

В заключение главы приводится пример использования некоторых полученных закономерностей к исследованию конкретных водоемов.

Вторая глава посвящена рассмотрению закономерностей трансформации природных органических веществ и биогенных элементов.

Для более эффективного описания кинетики процессов бактериального разложения ОВ фитопланктона предложено рассматривать в его составе две фракции, различающиеся по скоростям распада: легкоразлагаемую микроорганизмами (лабильную) и трудноразлагаемую (устойчивую или относительно стабильную). Приводятся способы их разделения и даются константы скорости разложения соответствующих фракций в аэробных и анаэробных условиях при различных температурах.

Обнаружено удивительное постоянство удельной скорости деструкции ОВ природных вод с достаточно широким спектром содержания гумуса, что позволяет придать этому параметру статус геохимической константы. Бази-

руясь на полученных обширных экспериментальных материалах по масштабам регенерации биогенных элементов из ОВ установлено, что количество образующихся питательных веществ, часто не имеет решающего значения в пополнении запасов биогенов в водоеме, хотя в периоды бурного развития первичных продуцентов способствует снижению напряженности в их потребности. Выявлено также, что и процессы кометаболизма природных ОВ с высоколабильными соединениями не играют значительной роли в трофодинамике водных экосистем.

В третьей главе обсуждаются вопросы, связанные с избыточным поступлением биоэлементов в природные водоемы и, следовательно, с их эвтрофированием. Сделан критический обзор существующих методов оценок трофического статуса водоемов по общему содержанию азот- и фосфор-содержащих соединений. Показывается, что наличие в водных экосистемах весьма консервативной гумусовой компоненты, обычно содержащей в своем составе намного больше количества рассматриваемых биоэлементов, чем соответствующие концентрации их неорганических форм, не позволяет провести строгую и объективную оценку их трофического статуса, которая должна базироваться на биодоступности элементов. Разработана и предложена методика, позволяющая проводить оценку уровня трофии по доступным биоте неорганическим формам азота и фосфора с учетом потенциала регенерации биогенных элементов из присутствующих в водной массе лабильных органических соединений. Предлагается модифицированная модель внешнего баланса веществ в водоемах, лишенная ряда недостатков известных моделей и позволяющая более адекватно предсказывать стационарную концентрацию веществ после изменений внешней нагрузки. Выявлено наличие функциональной связи между такими показателями удержания биогенных элементов в водоемах как коэффициент седиментации, коэффициент удержания, время удержания, которые широко используются при прогнозировании содержания питательных веществ в зависимости от приложенных внутренней и внешней нагрузок. Приводится аналитическое выражение этой связи, что позволяет устранить разногласия относительно применимости того или иного показателя в конкретных ситуациях, способствует выявлению таких ситуаций и дает методическую основу для соответствующих оценок. Получены новые полумпирические зависимости, позволяющие более точно оценивать и прогнозировать содержание биоэлементов в водоемах. Дана оценка допустимых и критических биогенных нагрузок на водоемы европейской части России и прилегающих стран СНГ.

Глава 4. Методологические и методические проблемы анализа природных вод. В этой главе приводятся оригинальные и модифицированные методы анализа различных компонентов ОВ и отдельных биоэлементов в природных водах. Среди них методы определения: веса растворенного органического вещества, органического углерода, фосфора в водной фазе и взвесях, нитритов и нитратов, белков, углеводов, органических кислот. Часть из них вошла в известные гидрохимические руководства по анализу. Обсуждаются методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах, а также применимость простых и доступных оптических методов для количественного определения растворенной фракции ОВ.

Автор надеется, что содержащиеся в ней материалы будут полезны ученым, аспирантам и студентам, специализирующимся в области гидрохимии, гидробиологии, экологии.

Приношу свою искреннюю благодарность бывшим и настоящим сотрудникам лаборатории гидрологии и гидрохимии ИБВВ РАН им. И.Д. Папанина, которые на протяжении долгих лет принимали активное участие в получении и обсуждении представленных материалов. Особая благодарность моим прямым помощникам, часть из которых являются равноправными соавторами отдельных статей.

Ноябрь 2008г.

Глава 1. Общие подходы к характеристике органического вещества природных вод

БИКБУЛАТОВ Э. С.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ОБЩИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Состав органического вещества природных вод чрезвычайно разнообразен. Это белки, простые и сложные углеводы, эфиры, карболовые и аминокислоты, фенолы, альдегиды, жетоны и другие классы соединений [12, 14, 17]. Такое разнообразие соединений в совокупности с большой лабильностью и низкими концентрациями многих из них чрезвычайно затрудняет исследование свойств и состава органического вещества природных вод. Однако задача несколько облегчается тем, что большую часть валового органического вещества водоемов составляют гумусовые вещества - фульвокислоты [1, 12, 14]. В воде континентальных водоемов их содержание по сравнению с остальными органическими компонентами настолько велико, что при решении многих практических задач гидрохимии и гидробиологии представляется оправданным использовать обобщенные характеристики для всей совокупности органических веществ.

В настоящее время в качестве характеристик органического вещества используют элементный и общий биохимический состав, кислородный эквивалент, различные соотношения органических элементов, степень окисленности, энергетический запас, химическую и биохимическую потребность в кислороде [2, 8, 14, 18].

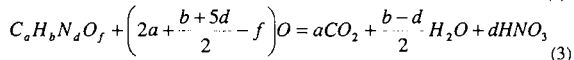
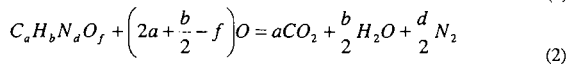
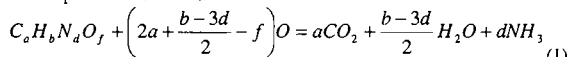
Между некоторыми из перечисленных показателей разные специалисты установили определенные количественные соотношения, но до сих пор не выявлены связи, которые, безусловно, должны существовать между всеми указанными показателями. Для решения этой задачи рассмотрим каждый показатель в отдельности.

Как будет видно из дальнейшего изложения, анализ обобщенных характеристик удобнее начать со степени окисленности (СО) органического вещества.

Степень окисленности органического вещества и формы ее выражения. Для расчета СО органического вещества предложено несколько приемов. Не останавливаясь здесь на подробном разборе различных концепций, положенных в основу всех известных методов оценки СО, перейдем к рассмотрению процесса химического окисления органического вещества природных вод, что, по мнению автора, позволяет наметить единый подход к решению всей указанной проблемы.

Для определенности будем рассматривать органическое вещество в единице объема воды (1 л) и предположим, что оно состоит из четырех элементов - С, Н, О, N. Так как в любом объеме воды непременно содержится некоторое количество атомов органического углерода (например, (а), водорода (b), азота (d) и кислорода (f), то, очевидно, общую брутто-формулу органического вещества можно представить в виде $C_aH_bN_dO_f$.

Тогда можно записать следующие стехиометрические уравнения окисления органического вещества:



Эти уравнения отличаются друг от друга конечными продуктами превращения органического азота. Трудно предположить, что при разрушении органического вещества в жестких условиях могут образоваться какие-либо неорганические формы азота, кроме аммиака, молекулярного азота и нитратов.

Целесообразность рассмотрения только трех стехиометрических уравнений вытекает также из анализа химических методов окисления, обычно применяемых при исследовании органического вещества природных вод. Первое уравнение справедливо для процесса окисления органического вещества бихроматом калия в сернокислой среде с применением в качестве катализатора сернокислого серебра [21], второе - при сжигании его в калориметрических бомбах [6] и третье - при окислении органического вещества бихроматом калия в фосфорнокислой среде [22].

Ввиду большой практической важности первого уравнения остановимся на нем подробнее, а второе и третье кратко рассмотрим несколько позже. Анализ первого уравнения показывает, что при окислительно-восстановительных реакциях свою валентность не меняют три элемента органического вещества — водород, кислород и азот (азот в органическом веществе воды и почвы находится в аминной форме и имеет валентность, равную -3 [7, 11, 14]). Это позволяет отнести изменения валентности элементов органического вещества только к углероду: его атомы в результате реакции переходят с какого-то более восстановленного состояния к наиболее окисленному, характерному для углерода в газообразном состоянии CO_2 .

Для характеристики природного органического вещества, следовательно, важно установить степень окисления углерода в исходном соединении.

Именно эта величина полностью определит степень окисленности всего органического вещества.

В классической химии при установлении знака и величины валентности отдельных элементов исходят из того, что электрохимическая валентность (ЭВ) водорода равна +1, а кислорода -2. Валентности отдельных атомов в сложном соединении могут быть различными. Для органических соединений с неизвестной структурой определение ЭВ каждого отдельного атома углерода невозможно, однако можно определять их среднюю электрохимическую валентность, которая равна сумме ЭВ всех атомов углерода в данном веществе, поделенной на их число. Так как молекула в целом электронейтральна, то очевидно, что сумма валентностей всех атомов углерода должна быть равна сумме валентностей остальных элементов, взятых с обратным знаком. Для органического вещества, имеющего общую формулу $C_aH_bN_dO_f$ и содержащего азот в аминной форме, можно записать следующее уравнение:

$$\sum \text{ЭВ} = -[b(+1) + f(-2) + d(-3)]$$

Поделив обе части этого уравнения на a и несколько преобразовав последнее выражение, получим формулу для вычисления средней валентности углерода по данным элементного анализа:

$$\text{ЭВ} = (3d + 2f - b)/a \quad (4)$$

В почвоведении эта формула используется для оценки степени окисленности фульво- и гуминовых кислот [4, 10]. Так как элементный состав природных вод экспериментально определить трудно, возможность практического применения (4) в гидрохимии ограничена. Поэтому для растворенного органического вещества нужно найти аналитическое выражение, позволяющее оценивать степень его окисленности по данным, которые можно относительно просто получить опытным путем. Для вывода такого выражения воспользуемся тем же стехиометрическим уравнением (1).

Коэффициент при втором члене левой части этого уравнения представляет собой число атомов кислорода, необходимое для полного окисления органического вещества, или, другими словами, химическую потребность в кислороде в атомных единицах. Его численное значение легко узнать, поделив экспериментально бихроматную окисляемость (ХПК₁) и поделив полученную величину на атомный вес кислорода, т.е. $2a + (b-3d)2 - f = \text{ХПК}_1/16$

Это выражение простыми алгебраическими преобразованиями приводится к виду $(3d + 2f - b)/a = 4 - \text{ХПК}_1/8a$.

Числитель левой части этого уравнения представляет собой, как это видно из уравнения (4), величину ЭВ. Учитывая также, что $a=C/12$, после соответствующих замен получим формулу, позволяющую рассчитывать среднюю электрохимическую валентность углерода. Следовательно, степень окисленности органического вещества природных вод можно оценить по бихромат-

ной окисляемости и содержанию органического углерода, т. е. через параметры, легко определяемые экспериментально:

$$\text{ЭВ} = 4 - 1.5 \text{ХПК}_1/\text{С} \quad (5).$$

Для небольшого ряда безазотистых органических соединений известного состава, содержащих только четыре или шесть атомов углерода, эта формула была получена в 1971 г. [19] путем статистической обработки опубликованных ранее материалов. Приведенный в настоящей статье способ вывода этого уравнения более строг и доказывает, что формула (5) справедлива для любого природного органического вещества, имеющего формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_d\text{O}_f$, в том числе и для азотсодержащих органических соединений природных вод и, очевидно, почв.

Для оценки степени окисленности предложены еще несколько показателей. Полученные автором выражения, показывающие, как эти показатели связаны с электрохимической валентностью углерода и между собой, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Способы выражения степени окисленности органического вещества и связь их со средней электрохимической валентностью углерода.

Показатель степени окисленности. Авторы.	Формулы связи	Шкала величин
$\text{CO} = 100(\text{C} - \text{Схпк})/\text{С}$. Тюрин И.В. [16]	$\text{CO} = 25 \text{ЭВ}$; $\text{CO} = 100 - 2 \text{СВ}$	$\pm 100\%$
$\text{ЭВ} = (3d + 2f - b)/a$; $\text{RV} = 100(2.66\text{C} + 7.94\text{H} - \text{O})/398.9$. Споер, Мильнер[20]	$\text{ЭВ} = 4 - \text{СВ}/12.5$; $\text{RV} = \text{C}(4 - \text{ЭВ})/6$; $\text{RV} = \text{C} \times \text{СВ}/75$	± 4 ; 0-100%
$\text{ЭВ} = 4 - 1.5 \times \text{ХПК}/\text{С}$ Рикерт, Гюнтер[19]	$\text{ЭВ} = 4 - \text{СВ}/12.5$	± 4
$\text{CO} = 100(\text{КЭ}_{\text{гп}} - \text{КЭ}_{\text{он}})/\text{КЭ}_{\text{гп}}$ Скопинцев Б.А., Ларионов Ю.В. [15]	$\text{CO} = 25 \text{ЭВ}$; $\text{CO} = 100 - 2 \text{СВ}$	$\pm 100\%$
$\text{СВ} = 18.75 \text{ХПК}/\text{С}$ Бикбулатов Э.С.	$\text{СВ} = 12.5(4 - \text{ЭВ})$	0-100%

В таблице ЭВ - средняя электрохимическая валентность углерода, СВ, RV - степень восстановления и CO - степень окисленности органического вещества., $\text{КЭ}_{\text{гп}}$, $\text{КЭ}_{\text{он}}$ - кислородные эквиваленты глюкозы и органического вещества.

По-видимому, все полученные соотношения приводить нецелесообразно. Отметим только, что связи между всеми показателями являются функциональными и могут быть легко выведены из данных табл. 1.

Численные значения степени окисленности органического вещества принято выражать либо в процентах по отношению к степени окисленности

глюкозы, для которой эта величина условно принята равной нулю, либо в единицах валентности углерода. Крайние точки шкалы измеряемых величин приходится на двуокись углерода (+100%, или +4) и на метан (-100%, или -4). По мнению автора, наиболее окисленному состоянию углерода (в CO_2) целесообразнее приписать степень окисления равную 100% (органическое вещество полностью окислено), а наименее окисленному (в метане) - равную нулю (совсем не окислено). Тогда уравнение для вычисления степени окисленности органического вещества по бихроматной окисляемости и органическому углероду буде иметь вид:

$$\text{CO} = 12.5(8 - 1.5\text{ХПК}_1/\text{C}).$$

Можно достичь упрощения вычислений, если оценивать органическое вещество по степени его восстановленности (СВ) что, очевидно, также характеризует степень окисленности вещества. Полагая в этом случае СВ метана равной 100%, а CO_2 нулю, выведем формулу:

$$\text{СВ} = 18.75 \text{ХПК}_1/\text{C}, \quad (6)$$

которая проще и удобнее предложенных ранее. Зависимость между степенью восстановленности и другими показателями степени окисленности также имеет функциональный характер (см. табл. 1).

Все органические соединения, общую формулу которых можно представить в виде $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_p/(\text{NH}_3)_d$ (в том числе глюкоза, уксусная кислота, аланин и многие др.), будут восстановленными (окисленными) на 50%. Практические расчеты показывают, что близкую к 50% величину степени восстановления имеют фульво- и гуминовые кислоты.

Из всех предложенных способов выражения степени окисленности органического вещества наиболее точным является метод оценки CO по элементному составу, хотя этот метод не всегда применим. Проще, но менее точно степень окисленности (восстановленности) можно вычислить по ХПК и органическому углероду: при точности определения последних $\pm 10\%$ достоверно можно уловить различие электрохимической валентности (ЭВ) в 0,5 единицы, или в 6-7% (по 0-100%-ной шкале).

Кислородный эквивалент. Анализ стехиометрических уравнений (1) - (3) позволяет подойти к оценке часто применяемых в настоящее время различных кислородных эквивалентов (КЭ) и нахождению существующих связей между ними, элементным составом (ЭС) и электрохимической валентностью (ЭВ) углерода.

Обычно в практике гидробиологических и гидрохимических исследований под кислородным эквивалентом понимается количество кислорода, необходимое для окисления единицы веса сухого беззольного органического вещества, т. е. $\text{КЭ} = \text{ХПК}/\text{G}$, где G - вес вещества [9, 13, 18]. Чаще всего КЭ используют для оценки трофической ценности планктонных организмов. Од-

нако возможна и другая трактовка этого понятия. Так, согласно [13, 14], КЭ может представлять собой количество кислорода, затрачиваемое на окисление единицы веса не всего органического вещества, а только входящего в него органического углерода. Такое толкование позволяет применять кислородные эквиваленты при изучении растворенного органического вещества, т. е. в тех практически важных случаях, когда экспериментально трудно или даже невозможно установить его истинный вес.

Следует отметить, что в обоих определениях не оговаривается метод окисления, который необходимо использовать при установлении конкретных значений КЭ органического вещества. Между тем из уравнений (1) - (3) видно, что для одной и той же пробы можно получить три различных значения ХПК и, поскольку $KЭ = ХПК/G$, соответственно три разных значения КЭ. Если же конкретный метод окисления органического вещества известен, то можно с уверенностью сказать, какое из разновидностей КЭ ($KЭ_{1,3}=ХПК_{1,3}/G$) было получено в исследовании. Это обстоятельство помогает устранить существующие в настоящее время противоречия в численной оценке кислородных эквивалентов [9, 13, 18], которые не удастся объяснить только естественными вариациями состояния и природы органических веществ в различных водоемах.

Подавляющее большинство приводимых в литературе значений кислородных эквивалентов без учета нитрификации (КЭ₁) для конкретных объектов вычислено исходя из их биохимического состава. Этот подход предусматривает использование на одной из стадий расчетов данных калориметрических измерений. Так как в калориметрах органический азот окисляется до молекулярного азота, а не до аммиака, то, даже не прибегая к аналитическим выкладкам, можно сказать, что рассматриваемый метод оценки КЭ дает величину кислородного эквивалента с учетом выделения свободного азота, т. е. $KЭ_2 = ХПК_2/G$, а не КЭ₁, как обычно полагали.

В литературе различают только два вида КЭ: первый - кислородный эквивалент без учета нитрификации и второй - с ее учетом [13, 14]. Необходимость введения третьего вида КЭ естественным образом вытекает из рассмотрения стехиометрических уравнений 1-3 и приводит к более четкому пониманию происходящих при окислении органического вещества процессов.

Не останавливаясь на анализе других ошибок, часто допускаемых при установлении значений КЭ различных субстратов по данным биохимических измерений, приведем полученные автором соответствующие расчетные формулы.

Первая из этой серии формул записывается в виде:

$$\begin{aligned}(1.17Y + 2.87Ж) + 1.47Б &= КЭ_1 \times G \\(1.17Y + 2.87Ж) + 1.74Б &= КЭ_2 \times G \\(1.17Y + 2.87Ж) + 2.20Б &= КЭ_3 \times G\end{aligned}\quad (7)$$

где Y, Ж, Б — соответственно количество углеводов, жиров (липидов) и белков, мг/л.

Численные значения разновидностей КЭ, рассчитанные автором по биохимическому составу с использованием данных [18] для более чем 1400 проб (табл. 2), приводят к выводу, что существуют заметные различия как между средними значениями КЭ для различных субстратов, так и между разными видами КЭ для одного и того же субстрата, что не позволяет пользоваться каким-то одним усредненным значением КЭ для всех исследуемых объектов.

Таблица 2. Средние значения кислородных эквивалентов органического вещества, рассчитанные по биохимическому составу. КЭ₁ – с учетом образования NH₄⁺, КЭ₂ – с учетом образования N₂, КЭ₃ – с учетом образования NO₃⁻

Органическое вещество	Разновидности КЭ		
	КЭ ₁	КЭ ₂	КЭ ₃
«Косное» (в воде и донных отложениях)	1.3	1.3	1.4
Фитопланктон	1.4	1.5	1.8
Зоопланктон	1.5	1.7	2.1

Все более широкое внедрение в практику гидрохимических и гидробиологических исследований СНН-анализаторов позволяет определять полный элементный состав органического вещества, по которому легко вычислить КЭ любого вещества. Необходимые формулы можно получить из стехиометрического уравнения (1).

Ранес уже отмечалось, что коэффициент при втором члене левой части уравнения представляет собой ХПК в атомных единицах. Выражая все члены уравнения (1) в весовых единицах и поделив левую и правую части на величину навески органического вещества, после небольших алгебраических преобразований можно придти к следующему уравнению:

$$\begin{aligned}КЭ_1 &= (2.67C + 8H - 1.71 N - O)/G = \\ &= (2.67C + 8H - 1.71 N - O)/(C + H + N + O)\end{aligned}\quad (8)$$

Аналогичным образом можно получить формулы для расчета $K\text{O}_2$ и $K\text{O}_3$, однако в настоящей статье ограничимся только связями последних с $K\text{O}$, которые имеют следующий вид: $K\text{O}_2 = K\text{O} + 1.71 \text{ N/G}$; $K\text{O}_3 = K\text{O} + 4.57 \text{ N/G}$.

Вычисленные по этим формулам средние значения всех видов $K\text{O}$ согласуются с величинами, приведенными в табл. 2, и полученными ранее независимым путем значениями.

Сопоставим приведенные в табл. 2 значения $K\text{O}$ с известными из публикаций данными. Согласно [1], 1 мг кислорода бихроматной окисляемостью соответствует 0.75 мг беззольного органического вещества, что дает величину $K\text{O} = 1.33$. Это соотношение в [1] используется при исследовании озерного сестона. Из данных табл. 2 следует, что для сестона, представляющего собой смесь планктонных организмов (в основном фито) и детрита, значение кислородного эквивалента с учетом образования NH_3 должно находиться в интервале 1.3-1.4, т. е. совпадает с указанным в [1] значением $K\text{O}$.

В [18] для всех органических веществ водоемов, в том числе и для планктона, рекомендуется использовать единый кислородный эквивалент $K\text{O}_1 = 1.42$, что нельзя считать обоснованным. В [9] для зоопланктона принята величина $K\text{O}_1 = 1.65$. Калориметрический метод, использованный в [9] для получения численного значения кислородного эквивалента, позволяет утверждать, что автор [9] в действительности приводит значение $K\text{O}_2$ (соответствующее табличное значение $K\text{O}_2$ для зоопланктона равно 1,7).

В [13] путем расчета, основанного на использовании результатов калориметрических исследований Войта, для озерного планктона получено значение $K\text{O} = 1.67$, а для морского 1.49. В той же работе [13] рекомендована средняя величина кислородного эквивалента $K\text{O}$, с учетом образования NH_3 , равная 1.50 для всех видов планктона. Как и в предыдущем случае, на самом деле эта величина представляет собой кислородный эквивалент с учетом образования N_2 (для фитопланктона соответствующее табличное значение $K\text{O}_2 = 1.5$).

Таким образом, все известные литературные данные о кислородных эквивалентах при уточнении их с помощью стехиометрических уравнений окисления органического вещества природных вод оказываются правильными и применимыми для исследования ОВ. Необходимо только заметить, что каждое рекомендуемое значение $K\text{O}$ должно употребляться в соответствии с его истинным смыслом и применяться лишь по отношению к определенному субстрату. Недостаточно четкое понимание этого обстоятельства ранее приводило к разногласиям [9]. Изложенный в статье подход позволяет устранить существующие противоречия при определении численных значений $K\text{O}$.

Отметим, что количество кислорода, необходимое для окисления единицы веса углерода до стадии аммонификации, т. е. первый вид кислородного эк-

вивалента в понимании Скопинцева Б. А., характеризует собой не что иное, как степень окисленности органического вещества. Действительно, в этом случае $KЭ = ХПК_1/C$. После подстановки этого выражения в формулу (5) имеем:

$$\text{ЭВ} = 4 - 1.5 KЭ, \text{ или } KЭ = (4 - \text{ЭВ})/1.5 \quad (9)$$

Между первыми разновидностями обеих форм кислородных эквивалентов существует простая связь, выражаемая уравнением:

$$KЭ / KЭ_1 = G/C, \text{ или } KЭ / KЭ_1 = (C + H + N + O)/C \quad (10)$$

где $KЭ_1$ — количество кислорода, затрачиваемое на окисление единицы веса органического вещества до стадии аммонификации, $KЭ$ - то же органического углерода; G, C, O, H и N имеют размерность мг/л.

Подставляя (10) в (9), после небольших преобразований получим:

$$KЭ_1 = \frac{4 - \text{ЭВ}}{1.5} \frac{C}{C + H + O + N} \quad (11)$$

Эта формула отражает существующие связи между обычно используемой формой кислородных эквивалентов, степенью окисленности и элементарным составом органического вещества.

Ранее были приведены соотношения (7) между кислородными эквивалентами и биохимическим составом органического вещества. Учитывая также, что в формулу (11) в неявном виде входит ХПК, можно сказать, что подавляющее большинство перечисленных вначале общих характеристик органического вещества функционально связаны между собой.

Энергетический запас органического вещества природных вод. Рассмотренные выше общие характеристики органического вещества природных вод можно связать с его энергетическим запасом, который эквивалентен теплоте сгорания органического вещества в стандартных условиях. В классической термохимии для вычисления теплоты сгорания любого органического вещества по его элементному составу часто используют формулу Караша [5], учитывающую структурные особенности соединений, которая имеет вид:

$$Q_2 = 26.05 (4a + b - 2f) + \sum k_i \Delta_i \quad (12)$$

где a, b, f - число атомов углерода, водорода и кислорода в исходном соединении; k_i - число одинаковых заместителей; Δ_i - тепловая поправка, соответствующая данному заместителю.

Оказывается, что величину Q_2 органического вещества можно выразить через $ХПК_1$ и содержание в нем органического азота. В самом деле, из уравнения (1) следует, что $2a + (b-3d)/2 - f = ХПК_1/16$.

Простым алгебраическим преобразованием это выражение легко привести к виду $4a + b - 2f = ХПК_1/8 + 3d$.

Подставляя его в уравнение Караша (12) и учитывая, что $d=N/14$, получим

$$Q_2 = 3.26 \text{ ХПК}_1 + 5.58 \text{ N} + \sum k_i \Delta_i,$$

а пренебрегая тепловыми поправками Δ_i , запишем:

$$Q_2 = 3.3 \text{ ХПК}_1 + 5.6 \text{ N}. \quad (13)$$

Из приведенных в [3] соображений вытекает зависимость для вычисления калорийности пищи в виде:

$$Q_2 = 3.4 \text{ ХПК}_1. \quad (14)$$

Нетрудно заметить, что эта формула отличается от (13) отсутствием слагаемого, учитывающего содержание органического азота. Попробуем выяснить причину этих разногласий. При получении значения оксикалорийного коэффициента $\text{OK}=3.4$ один из авторов [3] исходит из двух величин: количества кислорода, потребляемого при сжигании единицы веса белков, жиров и углеводов в калориметрических бомбах (что в наших обозначениях соответствует величине $\text{ХПК}_2/\text{G}$), и количества калорий, выделяемых при сгорании 1г тех же компонентов в тех же калориметрических бомбах, т. е. из Q_2/G . Поделив второе отношение на первое, он получает эмпирическое значение оксикалорийного коэффициента, т. е.

$$\text{OK} = Q_2/\text{ХПК}_2 = 3.4, \text{ или } Q_2 = 3.4 \text{ ХПК}_2 \quad (15)$$

Сравнивая формулы (13) и (14), можно заметить, что при нахождении ОК вместо теоретически необходимого значения ХПК_2 авторы [3] предлагают использовать ХПК_1 . Это при определении калорийности белка среднего состава приводит к занижению результатов примерно на 15% (табл. 3).

Строго говоря, практически невозможно использовать значение оксикалорийного коэффициента, равное 3.4 для вычисления физической калорийности Q_2 , так как не существует простого метода окисления органического вещества, при котором реакция проходила бы с выделением свободного азота. Но даже в тех случаях, когда такое окисление проводится, нет необходимости в использовании уравнения (2), так как при сжигании органического вещества в калориметрических бомбах сразу определяется его калорийность (теплота сгорания), а при применении современных C, H, N -анализаторов, основанных на принципе Дюма, для вычисления Q_2 нужно использовать непосредственно формулу Караша (12).

Поскольку количество выделившейся при окислении органического вещества теплоты зависит от количества потребленного кислорода, то, очевидно, в соответствии с уравнениями (1) - (3) необходимо различать три вида энергии: 1) энергию, выделяющуюся при полной аммонификации органического вещества - Q_1 , 2) энергию, выделяющуюся при образовании молекулярного азота (называемую гидробиологами физической калорийностью) - Q_2 и 3) Q_3 - полный энергетический запас, или энергию, которая может выделиться при окислении органического вещества с образованием в качестве конечных минеральных продуктов CO_2 , H_2O и HNO_3 .

Таблица 3. Теплоты сгорания биологически важных органических соединений

Вещество	Теплота сгорания, ккал/г		
	Экспериментальные значения	Расчитанные	
		По уравнению (13)	По уравнению 15)
Белки	5.65-5.78	5.8*	5.0*
Углеводы	4.0-4.1	4.0**	4.1**
Жиры	9.30-9.46	9.3***	9.5***

*Вычислено на основании среднего состава белка (C=51%, H=8%, N=17%, O=24%).

** Принято, что ХПК₁ 1г углеводов равно 1.2.

*** Принято, что ХПК₁ 1г жиров равно 2.8.

Можно показать, что соответствующие расчетные формулы имеют вид:

$$Q_1 = 3.3 \text{ ХПК}_1$$

$$Q_2 = 3.3 \text{ ХПК}_1 + 5.6N$$

$$Q_3 = 3.3 \text{ ХПК}_1 + 15N$$

Все величины, стоящие в правых частях уравнений, относительно просто определяются экспериментально.

Еще в работе [5] строго ограничивалась связь теплоты сгорания органического вещества с его элементным составом. Зависимость этой связи от химического потребления кислорода и содержания органического азота была приведена выше. Заменяя ХПК₁ в формуле (13) эквивалентным выражением, вытекающим из формулы Рикерта и Гюнтера (5), получим:

$$Q_2 = 2.2 C (4 - ЭВ) + 5.6N.$$

Здесь уже прослеживается связь между такими общими характеристиками органического вещества, как степень его окисленности, элементный состав и энергетический запас. В то же время ХПК₁ можно выразить с помощью (7) через биохимический состав. Подставляя полученный результат в формулу (13), можно получить выражение, позволяющее вычислять теплоту сгорания органического вещества по биохимическому составу. Кроме того, используя наиболее распространенное определение кислородного эквивалента и ту же формулу (13), путем несложных алгебраических преобразований можно найти зависимость теплоты сгорания органического вещества от КЭ. Здесь, по-видимому, нецелесообразно приводить эти несколько громоздкие выражения, так как по мере необходимости они могут быть легко получены.

Выводы. Предложены уравнения для описания стехиометрического процесса окисления органического вещества природных вод. Анализ исходных уравнений позволил установить функциональные связи между всеми известными показателями степени окисленности органического вещества.

Выявлено наличие непосредственных связей между средней валентностью углерода и кислородными эквивалентами. Установлено, что существуют по крайней мере три вида КЭ (до сих пор были известны только два из них). Получены формулы для расчета различных видов КЭ по данным биохимического и элементного анализов. Выявлены принципиальные ошибки, допускаемые исследователями при численной оценке кислородных эквивалентов. Получены истинные значения КЭ.

На основе уравнений классической термохимии и стехиометрических уравнений окисления органического вещества выведены зависимости, позволяющие выразить энергетический запас органического вещества по биохроматной окисляемости и содержанию органического азота, т. е. через параметры, которые можно достаточно просто и надежно определить в экспериментах.

Показано наличие функциональных связей между элементарным и биохимическим составом, степенью окисленности, кислородными эквивалентами, а также потенциальным энергетическим запасом органического вещества.

Литература

1. Винберг Г. Г. Количественные данные по биомассе планктона озер Белоруссии. Уч. зап. Белорусского гос. ун-та. Сер. биол., 1954, № 17.
2. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
3. Винберг Г. Г., Ивлев В. С., Платова Т. П., Россолимо Л. Л. Методика определения органического вещества и опыт калорической оценки кормовых запасов водоема. Тр. лимнологической станции в Косине, 1934, № 18.
4. Драгунов С. С., Каблова Н. Г. Биохимическое исследование торфяных гуминовых кислот. Почвоведение, 1975, № 5.
5. Казанская А. С., Скоблов В. А. Расчеты химических равновесий. М., «Высшая школа», 1974.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1975.
7. Кононова М. М. Органическое вещество почв. М., «Наука», 1964.
8. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М., «Химия», 1975.
9. Методы определения продукции водных животных. Минск, «Вышэйш. школа», 1968.
10. Орлов Д. С. Элементарный состав и степень окисленности гумусовых кислот. Научные доклады высшей школы. Биологические науки, 1970, № 1.
11. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., Изд-во МГУ, 1974.
12. Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах СССР. Автореф. докт. дис. Иркутск, Иркутский гос. ун-т, 1972.

13. Скопинцев Б. А. О кислородном эквиваленте органических веществ природных вод. ДАН СССР, 1947, т. 58, № 9.
14. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр.ГОИН, 1950, вып. 17 (29).
15. Скопинцев Б. А., Ларионов Ю. В. Окисленность органического вещества некоторых озер, водохранилищ и рек. Водные ресурсы, 1979, № 1.
16. Тюрин И. В. Материалы по сравнительному изучению методов определения органического углерода в почвах. В сб.: «Проблемы советского почвоведения», № 2. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1936.
17. Duursma E. K. The dissolved organic constituents of sea water. Chemical Oceanography, vol. 1. London - N. Y., 1965.
18. Maciolec I. A. Limnological organic analysis by quantitative bichromate oxidation. Research report 60. United States department of the interior, 1962.
19. Rickert D. A., Hunter J. V. General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent. Water Res., 1971, vol. 5, N 7.
20. Spoehr H. A., Milner H. W. The chemical composition of Chlorella; effect of environmental conditions. Plant Physiology, 1949, No. 24.
21. Standard methods for examination of water and waste water. N. Y., 11-th edition, 1960.
22. Williams R. Organic oxidation equivalent analysis. I. Theory and applications. J. Amer. Chem. Soc, 1937, vol. 59, No. 2.

© Водные ресурсы. 1981. №1. С. 117-127.

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАПАСОВ ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Энергетический подход к исследованию круговорота органических веществ (ОВ), в котором приоритет заслуженно принадлежит советской науке [4, 5], получил всеобщее признание [3, 8, 9, 13-15, 18]. И теперь ни одно экологическое исследование водоема не может обходиться без оценки энергетических запасов ОВ. «Необходимость перехода к калорийному выражению количества органического вещества определяется двумя моментами. Первый из них - необходимость выражения количества органического вещества, содержащегося в кормовых ресурсах водоема, в таких единицах, которые были бы приняты в физиологии питания. Эта необходимость диктуется рыбохозяйственными запросами сегодняшнего дня. Второй момент общего порядка определяется той конечной целью, к которой стремится изучение динамики органического вещества в водоеме - дать энергетический баланс водоема ... калорийная форма выражения, являясь более универсальной и совершенной, соответствует тому, к чему стремится изучение динамики органического вещества водоема, т.е. к тому, чтобы дать энергетическое выражение баланса» [4, с.26]. В этих словах, высказанных еще в начале 30-х годов 20-го столетия, исчерпывающим образом охарактеризована ценность энергетической трактовки результатов исследований органического вещества природных вод. Возможность широкого применения этого подхода заставляет с большим вниманием относиться к описанию энергетических закономерностей и в первую очередь к методам оценки потенциальной энергии, заключенной в ОВ водоема.

Как и в физиологии питания, в современной науке, изучающей природную водную среду (лимнология, гидробиология и др.), применяют 3 метода определения калорийности (теплоты сгорания) органических веществ [4, 8].

1. Сожжение исследуемого ОВ в калориметрических бомбах - так называемая прямая калориметрия.

2. Аналитическое определение основных биохимических компонентов ОВ (белки, жиры, углеводы) с последующим пересчетом на калорийность при помощи постоянных коэффициентов, представляющих собой теплоту сгорания единицы веса белков, жиров и углеводов.

3. Определение количества кислорода, затрачиваемого на окисление ОВ с помощью бихроматного метода, и расчет теплоты сгорания с применением оксикалорийного коэффициента $OK = 3.4$.

Первые два метода, хотя и позволяют получить надежные результаты, требуют относительно большой навески материала, значительных затрат труда,

времени и довольно сложной специфической аппаратуры. В водоемах, где зачастую приходится иметь дело с чрезвычайно малыми количествами органического вещества, эти присымы не могли и не могут получить широкого распространения. Из-за своей простоты исследователи давно привлекают третий метод определения калорийности ОВ. Рассмотрим его теоретические основы.

Определять теплотворную способность (калорийность) ОВ по бихроматной окисляемости впервые предложил В.С. Ивлев [4, 5]. Основываясь на известных данных, полученных путем сжигания ОВ в калориметрических бомбах, он обнаружил, что при расходе 1 г O_2 на окисление отдельно взятых белков, жиров и углеводов выделяется приблизительно одинаковое количество тепла (табл. 1). Совпадение

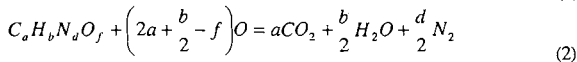
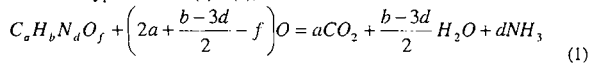
Таблица 1. Значения оксикалорийных коэффициентов основных биохимических компонентов ОВ планктона (по [4]).

Основные компоненты ОВ планктона	Количество O_2 , расходуемое при сжигании 1 г вещества, г O_2	Количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 г ОВ, ккал/г	Оксикалорийный коэффициент, ккал/г
Белки	1.748	5.778	3.306
Жиры	2.885	9.461	3.280
Углеводы	1.185	4.1825	3.529
Среднее	-	-	3.373

настолько велико, что позволяет предложить универсальный средний коэффициент, с помощью которого калорийность может быть вычислена по количеству пошедшего на окисление ОВ кислорода. Наибольшая табличная величина оксикалорийного коэффициента характерна для целлюлозы (3.53), минимальная - для стеариновой кислоты (3.28). Даже при самых различных соотношениях основных компонентов в органическом веществе ошибка определения теплоты сгорания с помощью оксикалорийного коэффициента не превышает +3%, что убедительно было показано еще в основополагающей работе В.С. Ивлева [5] на 16 видах планктонных организмов.

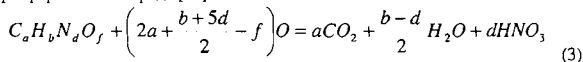
В обычной практике используют округленное значение ОК, равное 3.4. Потребность в кислороде рекомендуют определять путем сжигания ОВ бихроматом калия в сернокислой среде с применением в качестве катализатора солей серебра [8]. Однако траты кислорода на окисление органического вещества бихроматом калия и при сжигании в калориметрических бомбах не

равны друг другу, так как реакции протекают по различным путям - соответственно по уравнениям (1) и (2),



где a,b,d,f - количество атомов углерода, водорода, азота и кислорода.

Эта разница определяется образованием из органического азота минеральных продуктов, имеющих соответственно степень окисления (валентность) азота, равную 3 и 0. Для полноты описания окислительных процессов к этим стехиометрическим уравнениям необходимо присоединить еще одно, в котором учтено возможное образование из азотсодержащих органических соединений нитратов. Оно выполняется при окислении ОВ бихроматом калия в фосфорнокислой среде [22].



Как велики упомянутые различия? Конкретный вид связи между потреблением кислорода и элементным составом ОВ во всех трех случаях, очевидно, определяется следующими уравнениями:

$$\frac{ХПК_1}{16} = 2a + \frac{b-3d}{2} - f, \quad (4)$$

$$\frac{ХПК_2}{16} = 2a + \frac{b}{2} - f, \quad (5)$$

$$\frac{ХПК_3}{16} = 2a + \frac{b+5d}{2} - f, \quad (6)$$

где $ХПК_{1,2,3}$ - химическое потребление кислорода при различных способах окисления ОВ в весовых единицах - чаще всего в мг. Обычно под ХПК понимают потребление кислорода органическим веществом при воздействии на него сильных окислителей - перманганата или бихромата калия, преимущественно последнего. Мы сочли целесообразным употребить этот термин и по отношению реакций окисления ОВ, протекающих более полно по сравнению с вышеназванными. Тогда разность между бихроматной окисляемостью ($ХПК_1$) и потреблением кислорода при калориметрическом сжигании ($ХПК_2$) одного и того же количества органического вещества (после вычита-

ния уравнения 4 из уравнения 5) составит $XPK_2 - XPK_1 = 24d$ или, учитывая, что

$d = N/14$, где N - также в мг, получим:

$$XPK_2 = XPK_1 + 1.71 N \quad (7)$$

Аналогичное соотношение между XPK_3 и XPK_1 :

$$XPK_3 = XPK_1 + 4.57 N \quad (8)$$

Уравнения (1-3) качественно, а (7, 8) в явной форме отражают зависимости потребления кислорода от содержания органического азота в исследуемом веществе. Так как под калорийностью понимается количество тепла (Q_2), выделяющееся при сгорании ОВ в калориметрических бомбах, то численное значение калорийности может быть, по-видимому, получено умножением оксикалорийного коэффициента (3.4) на количество потребленного при этой реакции кислорода, т.е.

$$Q_2 = 3.4 XPK_2 \quad (9)$$

Однако определить XPK_2 экспериментально не представляется возможным, поэтому следует выразить эту величину через окисляемость, которую легко непосредственно измерить. Итак, подставляя уравнение (7) в (9), получим:

$$Q_2 = 3.4 (XPK_1 + 1.71 N) \quad (10)$$

В то же время априори нельзя быть уверенным в том, что при расходе единицы веса кислорода на окисление углеводов и аминного азота будет выделяться одно и то же количество теплоты. Решить этот вопрос можно обратившись к термодинамике химических процессов.

Для вычисления стандартной теплоты сгорания органических соединений самых различных классов, в том числе и азотсодержащих, Карац [16] предложил общий метод и формулу:

$$Q_2 = 26.05 (4a + b - p) + \sum K_i \Delta_i, \quad (11)$$

где a , b - соответственно число атомов углерода и водорода в исходном соединении, p - число частично смещенных электронов в молекуле соединения, K_i - число одинаковых заместителей в молекуле парафиновых углеводородов, Δ_i - соответствующая данному заместителю тепловая поправка.

Для сложных органических соединений с неизвестной структурой, какими несомненно являются основные составляющие ОВ природных вод, трудно или даже невозможно установить число и вид заместителей, однако имеются табулированные значения тепловых поправок [6,11]. Поскольку тепловые поправки на заместители могут быть как положительными, так и отрицательными, то, по-видимому, в первом приближении величиной, стоящей под знаком суммы, можно пренебречь. Вместе с тем частично смещать электроны в молекуле органического соединения могут только атомы сильных окислителей (например, кислород, галогены и т.п.), причем количество таких смещенных электронов соответствует обычно валентности атома окислителя

в данной молекуле. Поэтому в нашем случае $p = 2f$, и тогда формула Караша принимает вид:

$$Q_2 = 26.05 (4a + b - 2f).$$

Выражение, стоящее в скобках в правой части этого уравнения, может быть заменено равнозначным, легко получаемым из формулы (4):

$$4a + b - 2f = \text{ХПК}_1/8 + 3\text{N}/14.$$

После подстановки, небольших преобразований и округления коэффициентов получим:

$$Q_2 = 3.3 \text{ХПК}_1 + 5.6 \text{N} \quad (12)$$

что практически совпадает с выведенной выше другим способом формулой (10). Небольшие расхождения в величинах численных коэффициентов можно объяснить недостаточной строгостью проведенных выкладок, при которых использовались усредненные значения оксикалорийного коэффициента, а также частично приближенной оценкой суммарной величины тепловых поправок.

Результаты прямых вычислений показывают, что для простых азотсодержащих соединений ошибки расчета теплоты сгорания по формуле (12) обычно не превышают 5%, и только в случае единственного простейшего представителя этого класса соединений – метиламина – они составляют 8%. В то же время расчеты с применением соотношения

$$Q_2 = 3.3 \text{ХПК}_1 \quad (13)$$

которое было рекомендовано В.С. Ивлевым, могут приводить к весьма большим погрешностям (табл. 2).

Таблица 2. Теплоты сгорания простых азотсодержащих соединений. (Экспериментальные значения теплот сгорания индивидуальных соединений заимствованы из работ [6, 11]).

Соединение	Теоретическое ХПК ₁ , гО ₂ /моль	Теплота сгорания, ккал/моль		
		Эксперимент	по формуле (12)	по формуле (13)
Метиламин - CH ₃ N	48	256.1	235	163
Диметиламин C ₂ H ₇ N	96	416.7	394	326
Триметиламин - C ₃ H ₉ N	144	578.6	552	490
Мочевина - CH ₄ ON ₂	0	151.6	154	0
Пиридин - C ₅ H ₅ N	176	658.5	657	598
Анилин - C ₆ H ₇ N	224	811.7	817	762
Глицин - C ₂ H ₅ O ₂ N	48	234.5	235	163

Отсутствие в формуле (13) члена, учитывающего содержание органического азота, должно найти отражение также при оценке калорийности белка. Действительно (табл. 3), в то время как экспериментально определенные различными исследователями значения приходятся на очень узкий интервал (5.65-5.78 ккал/г), расчет по формуле (13) дает величину 5.0 ккал/г, что заметно ниже истинной калорийности белка.

Ошибки же вычислений по уравнению (12) незначительны и составляют доли процента. На необходимость учета азота при вычислении калорийности ОВ указывалось и ранее [1,17,19]. Здесь мы впервые излагаем достаточно строгое обоснование этого и даем количественную оценку возможных погрешностей.

Таблица 3. Теплоты сгорания основных биохимических компонентов природных органических соединений.

Компонент	Теплота сгорания, ккал/г		
	Экспериментальные значения	Вычислено по формуле (12)	Вычислено по формуле (13)
Белки	5.65-5.78	5.8*	5.0*
Жиры	9.30-9.46	9.3**	9.5**
Углеводы	4.0-4.1	4.0***	4.1***

*Вычислено на основании среднего состава белков (С = 51%, Н = 8%, N = 16%, О = 24%, Р + S = 1%). ** ХПК 1 г жиров принято равным 2.8. *** ХПК 1 г углеводов принято равным 1.2.

Таким образом, более правильно проводить вычисление калорийности органического вещества природных вод по формуле (12). Применение «универсального» оксикалорийного коэффициента к данным по бихроматной окисляемости ОВ без учета дополнительных факторов приводит к иным результатам.

Оказывается, вообще не существует практически приемлемого метода определения химической потребности в кислороде, который позволял бы применить $OK = 3.4$ для прямого вычисления физической калорийности (Q_2).

При химическом окислении азотсодержащих органических веществ молекулярный азот образуется только в двух случаях: 1) при сжигании в калориметрической бомбе и 2) при определении азота по методу Дюма, принцип которого используется и в современных СНН-анализаторах. В обоих случаях нет необходимости прибегать к использованию оксикалорийного коэффици-

ента: в первом случае мы сразу получаем теплоту сгорания, во втором (при полном элементном анализе) нужно непосредственно использовать формулу Караша. В органическом веществе водосмов содержание азота ниже, чем в «чистом» белке, поэтому калорийность таких соединений, вычисленная по рекомендации В.С. Ивлева, будет ближе к истинным значениям, чем для приведенных в табл. 1, 2 конкретных веществ. В растворенном ОВ содержание азота составляет 1.5-2.0% [12, 20], в сухом беззольном ОВ фитопланктона среднего состава около 7.5% азота [2]; примерно такие же величины характерны и для зоопланктона. Однако, учитывая широкую переменность состава планктонных организмов, в которых содержание белка может достигать до 70% и более, можно полагать, что ошибки расчета физической калорийности по формуле В.С. Ивлева будут находиться в пределах 0-13%; первая величина характерна для безазотистых соединений, вторая - для белка.

До сих пор мы рассматривали в какой-то мере классический подход к оценке энергетического запаса ОВ. В этом случае под энергетическим запасом всегда подразумевалась та энергия, которая может выделяться при окислении органического вещества до CO_2 , H_2O и N_2 . В природных водах протекают естественные микробные процессы окисления, которые ведут к другим азотсодержащим минеральным продуктам. На первой стадии бактериального разложения из мертвого органического материала (отмершие зоопланктон и фитопланктон, прижизненные выделения обитателей водоема, аллохтонное взвешенное и растворенное ОВ и т.п.) образуются CO_2 , H_2O и NH_3 [7,10, 21]. Последний из перечисленных продуктов разложения природного ОВ (NH_3), несмотря на его восстановленный характер и возможность дальнейшего окисления, часто сразу включается в круговорот с присутствующим ему запасом внутренней энергии. В результате этого имевшаяся в исходном и подвергавшемся распаду ОВ энергия не освобождается полностью. Рассматриваемый процесс потребления NH_3 , как и аммонификация ОВ, носит глобальный характер, что позволяет установить естественную границу для выделения той части общего запаса потенциальной энергии, которая может быть использована на первой стадии микробной деструкции, в некую отдельную ее разновидность. Подобный подход с давних пор используется в физиологии питания, где различают физиологическую и физическую калорийность, откуда эти понятия позже перешли в гидробиологию [8]. Основой для разграничения служат продукты азотного обмена у человека, животных, водных беспозвоночных, рыб и других организмов в сравнении с продуктами сжигания белка в калориметрических бомбах. Таким образом, вполне естественно перенесение этих понятий без всяких оговорок в общую экологию (в том числе и водную), включив в рассмотрение наиболее общие продукционно-деструкционные процессы. Тогда энергию, выделяющуюся на первой

стадии бактериального разложения ОВ, следует считать физиологической калорийностью. На второй стадии разложения ОВ бактериальное окисление аммиака ведет к образованию нитритов и в конечном счете нитратов - наиболее окисленной формы азота. В ощутимых размерах этот процесс во многих водоемах (в частности, в водоемах средней полосы европейской части СССР) начинается в осенний период, когда вследствие резкого понижения температуры происходит массовое отмирание водорослей, которые являются легкодоступной пищей для сапрофитной микрофлоры и в окружающую среду выделяется соответствующее количество аммиака. В подобных условиях аммиак чаще всего не может повторно вовлекаться в фотосинтез и тогда, по крайней мере с начала и до конца ледостава, для достаточно аэрированных водоемов, за исключением относительно редких случаев подледного фотосинтеза, процесс нитрификации носит постоянный характер. При нитрификации той части аммонийной формы азота, которая образовалась в результате первичной бактериальной деструкции (аммонификации) азотсодержащих органических соединений, очевидно, происходит дополнительное выделение части энергии, ранее в потенции содержащейся в ОВ. Рассматривая процесс в целом, т.е. исходя из того, что окисление органического вещества приводит до высших положительных валентностей входящих в него элементов, можно заметить, что при образовании в качестве конечных минеральных продуктов CO_2 , H_2O , HNO_3 , выделяется больше энергии, чем при аммонификации, и больше, чем при калориметрическом сжигании ОВ. Эту энергию можно и, по-видимому, нужно рассматривать как полный энергетический запас органического вещества природных вод. Ее оценка, как и оценка физиологической калорийности, по нашему мнению, более важна, чем оценка физической калорийности, поскольку характеризует естественные внутриводоемные процессы и поэтому лучше соответствует задачам, решаемым в комплексе наук о гидросфере. Подтверждение этому частично можно найти во взглядах Ю. Одума [9], который в общей экологии предлагает применять величину энергетического содержания белка, равную 5.0 ккал/г, т.е. равную значению физиологической калорийности. Аналитическое выражение для вычисления полной калорийности можно получить, учитывая дополнительный расход кислорода на окисление аммиака до нитратов и предполагая, что количество выделяющейся энергии пропорционально количеству потребленного кислорода.

Все сказанное выше приводит к необходимости различать три вида калорийности органического вещества природных вод: 1) физиологическую, т.е. энергию, выделяющуюся при окислении ОВ, когда реакция заканчивается отщеплением аминного азота в виде аммонийных ионов; 2) физическую, когда деструкция ОВ приводит к образованию молекулярного азота; 3) полную,

когда распад ОВ ведет к образованию наиболее окисленной формы азота - нитратам. Перечисленные разновидности потенциальной энергии ОВ можно вычислить, используя экспериментальные данные по бихроматной окисляемости и содержанию органического азота по следующей системе формул:

$$3.3 \text{ ХПК}_1 + 0 = Q_1$$

$$3.3 \text{ ХПК}_1 + 5.6 \text{ N} = Q_2$$

$$3.3 \text{ ХПК}_1 + 15.0 \text{ N} = Q_3$$

Результаты расчетов для некоторых природных органических субстратов (табл. 4) свидетельствуют о заметных различиях в величинах калорийности: полный энергетический запас (полная калорийность) белка среднего состава составляет 7.4 ккал/г, что на 21% выше физической (5.8) и на 32% выше его физиологической (5.0) калорийности. Несколько меньше соответствующие различия для фитопланктона и практически малозначительны для растворенного ОВ природных вод - субстрата с небольшим содержанием органического азота.

Таблица 4. Калорийность органического вещества некоторых природных субстратов среднего состава.

Субстрат	Калорийность, ккал/г			Q ₁ / Q ₂ , %	Q ₁ / Q ₃ , %
	Физиологическая (Q ₁)	Физическая (Q ₂)	Полная (Q ₃)		
Растворенное ОВ природных вод [12, 20]	4.1	4.2	4.4	98	93
Фитопланктон [2]	4.8	5.3	6.1	90	79
Белок	5.0	5.8	7.4	86	68

Таким образом, предлагаемый подход к оценке энергетических запасов ОВ природных объектов более строг по сравнению с используемым до настоящего времени и ставшим уже классическим подходом В.С. Ивлева, Г.Г. Винберга, Ю. Одума и др. Учет трех видов калорийности, по-видимому, будет иметь немаловажное значение при выявлении распределения и утилизации энергии в отдельных трофических звеньях, связанных с глобальными продукционно-деструкционными процессами в водоемах.

Объективно главную роль при этом необходимо отвести физиологической и полной калорийности, как имеющим непосредственное отношение и характеризующим наиболее мощные естественные внутриводоемные процессы - аммонификацию и нитрификацию и обратные им процессы синтеза вещества, идущие с потреблением аммиака и нитратов. Меньшее значение мы должны придавать физической калорийности, поскольку ее применение свя-

зано с процессами, происходящими с выделением или связыванием молекулярного азота (денитрификация, азотфиксация), т.е. с процессами, имеющими, по крайней мере, по современным воззрениям, меньший масштаб.

Литература

1. Бикбулатов Э.С. Оценка методов определения калорийности водных организмов и органического вещества природных вод. Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ. по антропогенному эвтрофированию природных вод. 1977, т. 2, с. 2 07-208.
2. Бикбулатов Э.С. Химический состав органического вещества фитопланктона. В кн.: Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л., 1979, с. 151-158.
3. Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. Минск, 1960. 329 с.
4. Винберг Г.Г., Ивлев В.С., Платова Т.П., Россолимо Л.Л. Методика определения органического вещества и опыт калорической оценки кормовых запасов водоема. - Тр. Лимнол. ст. в Косине, 1934, № 18, с. 25-37.
5. (Ивлев В.С.) Ivlev V.S. Eine Mikromethode zur Bestimmung des Kaloriengehalts von Nährstoffen. - Biochem. Z., 1934, N 275, S. 49-55.
6. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М., 1974. 288 с.
7. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., 1970. 440 с.
8. Методы определения продукции водных животных. Минск, 1968. 245 с.
9. Одум Ю. Основы экологии. М.1975. 740 с.
10. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. ГОИН, 1950, вып.17(29). 290 с
11. Справочник химика. М. 1971, т.1. 1070 с.
12. Фотиев А.В. О природе гумусовых веществ воды. ДАН СССР, 1968, т.179, № 2, с. 443-446.
13. Clarke G.L. Elements of ecology. N.Y., 1954. 534 p.
14. Elster H.I. Einige Gedanken zur Systematik, Terminologie und Zielsetzung der dynamische Limnologie. - Arch. Hydrobiol., 1964, suppl., vol. 20, p. 487-523.
15. Juday C. The annual energy budget of an inland lake. Ecology, 1940, vol. 21, p. 438-451.
16. Kharash M. Heats of combustion of organic compounds. J. Res. Bureau standards, 1929, vol. 2(2), p. 359-430.
17. Kersting K. A nitrogen correction for caloric values. Limnol. and Oceanogr., 1972, vol. 17, N 4, p. 643-644.
18. MacFadyen A. The meaning of productivity in biological systems. J. Animal Ecol., 1948, vol. 17, p. 75-80.

19. Maciolec J.A. Limnological organic analyses by quantitative dichromate oxidation. Research report 60, Bureau of sport Fisheries and Wildlife. Washington, 1962. 61 p.
20. Shapiro J. Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. *Limnol. and Oceanogr.*, 1957, vol. 11, N 3, p.161-179.
21. Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H. The oceans: their physics, chemistry and general biology. N.Y., 1962, 1087 p.
22. Williams R. Organic oxidation equivalent analysis. 1. Theory and applications. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, N 2, p. 288-290.

© Экологические исследования водоемов Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем. 1982. Л.: Наука. С. 271- 281.

Э. С. Бикбулатов

ОЦЕНКА МЕТОДОВ УСТАНОВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД И ПОЧВ

Проведен теоретический анализ методов установления энергетических запасов органического вещества природных вод и почв. Выявлены и устранены причины, приводящие к рассогласованности результатов. В качестве меры биомассы и энергии ОВ рекомендуется использовать содержание органического углерода. Приведены пересчетные коэффициенты для вычисления физиологической, физической и полной калорийности.

Для определения энергетического запаса (калорийности, теплоты сгорания) взвешенного и растворенного органического вещества (ОВ) природных вод, в том числе фито- и зоопланктона, а также торфяных и почвенных гумусовых кислот в зависимости от агрегатного состояния исследуемого вещества, его количества, наличия аппаратуры, требуемой чувствительности и производительности анализа используют один из следующих методов:

1. прямое калориметрирование путем сжигания исследуемого ОВ в соответствующей специальной аппаратуре,
2. расчет калорийности на основе биохимического состава ОВ,
3. расчет калорийности с помощью оксикалорийного коэффициента по данным бихроматного окисления ОВ,
4. расчет энергетического запаса по данным полного элементного состава ОВ,
5. оценка энергетического запаса ОВ по навеске сухого беззольного вещества или по содержанию органического углерода с использованием соответствующих эмпирических коэффициентов.

В последние годы выявились заметные разногласия в отношении калорийности, установленной различными методами. Так, значения калорийности инфузорий, полученные тремя независимыми методами (по биохимическому составу, бихроматной окисляемости и содержанию органического углерода), в большой степени отличались друг от друга [9]. Наиболее высокими оказались значения, рассчитанные по биохимическому составу, наименьшими - по бихроматной окисляемости.

Проведенное сравнительное исследование запаса энергии в гумусе по окисляемости и калориметрическим методом [1] также показало различия в значениях, получаемых двумя методами. Причину расхождений этих данных С. А. Алиев [1] видит в различной степени внутренней окисленности гумуса.

Экспериментальное исследование калорийности ряда аминокислот методами сжигания в калориметрической бомбе и бихроматного окисления показывает, что их оксикалорийные коэффициенты существенно разнятся между собой, варьируя в интервале 3.63-6.57, причем всегда превышают классическое значение $OK = 3.4$ [6]. Вследствие этого для водных беспозвоночных рекомендуется $OK = 3.75$ и даже 4.0. Однако, как показывает приведенная в цитируемой работе [6] таблица, и новые значения оксикалорийного коэффициента не устраняют значительных расхождений в оценке энергетического запаса аминокислот, получаемых с помощью вышеуказанных методов.

Обнаруженные несоответствия в показаниях различных методов настоятельно требуют выявления причин, приводящих к несогласованным результатам при использовании того или иного конкретного метода определения калорийности, и одновременно заставляют искать альтернативные пути оценки энергетических запасов ОВ.

Решению этих задач и посвящена настоящая работа.

Теоретические исследования методологических и методических вопросов определения энергетического запаса ОВ природных вод и почв привели нас к необходимости рассматривать три вида калорийности— физиологическую, физическую и полную. Основой для разграничения послужили продукты азотного метаболизма живых существ, осуществляющих глобальные продукционно-деструкционные процессы в биосфере (аммонификацию, нитрификацию, фотосинтез, азотфиксацию), а также продукты глубокого окисления ОВ наиболее употребительными в практике исследований природного органического вещества химическими методами [3, 4]. В соответствии с этими исследованиями, для правильного вычисления по данным бихроматной окисляемости (XPK_1) физической калорийности (Q_2), той формы калорийности, которую до настоящего времени широко используют гидробиологи и почвоведы, необходимо учитывать содержание органического азота в исследуемом веществе. Если же такого учета не проводилось, то умножение значения оксикалорийного коэффициента на экспериментально определенное значение бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) приводит к физиологической калорийности (Q_1) исследуемого объекта, которая ниже его физической калорийности. Разница этих величин пропорциональна содержанию органического азота. Оба вида калорийности можно вычислить по формулам:

$$Q_1 = 3.3 XPK_1 \quad (1)$$

$$Q_2 = 3.3 XPK_1 + 5.6N. \quad (2)$$

В большой степени исправомсрнностью прямого сравнения значений, полученных при использовании калориметрического и би-хроматного методов, объясняются сильные колебания в теоретически необходимых значениях окислаторных коэффициентов для ряда аминокислот (от 3.63 до 6.57), а также в степени их окисления (от 51 до 93 %), найденных Ю. Г. Гигиняк [6]. Проведенный нами пересчет данных этого автора по формуле (2) с учетом теоретического содержания органического азота в каждой аминокислоте показывает, что в действительности различия в степени окисления значительно меньше и в среднем для восьми аминокислот составляют 96% (табл. 1). Близость расчетной теплоты сгорания к

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения физической калорийности ряда аминокислот, ккал/г/

Аминокислота	Калорийность		ОК	СО, %	Калорийность (расчет)		СО, %
	Калориметрия	ХПК*			По (4)	По (2)	
Аспарагиновая	2,89	2,43	4,01	84,08	2,97	2,96	102
Глицин	3,10	1,73	6,04	55,81	3,07	2,74	88,3
Глутаминовая	3,65	3,11	3,97	85,20	3,77	3,57	97,8
Аланин	4,34	2,23	6,57	51,38	4,43	3,06	70,5
Аргинин	5,13	4,73	3,66	91,29	5,14	6,44	125
Тирозин	5,91	4,83	4,13	81,72	5,98	5,15	87,5
Лейцин	6,53	5,81	3,80	88,97	6,64	6,27	96,0
Фенилаланин	6,72	6,25	3,63	93,00	6,88	6,58	97,9

* Для пересчета использовали значения ХПК₁ вычисленные нами по экспериментальным данным Ю. Г. Гигиняк [6] по калорийности аминокислот, определенной бихроматным методом с помощью отношения $\text{ХПК}_1 = Q_2/3.38$. В графах 2-5 данные Ю.Г. Гигиняк.

теоретическому 100 %-ному значению, несомненно, связана со взаимным погашением положительных и отрицательных ошибок анализа. Ряд ошибок поддается объяснению. Так, в случае аргинина (аминокислоты, содержащей гуанидиновую группировку с близко расположенными атомами азота) обработка бихроматом калия в жестких условиях может приводить к окислению части азота до более глубоких степеней окисления по сравнению с NH_3 [19]. Тогда расход кислорода на окисление аргинина должен быть больше, чем в случае, если бы реакция проходила с отщеплением только аммонийного азота, и, как следствие, должна быть выше расчетная теплота сгорания по сравнению с экспериментальными данными. Прямой подсчет показывает, что если два атома азота аргинина

при окислении образуют NH_3 , а два другие - N_2 (как и в случае пиримидина и пурина), то этого вполне достаточно, чтобы химическое потребление кислорода достигло значения, достаточного для объяснения завышенных (по расчету на основе экспериментально определенной окисляемости) значений теплоты сгорания аргинина. По-видимому, может иметь место и недоокисление некоторых аминокислот, в частности аланина.

Теоретические расчеты с использованием формулы (2) приводят к значениям, близким к полученным прямым сожжением аминокислот в калориметрах (см. табл. 1), что еще раз свидетельствует в пользу достоверности проведенных нами ранее аналитических выкладок [3, 4].

Аналогичная причина - несправочность прямого сравнения величин лежит и в основе обнаруженных расхождений [1] в запасах энергии в гумусе, полученных с помощью калориметрического и бихроматного методов. Предложены, в том числе и нашими соотечественниками [1, 7], термохимические соотношения, связывающие теплоту сгорания вещества с его элементным составом. Среди них для гидробиологов и почвоведов особенный интерес представляют соотношения, позволяющие учитывать содержание органического азота. Для расчета теплоты сгорания гуминовых кислот почв С. А. Алиевым [1] рекомендуется математическая зависимость:

$$Q_2 = 90 C + 34.4 H - 50 (0.87 O - 4 N),$$

где Q_2 - теплота сгорания ГК, кал/г; С, Н, О, N - содержание углерода, водорода, кислорода, азота, %.

Чтобы иметь возможность сразу сравнивать получаемые по этому соотношению значения с обширными табличными данными, необходимо согласовать размерности. После проведения соответствующих преобразований для соединения общей формулы $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_f\text{N}_d$ получим

$$Q_2 = 108a + 34.4b - 69.8f + 280d, \quad (3)$$

где Q_2 в ккал/моль.

Рассчитанные значения теплоты сгорания ряда индивидуальных органических веществ показывают (табл. 2), что для безазотистых соединений (метан, этан и другие углеводороды) это соотношение приводит к существенно заниженным (для метана на 43 %) результатам по сравнению с экспериментальными данными, а для азотсодержащих соединений получаются сильно завышенные (для карбамида даже в 4 раза) значения. Не останавливаясь на детальном теоретическом рассмотрении причин, вызывающих подобную несогласованность результатов, заметим только, что они, по всей вероятности, обусловлены выбором устаревших значений грамматомных теплот сгорания соответствующих элементов, которые в качестве коэффициентов входят в исходное расчетное уравнение

С. А. Алиева [1]. На возможность подобного исхода указывает В. А. Киреев [8], который отмечает, что в работах прошлых лет могли быть использованы существенно различные значения теплоты атомизации углерода, азота, кислорода, серы - основных исходных параметров в термодинамике химических реакций.

В термохимии для оценки молярного количества теплоты сгорания органических соединений самых различных классов, в том числе и азотсодержащих, часто используют формулу Караша [7], которая для вещества $C_aH_bO_fN_d$ без учета его структурных особенностей имеет вид:

$$Q_2 = 26.05 (4a + b - 2f), \quad (4)$$

где Q_2 - молярное количество теплоты сгорания, ккал/моль; 26.05 ккал/(моль • электрон) - теплота разрыва связей C—C, C—H и последующего образования CO_2 и H_2O .

Таблица 2. Молярное количество теплоты сгорания ряда индивидуальных органических соединений, ккал/моль

Вещество	Экспериментальные значения	Вычислено по	
		формуле (4)	формуле (3)
Метан CH_4	212,8	208	122
Этан C_2H_6	372,8	365	237
Пропан C_3H_8	530,6	521	351
Метиламин CH_5N	256,1	235	405
Диметиламин C_2H_7N	416,7	391	520
Триметиламин C_3H_9N	578,6	547	635
Глицин $C_2H_5O_2N$	234,5	235	374
Аланин $C_3H_7O_2N$	-	391	489
Пиридин C_5H_5N	658,5	651	837
Анилин C_6H_7N	811,7	808	952
Мочевина CH_4ON_2	151,6	156	612

Несмотря на то, что расчеты по формуле Караша основаны на ряде допущений, применение ее к конкретным соединениям, даже без учета тепловых поправок на функциональные группы - заместители, приводит к результатам, вполне приемлемым при экологических исследованиях; погрешность расчетов обычно не превышает 5%, и только в случае простейших представителей азотсодержащих органических соединений (метиламина и диметиламина), которые практически не встречаются в природных водах и почвах, она несколько больше (6-8 %) (см. табл. 1, 2).

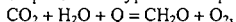
Рассмотренные выше обстоятельства обязывают пересмотреть выводы, основанные на энергетических запасах гумуса, полученных с помощью уравнения (3). Действительные значения теплоты сгорания гуминовых кислот основных типов почв Азербайджана и Таджикистана (табл. 3), рассчитанные нами по формуле (4), практически не позволяют выявить региональные изменения их энергетических свойств и ставят под знак вопроса гипотезу, согласно которой «на энергию сгорания гуминовых кислот влияет степень окультуренности почв» [1].

Таблица 3. Элементный состав и теплота сгорания гуминовых кислот почв Азербайджана и Таджикистана.

Почва	С	Н	О	N	Теплота сгорания, ккал/г	
					по (3)	по (4)
Азербайджан						
Горно-луговая	56,5	6,8	32,6	4,0	4,7	5,6
Горный чернозем	59,7	3,6	32,9	3,8	4,8	5,1
Каштановая	59,0	4,8	31,6	4,6	5,0	5,3
Сероземная	57,6	4,9	31,6	5,9	5,2	5,2
Луговая степная	53,3	5,8	35,5	5,4	4,5	5,0
Горно-лесной желтозем	53,1	4,5	39,7	2,7	4,4	4,5
Горно-лесная коричневая	54,9	3,8	35,9	5,5	4,6	4,6
Таджикистан						
Высокогорная лугово-степная	55,6	6,5	34,6	3,3	4,4	5,4
Горно-коричневая выщелоченная	58,0	4,0	34,4	3,6	4,6	4,9
Горная коричневая типичная	57,9	4,2	33,9	4,0	4,6	5,0
Темный серозем	56,9	4,6	32,9	5,6	4,7	5,1
Светлый серозем	56,6	4,5	32,6	6,3	4,9	5,0
Лугово-сероземная	55,4	5,0	34,5	5,0	4,7	5,0
Солончак промытый	52,8	6,7	36,6	4,0	4,2	5,1
Солончак незагипсованный	50,9	4,2	40,6	4,3	3,8	4,2
Солончак загипсованный	49,7	6,4	40,0	3,8	3,7	4,7

С интенсивным развитием аналитического приборостроения и разработкой высокоточных и чувствительных методов определения органического углерода внимание исследователей все больше привлекает последний из перечисленных вначале методов определения калорийности.

Основываясь на простейшем уравнении фотосинтеза



Г. Г. Винберг [5] составил таблицу соотношений между углеродом, продуцированным органическим веществом, кислородом и энергией, пользуясь которой, по известному значению одной величины можно найти эквивалентное ему значение любой другой. Хотя эта таблица не отражает ничего, кроме стехиометрических связей в приведенном балансовом уравнении фотосинтеза, тем не менее она оказалась полезной при исследовании общих продукционно-деструкционных процессов в водной экосистеме и приводится в соответствующих руководствах [11]. Поскольку в природных условиях редко проходит синтез исключительно углеводов, когда на одну молекулу ассимилированной CO_2 выделяется одна молекула O_2 , в табличные значения рекомендуется вводить поправки, позволяющие хоть как-то учесть параллельно проходящий синтез белков и липидов. Степень отклонения реальных значений от отношения $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 1$, что находится в соответствии с вышеприведенным стехиометрическим уравнением, принято характеризовать двумя эмпирическими коэффициентами - ассимиляционным (АК) и дыхательным (ДК), между которыми существует простая связь $\text{АК} \times \text{ДК} = 1$. Наиболее вероятным значением среднего ассимиляционного коэффициента принято считать 1.25, что соответствует дыхательному коэффициенту, равному 0.80.

В соответствии с таблицей Г. Г. Винберга [5], 1 мг ассимилированного углерода эквивалентен 9.36 кал энергии. Позднее группа известных исследователей различных стран (СССР, Англия, Канада, Чехословакия, Нидерланды) под председательством Г. Г. Винберга в качестве более приемлемого фактора перехода от углерода к энергии рекомендовала значение 10 ккал/г С, а от сухого беззольного органического вещества к калорийности - 5 ккал/г ОВ [10].

Ранее мы уже отмечали целесообразность рассмотрения трех видов калорийности [3, 4]. Каковы их реальные средние значения для природных субстратов? Прямой подсчет показывает, что различия в значениях калорийности могут быть существенными; для зоопланктона среднего состава физиологическая калорийность на 28 % ниже его полной калорийности (табл. 4). Сопоставим имеющиеся литературные данные по калорийности различных составляющих органического вещества природных вод [3, 13] с табличными (табл. 4). В первую очередь нужно сделать существенное в практическом отношении замечание: встречающиеся иногда в литературе значения калорийности фито- и зоопланктона, а также других природных субстратов менее 4 и даже 3 ккал/г сухого беззольного органического вещества (соответствующие примеры можно найти в обширной сводке [13]) должны настораживать исследователя. Вряд ли такие низкие значения калорийности можно отнести исключи-

тельно за счет особенностей биохимического состава исследованного материала, скорее всего были допущены серьезные аналитические ошибки.

Таблица 4. Средняя калорийность природных субстратов в расчете на сухое беззольное органическое вещество

Субстрат	Калорийность, ккал/г ОВ		
	физиологическая	физическая	полная
Растворенное ОВ	4,3	4,3	4,6
Фитопланктон	4,6	5,0	6,0
Зоопланктон	5,0	5,6	6,9

Примечание. Расчеты калорийности приведены исходя из средних табличных значений кислородных эквивалентов, приведенных в работе [3], с применением соотношения $Q1-3 = 3.3 \text{ КЭ}1-3$, что правомерно, так как кислородный эквивалент единицы массы ОВ равен соответствующему значению ХПК.

Салонен и др. [15] в качестве энергетического эквивалента углерода бентоса рекомендуют использовать значение 46 кДж (10.9 ккал/г С), или в расчете на сухое беззольное вещество 23.7 кДж (5.7 ккал/г С). Полагая в энергетическом отношении бентос равноценным зоопланктону, что, по всей вероятности, не очень далеко от истины, можно оценить табличное значение физической калорийности этих организмов; совпадение результатов (5.6 против 5.7 ккал/г ОВ) надо признать очень хорошим, тем более, что при получении табличного значения Q_2 не использовались данные этих авторов. С учетом содержания азота Салоненом и др. [15] получено значение калорийности водных беспозвоночных, равное 21.5 кДж (5.1 ккал/г ОВ), что, как видно, соответствует физиологической калорийности зоопланктона, которая, по табличным данным, должна составлять 5.0 ккал/г ОВ. Г. Г. Винберг с соавторами [10, с. 5] пишут: «Для многих продукционно-биологических целей бывают полезны ориентировочные расчеты по средней наиболее часто встречающейся величине калорийности, которая для беззольного органического вещества водных животных равна 5.6, а растений, как водорослей, так и макрофитов - 4.6 ккал/г. Если сделать вполне реальное допущение, что в среднем в беззольном весе животных 56 % С и растений - 46 % С, то в обоих случаях 1 г С эквивалентен 10 ккал. При ориентировочных расчетах удобно принять, что калорийность тела - 5 ккал/г сухого вещества...». Первые два

значения (5.6 и 4.6 ккал/г) близки к нашим данным по физической калорийности соответствующих субстратов (см. табл. 4), хотя для фитопланктона приводимое ими значение ниже. Последнюю рекомендацию Г. Г. Винберга и др. [10] (5 ккал/г) также можно принять, если отнести ее к физиологической калорийности, хотя сами авторы не делают различия между отдельными видами энергии.

Так как энергетическое содержание биомассы планктонных организмов в значительной мере меняется от вида к виду [13], а внутри вида от сезона к сезону [14, 17, 18, 20], использование единого энергетического эквивалента для перевода массы сухого беззольного органического вещества в калории, очевидно, в ряде случаев не может дать достаточно надежных результатов. Более приемлемым полагают использование соотношения между органическим углеродом и калорийностью, так как энергетический эквивалент углерода является, по-видимому, существенно более стабильной величиной по сравнению с энергетическим эквивалентом сухого беззольного органического вещества. Детальные исследования по выявлению корреляционной связи между энергией и органическим углеродом в телах 19 видов пресноводных беспозвоночных [15] в целом подтвердили реальность допущений большой международной группы исследователей [10] и справедливость рекомендованной ими соответствующей связи: 1 мг углерода эквивалентен примерно 9.9-10 кал энергии. Однако ими же показано, что для бентоса это значение несколько занижено; при вычислении физической калорийности подобных организмов она должна составлять около 11 ккал/г. Отмечается существование статистически значимой положительной корреляции между отношением энергии к углероду и процентным содержанием углерода в исследованном материале [15], которую авторы цитируемой работы объясняют различиями в биохимическом составе, в частности различным содержанием липидов в проанализированных беспозвоночных. Это обстоятельство приводит к необходимости учета дополнительных факторов при расчете калорийности по содержанию органического углерода.

Термохимические уравнения позволяют подойти к объяснению экспериментально обнаруженного факта существования связи между содержанием органического углерода и отношением энергии к углероду в пресноводных беспозвоночных разных таксономических групп с более строгих позиций, чем это проделано Салоненом и др. [15]. В соответствии с формулой Караша теплота сгорания ОВ (без учета тепловых поправок на заместители) зависит от трех переменных - содержания углерода, водорода и кислорода, а не только от содержания углерода, как это необходимо было предположить, чтобы иметь возможность вычислять калорий-

ность по углероду. Рассматривая вещества с одинаковым процентным содержанием органического углерода, можно заметить, что чем больше водорода входит в их состав, тем большим запасом энергии они обладают, и рассматриваемое отношение будет все больше отклоняться в сторону положительных значений. Зависимость энергетического запаса от соотношения водорода и кислорода наиболее сильно проявляется для индивидуальных органических соединений (сравните углеводороды и многоосновные карбоновые кислоты). В составе гидробиологических объектов из главных биохимических компонентов повышенным содержанием водорода обладают липиды: их относительное количество и должно быть ответственным за наблюдаемые корреляционные связи и отклонения от прямой функциональной связи между энергией и органическим углеродом.

Проведенные нами на основе литературных данных по элементному составу [12] ориентировочные расчеты показали, что значение карбокалорийного коэффициента (энергетического эквивалента единицы массы углерода) для растворенного органического вещества близко к 9 ккал/г С. Этот результат в совокупности с приведенными выше данными прямо указывает на желательность использования отдельных значений энергетических эквивалентов для каждого субстрата. Соображения Камингса и Вьючека [13], проанализировавших чрезвычайно обширный материал, непосредственно свидетельствуют о том же. Поэтому к рекомендациям использовать какой-бы то ни было единый универсальный пересчетный коэффициент следует относиться с осторожностью, во всяком случае, необходимо четко представлять границы его применимости и допускаемых ошибок.

Учитывая относительную доступность современных аналитических методов определения малых количеств органического углерода, что, несомненно, играет важную роль в исследовании продукционно-деструкционных процессов, и возможность приближенного вычисления по получаемым данным значений калорийности, целесообразно привести значения карбокалорийных коэффициентов, использование которых при расчетах будет приводить к меньшим погрешностям, чем применение любого универсального коэффициента (табл. 5). Табличные значения энергетических эквивалентов единицы массы углерода получены путем деления значений калорийности, приведенных в табл. 4, на относительное содержание углерода (С) в субстрате. Для растворенного ОВ природных вод С = 45%; Для фитопланктона среднего состава С = 50% [2] и только для зоопланктона принято С = 53 % - значение, промежуточное

между рекомендованным Г. Г. Винбергом и др. [10] и экспериментально найденным Салоненом и др. [15].

Таблица 5. Энергетические эквиваленты единицы массы углерода (карбокалорийные коэффициенты) различных составляющих органического вещества природных вод, ккал/г С.

Субстрат	Коэффициенты для вычисления калорийности		
	физиологической	физической	полной
Растворенное ОВ	8,5	8,7	9,0
Фитопланктон	9,2	10,0	12,0
Зоопланктон	9,4	10,6	13,0

Сравнение соответствующих эквивалентов в расчете на органическое вещество (см. табл. 4) и на углерод (см. табл. 5) подтверждает высказанную ранее мысль, что карбокалорийный коэффициент (КК) разного рода субстратов более постоянная величина, чем энергетический эквивалент сухого беззольного вещества, и что только для ориентировочных расчетов физической калорийности может быть использовано значение КК = 10 ккал/г С.

Благодаря возможности экспериментального определения органического углерода из проб существенно меньшего размера по сравнению с необходимыми для прямой калориметрии, хотя и здесь в последние годы достигнуты немалые успехи [16], использование углерода в качестве меры биомассы и энергии будет иметь существенные преимущества в изучении энергетики небольших особей и приведенные в табл. 5 значения карбокалорийных коэффициентов найдут применение при экологических исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев С. А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку, 1978.
2. Бикбулатов Э. С. Химический состав органического вещества фитопланктона //Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л., 1979.
3. Бикбулатов Э. С. Функциональные связи между общими характеристиками органического вещества природных вод//Водные ресурсы.1981. № 1.
4. Бикбулатов Э. С. Оценка энергетических запасов органического вещества природных вод//Экологическое исследование водоемов Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем. Л., 1982.

5. Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. Минск, 1960.
6. Гигиняк Ю. А. Калорийность водных беспозвоночных//Общие основы изучения водных экосистем. Л., 1979.
7. Казанская А. С., Скобло В. А. Расчеты химических равновесий. М., 1974.
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., 1975.
9. Копылов А. И. О химическом составе и калорийности инфузорий //Океанология, 1979. Т. 19, вып. 5.
10. Обозначения, единицы измерения и эквиваленты, встречаемые при изучении продуктивности пресных вод. Л., 1972.
11. Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л., 1974.
12. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) //Тр. Гос. океаногр. ин-та. 1950. Вып. 17(29).
13. Cummings K. W., Wuycheck J. C. Caloric equivalents for investigations in ecological energetics//Mitt. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. 1971.
14. Platt T., Irwin B. Caloric content of phytoplankton//Limnol., Oceanogr. 1973. Vol. 18, N 5.
15. Salonen K., Sarvala J., Hakala I., Vilyanen M. L. The relation of energy and organic carbon in aquatic invertebrates //Limnol., Oceanogr. 1976. Vol. 21, N 5.
16. Scott J. M., Marlow J. A. A microcalorimeter with a range of 0.1 - 1.0 calories //Limnol. Oceanogr. 1982. Vol. 27, N 4.
17. Shindler D. W., Clark A. S., Gray I. R. Seasonal calorific values of freshwater zooplankton as determined with a Philipson bomb calorimeter modified for small samples//J. Fish. Res. Board. Canada. 1971. Vol. 28.
18. Snow N. B. The effect of season and animal size on the caloric content of *Daphnia pulex* Forbes//Limnol., Oceanogr. 1972. Vol. 17, N 6.
19. Wagner R. Eine Modification der Kaliumdichromat methode zur Bestimmung des totalen Sauerstoffbedarfs organischer Stoffe//Vom Wasscr. 1973. Bd 41.
20. Wissing T. E., Hasler A. D. Intraseasonal change in caloric content of some freshwater invertebrates//Ecology. 1971. Vol. 52.

© Органическое вещество донных отложений Волжских водохранилищ. Труды ИБВВ РАН им. И.Д. Папанина. 1993. С-Пб. Гидрометеониздат. С. 114-125.

Е. М. БИКБУЛАТОВА, Э.С. БИКБУЛАТОВ
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ВОДОХРАНИЛИЩАХ СРЕДНЕЙ И
НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Одним из основных факторов, обуславливающих качество воды в водоемах, является содержание органического вещества (ОВ). Его количество в значительной мере определяет условия существования гидробионтов и, как следствие, общую биологическую продуктивность природных вод. Для оценки содержания органического вещества в воде Волги и ее водохранилищ наибольшее число данных имеется по цветности, меньше их по перманганатной окисляемости, еще меньше по химическому потреблению кислорода (ХПК-бихроматная окисляемость) и совсем немногочисленны данные по наиболее объективному исходному параметру - содержанию органического углерода [6].

Анализ растворенного и взвешенного ОВ воды водохранилищ Волжского каскада в различные гидрологические фазы одновременно по многим параметрам, в том числе и по содержанию органического углерода, проведенный в настоящей работе, позволяет, опираясь на опубликованные теоретические исследования [3], полнее характеризовать весь сложный комплекс природных органических соединений и тем самым получить объективное представление об их количестве и, в определенной степени, качестве.

Материал и методика

В различные сезоны - весной (14 V-30 V), летом (10-29 VII) и осенью (17 IX-6X) 1979 г. проведены экспедиционные гидрохимические обследования водохранилищ Средней и Нижней Волги, а также ее речных участков. Пробы воды отбирались с глубины 1 м по трассе судового фарватера. Анализы преимущественно выполнены на борту судна в день отбора проб, что исключает возможность влияния на результаты определений биохимических факторов, в частности бактериального разложения ОВ в процессе хранения проб. Только количество взвеси и содержание органического углерода в ней определены спустя 2-3 недели в стационарной гидрохимической лаборатории. Предварительное высушивание отфильтрованного материала и в этом случае предотвращало интенсивное развитие водной микрофлоры и таким образом гарантировало сохранность проб в течение указанного отрезка времени.

В отобранных пробах проведены определения цветности, химического и биохимического потребления кислорода [1], органического углерода в воде [2] и взвеси [8], углеводов [4], количества взвеси, прозрачности, pH и щелочности.

Полученный материал по органическим компонентам позволил получить представление о соотношении между количеством легко утилизируемой микроорганизмами и таким образом быстро вовлекаемой в биотический круговорот (лабильной) фракции валового ОВ и стабильной его компонентой. Относительный вклад лабильной фракции (ЛФ) в общее содержание органического вещества характеризовали отношением БПК: ХПК.

Для расчета степени восстановленности (окисленности) органического вещества предложено много методов. Проведенный нами ранее детальный теоретический анализ показал, что все предложенные формулы для вычисления степени окисленности функционально связаны между собой [3]. В связи с этим для выявления общих закономерностей не имеет принципиального значения способ вычисления степени окисления ОВ. В таком случае предпочтение должно отдаваться более простому методу. Оказалось, что самое простое уравнение, позволяющее вычислять и характеризовать ОВ по степени восстановленности (окисленности), имеет вид

$$СВ = 18.75ХПК/С$$

где СВ - степень восстановленности ОВ, характеристика, противоположная по смыслу степени окисленности и численно равная 100% для метана - наиболее восстановленного органического вещества и 0% для CO₂; ХПК - бихроматная окисляемость, мгО/л; С - содержание органического углерода, мг/л. Одновременно с этим мы будем характеризовать степень окисленности ОВ и по электрохимической валентности углерода (ЭВ) в нем, как это было предложено немецкими исследователями Рикер-том и Гюнтером [12] и теоретически обосновано нами. В этом случае применима формула

$$ЭВ = 4 - 1.5ХПК/С.$$

Из четырех основных методов определения калорийности ОВ, применяемых при изучении природной водной среды, мы выбрали метод, основанный на расчете теплоты сгорания ОВ по бихроматной окисляемости [5]. Для вычисления значения физической калорийности (Q), как показали теоретические исследования [3], необходимо использовать формулу

$$Q = 3.3 ХПК + 5.5N,$$

где N - содержание азота в исследуемом органическом веществе. В отсутствие экспериментальных данных по органическому азоту, строго говоря, можно вычислить только один из видов калорийности, а именно физиологическую калорийность, под которой подразумевается количество теплоты, выделяющееся при реакции окисления органического ве-

щества до H_2O , CO_2 и NH_3 , тогда как при определении физической калорийности в качестве конечных продуктов окисления образуются H_2O , CO_2 и N_2 . Формула для вычисления физиологической калорийности имеет вид

$$Q_1 = 3.3 \text{ ХПК}$$

Это же соотношение может быть использовано для оценки физической калорийности при условии, что анализируются органические вещества с небольшим содержанием азота. Для растворенного ОВ природных вод ошибка, вызванная использованием менее точного уравнения, не должна превышать аналитических ошибок определения ХПК. Последним уравнением мы и будем пользоваться в дальнейшем.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Качество воды в речной части Горьковского водохранилища, где незначительна боковая проточность, определяется водами, поступающими из вышележащего Рыбинского водохранилища. В озерной части сказывается влияние притоков: в половодье их сток составляет около 70% общей приточности [11]. В мае величины рН и щелочности были равны 7.9 и 1.60 мг-экв/л в речной и 6.8 и 0.51-0.76 мг-экв/л в озерной частях. Температура поверхностного слоя воды водохранилища лежала в пределах 11.3-13.5°, величина цветности - 40-75° (табл. 1).

Содержание органического вещества в водохранилище составляло 7.4-10.8 мгС/л. Максимальное значение определено в пробе воды, отобранной ниже г. Ярославля. Расход кислорода на полное химическое окисление ОВ равен 21.2-28.4 мг/л. Судя по величинам БПК5 и процентному содержанию лабильных веществ (ЛФ), последние преобладали в речной части водохранилища. Их относительное количество в целом по водоему не превышало 12%, остальная часть органических веществ (88%) представлена трудноразлагаемыми соединениями. 13-15% от общего органического углерода составлял углерод углеводов, абсолютное количество последних было равно 2.5-3.4 мг/л.

К июлю значение рН и щелочности по всей длине водохранилища выравнялись и составили соответственно 7.7-7.9 и 1.58-1.68 мг-экв/л. Значения цветности варьировали в более узких границах, чем весной: 45-55°. Содержание органического углерода существенно не изменилось и находилось в пределах 8.8-11.2 мг/л с незначительной тенденцией к уменьшению по мере приближения к плотине (табл. 2).

В воде речной части Горьковского водохранилища летом присутствовало больше взвешенных веществ, чем в его озерной части: 7.6-9.8 и 2.4 мг/л соответственно (прозрачность 90 и 130 см по диску Секки).

Таблица 1. Показатели органического вещества в водохранилищах Средней и Нижней Волги (14.V – 1.VI 1979 г.)*

Станция	Т, °С	рН	Щ, мг-экв/л	Цв., град.	Горьковское водохранилище					ЛФ, %	УВ, мг/л	Сув/Сов, %	ЭВ, %	СВ, %	Q, кал/л
					ХПК, мгО/л	БПК, мгО/л	Сорг. мг/л	Сорг. мг/л	Сорг. мг/л						
Горьковское водохранилище															
Нижне Рыбинска, 3 км	11	7.9	1.72	40	21.2	2.5	7.4	12	2.5	14	-0.3	54	72		
Нижне Ярославля, 3 км	11.5	7.8	1.60	60	28.4	2.2	10.8	8	3.4	9	0	49	97		
Нижне Кинешмы, 3 км	13.5	6.8	0.76	60	25.2	1.6	9.3	6	3.1	13	-0.1	51	86		
Юрьевец, напротив	12.0	6.9	0.76	60	23.4	1.6	8.0	7	3.1	15	-0.4	55	77		
Выше Пучежа, 3 км	11.5	6.8	0.51	75	27.0	1.5	8.8	6	-	-	-0.6	56	92		
Нижне Балахны, 3 км	11.5	7.1	0.96	60	21.1	1.6	7.8	8	2.9	15	-0.1	51	72		
Куйбышевское водохранилище															
Нижне Чебоксар, 5 км	13.0	7.5	1.34	50	25.3	2.0	8.7	8	3.5	19	-0.4	54	86		
Нижне Волжска, 3 км	13.8	7.3	1.12	55	27.5	1.0	9.4	4	3.5	15	-0.4	55	91		
Ундоры, напротив	13.0	7.6	1.38	45	20.1	0.8	8.9	4	3.2	15	+0.6	43	68		
Черемшанский залива	12.5	7.6	1.57	25	16.1	0.9	5.7	6	2.0	13	-0.2	53	55		
Выше Куйбышевской плотины	11.0	7.7	1.69	25	17.6	1.1	4.8	5	2.0	17	-0.5	69	58		
Саратовское водохранилище															
Нижне Куйбышева, 4км	11	7.7	1.54	40	22.9	0.9	7.5	4	1.8	11	-0.5	57	78		
Хвалынский	10.8	7.8	1.56	30	17.7	1.0	7.1	6	0.5	3	+0.3	47	60		
Волгоградское водохранилище															
Нижне Саратова, 3 км	11.2	7.8	1.68	25	16.2	1.1	-	7	3.0	-	-	-	55		
Нижне Камышина 4 км	11.2	7.8	1.77	25	15.7	2.2	6.2	14	2.0	13	+0.2	47	53		
Выше Волгоградской плотины	11.8	7.8	2.00	25	15.2	0.8	6.0	5	0.6	5	+0.2	42	52		
Светлый Яр	11.2	7.8	1.87	-	15.1	1.3	-	9	2.5	-	-	-	51		
Енотавска	-	7.9	2.14	25	17.3	2.6	6.0	15	-	-	-0.3	54	59		
Нижне Астрахани, 3км	16.5	7.9	2.20	25	19.6	2.0	6.8	10	1.9	12	-0.3	54	67		

Таблица 2. Показатели органического вещества в водохранилищах Средней и Нижней Волги. (10.VII – 29.VIII 1979 г.)*

Станция	Т, °С	рН	Пр, см	Щ, мг-экв/л	Цв, град	ХПК, мгОД/л	БПК, мгОД/л	Сов, %	ДФ, %	УВ, мг/л	СуВ, мг/л	ВВ, мг/л	Сав, мг/л	Сов/Сав	Свв/ВВ	ЭВ, %	СВ, %	Q, кал/л
Ниже Рыбинска, 3 км	18.2	7.7	80	1.57	55	-	0.8	11.2	-	-	-	9.2	1.1	11	10	-	-	-
Ниже Ярославля, 3 км	19.3	7.7	90	1.58	50	-	0.8	10.5	-	3.5	1.3	9.8	1.1	11	10	-	-	-
Ниже Кинешмы, 3 км	20.0	7.7	80	-	55	-	1.2	-	-	3.4	-	7.6	0.9	12	-	-	-	-
Выше Пучежа, 3 км	19.1	7.9	130	1.68	45	-	-	8.8	-	1.5	7	2.4	0.8	33	9	-	-	-
Ниже Балахны, 3 км	18.2	7.8	90	1.21	50	-	1.2	8.5	-	1.8	8	5.8	0.9	15	11	-	-	-
Куйбышевское водохранилище																		
Ниже Чебоксар, 5 км	21.2	8.2	90	1.95	40	20.7	1.1	7.7	5	2.6	15	15.4	1.9	12	25	-0.2	-	-
Ниже Казани, 5 км	21.0	7.9	70	1.90	40	18.1	0.8	7.5	4	1.8	9	12.8	1.0	8	13	+0.4	56	70
Ундоры, напротив	20.2	8.0	150	1.57	45	20.5	1.8	6.5	9	1.8	11	3.4	-	-	-	-0.7	60	70
Черемшанский залив	21.2	8.9	80	1.39	45	26.3	3.0	8.2	11	3.4	17	6.8	2.2	32	27	-0.8	60	89
Выше Куйбышевской плотины, 7км	20.0	8.7	100	1.39	45	-	4.0	7.3	-	3.2	19	6.0	1.9	32	26	-	-	-
Саратовское водохранилище																		
Ниже Куйбышева, 4 км	18.2	7.8	150	1.40	50	23.4	0.7	7.4	3	1.7	11	2.0	0.3	-	5	-0.7	59	80
Хвальское, напротив	19.8	7.9	100	1.49	40	20.9	1.0	6.8	5	2.2	16	4.4	0.5	11	9	-0.6	58	71
Балаково, плотина	21.2	9.1	110	1.50	40	21.1	1.6	7.3	8	2.7	15	6.8	0.5	8	7	-0.3	54	72
Волгоградское водохранилище																		
Ниже Саратова, 3 км	23.0	8.4	100	1.56	40	22.3	2.5	8.2	11	2.5	12	7.0	1.1	16	13	-0.1	51	76
Ниже Камышина, 4 км	21.8	8.3	165	1.67	30	17.8	1.5	6.7	8	1.6	9	5.6	1.1	20	17	0	51	61
Выше Волгоградской плотины, 7км	22.0	8.4	170	1.73	25	17.2	0.9	-	5	1.3	-	-	0.6	-	-	-	-	-
Светлый Яр	21.6	8.3	185	1.74	25	17.1	1.3	-	8	1.5	8	9.0	0.4	4	-	-0.5	-	58

Енотаевка	22.0	8.1	70	1.74	25	16.2	0.7	5.8	4	1.5	10	24.4	0.9	4	16	-0.2	55	53
Ниже Астрахани, 3 км	23.4	8.3	80	1.75	25	15.9	0.9	5.2	6	-	-	22.8	1.0	4	19	-0.3	54	51

* Во всех таблицах: Щ- щелочность, Пр – прозрачность по диску Сехи, Цв –цветность, Сов – Сорг. общ., ЛФ – лабильная фракция ОВ, УВ – углеводы, ВВ - количество взвеси, Сов – углерод органический во взвеси

Таблица 3. Показатели органического вещества в водохранилищах Средней и Нижней Волги (17. IX – 6.X. 1979 г.*).

Станция	Т, °С	рН	Щ, мг -экв/л	Пр, см	Цв, град	ХПК, мгОл	БПК, мгОл	Сов, %	ЛФ, %	УВ, мг/л	СуВ, мг/л	ВВ, мг/л	Свв, мг/л	Свв /Сов	Свв /ВВ	ЭВ, %	СВ, ккал/л	
																		Град
Горьковское водохранилище																		
Нижне Рыбинска, 3 км	18.2	7.7	1.57	80	55	-	0.8	11.2	-	-	-	9.2	1.1	11	10	-	-	-
Нижне Ярославля, 3 км	11.8	7.9	1.47	80	50	-	1.3	9.5	-	3.0	13	14.5	1.6	17	11	-	-	-
Нижне Кинешмы, 3 км	12.8	7.8	1.54	-	50	26.5	1.1	10.0	4	2.5	11	13.0	1.1	11	9	0	50	90
Выше Пучежа, 3 км	12.8	8.0	1.60	135	50	25.8	1.0	9.6	5	2.1	8	3.0	1.1	11	36	0	50	88
Нижне Балахны, 3 км	12.8	8.0	1.62	-	45	23.8	1.2	8.2	5	2.0	10	3.0	-	-	-	-	-	-
Куйбышевское водохранилище																		
Нижне Чебоксар, 5 км	12.4	7.9	2.19	80	40	24.4	2.1	8.5	9	2.3	11	22.5	1.3	15	6	-	-	-
Нижне Казани, 5 км	-	8.2	2.31	40	27.9	2.8	8.6	10	2.8	13	13.0	1.1	13	9	-	-	-	-
Ундоры, напротив Черемшанский залива	14.0	8.2	2.00	60	35	22.1	0.9	7.9	5	1.8	9	12.5	0.4	5	3	-	-	-
Выше Куйбышевской плотины	15.0	8.0	1.94	150	28	19.5	0.5	7.4	3	1.3	7	3.0	0.3	4	11	0	49	66
Выше Куйбышевской плотины	15.6	8.2	1.90	120	35	19.4	0.5	7.2	3	1.6	8	1.0	0.6	8	50	0	51	66
Саратовское водохранилище																		
Нижне Куйбышева, 4 км	15.8	8.2	1.69	150	35	19.1	0.5	7.2	3	1.3	7	-	0.7	-	-	-	-	-
Хвалынский, напротив Балаково, плотина	-	-	-	-	35	18.0	0.5	6.8	3	1.3	8	-	-	-	-	-	-	-
Нижне Саратов, 3 км	15.2	8.1	1.69	150	40	20.2	0.6	7.3	3	2.6	-	1.5	0.6	8	40	-	-	-
Нижне Камышина, 4 км	15.6	8.2	1.70	150	40	19.7	0.7	8.0	4	1.4	8	-	0.4	5	-	-	-	-
Выше Волгоградской плотины	16.2	8.1	1.68	200	40	19.1	0.7	7.4	4	1.5	8	-	0.3	4	-	-	-	-
Выше Волгоградской плотины	16.2	8.1	1.58	200	40	19.1	0.7	7.4	4	1.5	8	-	0.3	4	-	-	-	-

Из них 0.8-1.1 мг/л или 11-13% приходилось на долю органического углерода, т. е. основная масса взвеси представлена минеральными частицами. Взвешенный органический углерод составлял незначительную долю и от валового органического углерода - 9-10%.

Осенью по всей длине водохранилища по всем показателям ОВ водная масса была практически однородной (табл. 3).

Органический комплекс воды Горьковского водохранилища по степени восстановленности (окисленности) был близок к глюкозе. Соответствующие характеристики в течение весны-осени равны: СВ = 47-54%, ЭВ = -0.3 +0.3. Энергетический запас ОВ составлял 72-102 кал/л.

В Куйбышевском водохранилище по фарватеру отобраны пробы воды на станциях, расположенных в трех его районах [7] - верхнем (Чебоксары, ниже Волжска, ниже Казани), среднем (Ундоры) и нижнем (Черемшанский залив, выше Куйбышевской плотины). Весной температура поверхностного слоя воды в первых двух районах была равна 13-13.8°, в третьем - 11°; щелочность - 1.12-1.39 мг-экв/л и 1.57-1.69 мг-экв/л соответственно. Величины показателей органического вещества в воде верхнего района были на уровне аналогичных показателей органического вещества в воде Горьковского водохранилища. Однако в районе Куйбышевской плотины соответствующие их значения были существенно ниже. Относительная убыль цветности составляла 50%, С орг. - 45%, ХПК - 30%, БПК₅ - 45%. Факт значительного уменьшения содержания органического вещества в нижней части Куйбышевского водохранилища отмечался и раньше [10]. Он обусловлен как разбавлением волжской воды водами притоков Куйбышевского водохранилища, так и выцветанием окрашенных гумусовых соединений, их агрегацией и выпадением в осадок. Особенно хорошо это заметно весной и осенью. В целом по водохранилищу содержание органического углерода весной находилось в пределах 9.4- 4.8 мг/л, ХПК -27.5-16.1 мг/Ол, БПК₅ = 2.0-0.8 мг/Ол (табл. 1).

Летом отмечены практически одинаковые значения цветности {40—45°) и содержания органического углерода (7.3-8.2 мг/л) по акватории водохранилища (табл. 2). Щелочность постепенно уменьшалась с 1.95 до 1.39 мг-экв/л; одновременно возросли величины рН с 7.9 до 8.9. Воды верхней части водохранилища содержат наибольшее количество взвесей (12.0-15.4 мг/л); они в основном представлены минеральными частицами. Органическая часть взвесей (по углероду) составляла всего 8—12%. По мере продвижения к плотине вследствие уменьшения скорости течения количество взвеси в воде уменьшилось в 2 раза при одновременном уве-

личении в них до 32% доли органической составляющей. Изменилось в воде и содержание биохимически нестойких веществ. В приплотинном участке БПК₅ = 3.0-4.0 мгО/л, лабильная фракция составляла 11%, что в 2-2.5 раза выше, чем в верховьях водохранилища. Здесь отмечено мощное развитие фитопланктона, в результате жизнедеятельности которого в воду поступают лабильные органические соединения. Источником последних являются и отмершие организмы, и промежуточные продукты их разложения.

По степени окисленности органическое вещество Куйбышевского водохранилища, как и Горьковского, было близко к глюкозе. Несколько более восстановленные соединения присутствовали летом в воде на ст. Ундоры и Черемшанский залив и осенью ниже Казани. Энергетический запас органического вещества водоема равен 55-95 кал/л. Как и в Горьковском в Куйбышевском водохранилище основная масса органических веществ представлена трудноразагаемыми соединениями.

Саратовское и Волгоградское водохранилища имеют незначительную боковую приточность, которая не может оказывать существенного влияния на их гидрохимический режим. Состав воды в них определяется в основном составом воды, поступающей из вышележащего водохранилища. Эта же водная масса заполняла осенью и незарегулированный участок Волги от Волгоградской плотины до Астрахани (табл. 1-3).

Рассматривая водный путь от Рыбинского водохранилища до Астрахани в целом, необходимо отметить заметный скачок в значениях показателей органического вещества в районе Черемшанского залива Куйбышевского водохранилища, что несомненно связано с полным перемешиванием вод собственно Волги с водами крупнейшего ее притока - р. Камы, которые имеют другой состав. Наличие такого скачка позволяет рассматривать воды каскада водохранилищ по отдельным двум участкам обособленно. На обоих участках величины Сорг, ХПК и цветности колеблются в некоторых узких пределах, имея некоторую тенденцию к уменьшению; только на их границе наступает резкое изменение. Первый участок включает Горьковское водохранилище, далее небольшой речной, участок Волги (современное Чебоксарское водохранилище) и часть Куйбышевского водохранилища до Черемшанского залива, второй - остальные водохранилища Волжского каскада и Волгу ниже Волгоградской плотины вплоть до Астрахани. Средние величины показателей ОВ для этих двух районов соответственно равны: весной ХПК - 24.4 и 17.7 мгО/л; Сорг - 8.3 и 5.8 мг/л, цветность - 56 и 27°; осенью - ХПК - 25.8 и 19.7 мгО/л, Сорг - 9.3 и 7.3 мг/л, цветность - 46° и 36°. Осенью указанные

выше ингредиенты в воде второго выделенного нами участка изменялись в столь малых границах, что их значения можно считать практически постоянными. По-видимому, вследствие ничтожной боковой приточности Саратовского и Волгоградского водохранилищ водная масса, сформировавшаяся в нижней части Куйбышевского водохранилища, проходит через них, практически не трансформируясь. Летом четкой границы между этими двумя районами не было, величины показателей органического вещества непрерывно уменьшаются вниз по каскаду водохранилищ.

Количество общих углеводов весной в воде водоемов 1-го участка изменялось в пределах 3.5-2.6 мг/л, 2-го - 2.5-0.5 мг/л. Углерод углеводов по всей длине исследованной трассы составлял от 13 до 19% от общего органического углерода. Летом определенной закономерности в распределении общего содержания углеводов в воде исследованных водоемов не было. Относительное их содержание находилось в пределах 7-20%. При переходе к осени снова четко выделяются те же участки с различным абсолютным и относительным содержанием углеводов: 1-й участок - 2-3 мг/л и 8-14%, 2-й - 1.3-1.8 мг/л и 7-9% соответственно.

Расход кислорода на биохимическое разложение ОВ за 5 сут на всем исследованном пути Волги составлял в мае от 0.8 до 2,6 мг/л, июле — от 0.8 до 4.0 мгО/л и в сентябре от 0.5 до 2.8 мгО/л. Однако необходимо отметить, что значение 4.0 мгО/л, как и значения 3.0 и 2.8 мгО/л (см. табл. 1-3) были единичными, нехарактерными для Волги в 1979 г. Более характерные пределы изменения величин летом - 0.7-1.8 мгО/л, что практически совпадает с данными, полученными в июле 1969 г. и в июне-июле 1972 г. [9, 10]. Осенью в воде второго, выделенного нами участка, величины БПК₅ были практически одинаковыми (0.5-0.7 мгО/л).

Относительное содержание лабильных ОВ в воде исследованных водохранилищ составляло незначительную долю от общего ОВ (3-15%). Минимальные величины характерны в основном для осени. В это время только в Волжском районе Куйбышевского водохранилища они были равны 9-10%, на остальных участках ниже (3-5%). Стойкие органические вещества гумусовой природы составляли 85-97%.

Органическое вещество всех водохранилищ, начиная с Горьковского, и речных участков Волги представлено в основном фракцией, проходящей через мембранный фильтр со средним размером пор 0.4 мкм. Она составляла 73-95% летом и 81-96% осенью. По степени окисленности органический комплекс во все сезоны года близок к простым углеводам. Его энергетический запас составляет 51-102 кал/л и уменьшается при

продвижении вниз по каскаду водохранилищ соответственно уменьшению содержания органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., 1973. 270 с.
2. Бикбулатов Э. С. Простой способ окисления органического вещества для определения углерода. // Гидрохим. матер., 1974, т. 60, с. 174-179.
3. Бикбулатов Э. С. Функциональные связи между общими характеристиками органического вещества природных вод. // Водные ресурсы, 1981, № 1, с. 117-127.
4. Бикбулатов Э. С., Скопинцев Б. А. Определение общего содержания растворенных углеводов в природных водах в присутствии гумусовых веществ. // Гидрохим. матер. 1974, т. 60, с. 179-185.
5. Винберг Г. Г., Ивлев В. С., Платова П. П., Россолимо Л. Д. Методика определения органического вещества и опыт калорической оценки кормовых запасов водоема // Тр. Лимнол. ст. в Косине. 1934, № 18, с. 25-7.
6. Волга и ее жизнь. Л., 1978, 350 с.
7. Горин Ю. И. Водные массы в Волго-Камском и Тетюшском плесах Куйбышевского водохранилища. 1971. — Матер. 1-й конф. по изучению водоемов бассейна Волги. Волга-1, Куйбышев. 1971, с. 47-2.
8. Ларионов Ю. В., Скопинцев Б. А. Выделение взвешенного вещества природных вод на порошке двуоксида кремния. — Гидрохим. матер. 1974, т. 60, с. 192-96.
9. Остапеня А. П., Дубко Н. В. Биохимическое потребление кислорода в Волге. — Водные ресурсы. 1975, № 1, с. 94-00.
10. Скопинцев Б. А., Бакулин А. Г., Бикбулатова Е. М., Кудрявцева Н. А., Мельникова Н. И. Органическое вещество в воде Волги и ее водохранилищ в июне 1966 г. и в июле 1969 г. — В кн.: Органическое вещество и элементы гидрологического режима волжских водохранилищ. Л., 1972. с. 39-4.
11. Эдельштейн К. К. Формирование, перемещение масс Горьковского водохранилища. — В кн.: Химизм внутренних водоемов и факторы их загрязнения и самоочищения. Л., 1968, с. 3-2.
12. Rickert D. A., Hunter T. V. General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent.—Water Res., vol. 5, p. 421—436.

© Гидрохимические исследования Волжских водохранилищ. Труды ИБВВ. 1982. Вып. 50(53). С101-112.

Бикбулатов Э.С.
СТРУКТУРА КАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВОЙ СИСТЕМЫ
ПРИРОДНЫХ ВОД

Гетерофазная карбонатно-кальциевая система является наиболее важной и сложной в природных водах. Анализ известных способов ее представления и описания выявляет множество противоречий, которые не могут быть устранены в рамках существующих представлений. Преобладающая часть предлагаемой работы связана с построением и обоснованием новой модели системы, позволяющей устранить имеющиеся противоречия и погрешности в описании, оценке и трактовке ряда положений, принятых при представлении способов ее существования и функционирования. В меньшей степени она касается экспериментального изучения свойств гидрокарбоната кальция и установления ее роли в водных экосистемах. В итоге к широкому использованию в науках об окружающей среде предлагаются не имеющие аналогов две циклические структуры, позволяющие адекватно отразить основные факты из «жизни» карбонатно-кальциевой системы. Главные их отличительные особенности от широко распространенных линейных и разветвленных структур:

1. Учет различных путей поступления в водную массу и трансформации в ней атмосферной двуокиси углерода.
2. Наглядное представление полной основной диссоциации (гидролиза) карбонат-ионов в замыкающей стадии цикла с впервые вычисленной нами константой равновесия реакции, равной 460.
3. Введение в научный оборот новой характеристики одного из важнейших компонентов системы - произведения растворимости гидрокарбоната кальция. Расчет условий и обоснование возможности выпадения в осадок малорастворимого гидрокарбоната кальция, которое при определенных условиях несомненно происходит в природе. Вычисленное нами его произведение растворимости с учетом гидролиза аниона составляет $4.24 \cdot 10^{-6}$.
4. Объяснение направлений сдвига равновесия при введении в систему отдельных составляющих системы (CO_2 , Ca^{2+} и т.п.)

Подчеркивается, что карбонатно-кальциевый цикл играет ключевую роль в метаболизме биосферы планеты Земля, подобно тому как цикл Кребса играет центральную роль в метаболизме живой клетки, а разработанные циклические структуры весьма рельефно отражают эту аналогию.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ФИТОПЛАНКТОНА

Исследованиям состава водорослей посвящено большое число работ [1, 3, 12-15, 18]. В них рассмотрены макро- и микрокомпоненты, различные группы функционально важных соединений и т.п. В данной статье основное внимание уделено общему биохимическому и элементному составу органической части биомассы водорослей, так как с ними связаны все главные аспекты процесса разложения органического вещества.

От соотношения белков, углеводов и липидов в исходном планктоне зависят качество и количество промежуточных и конечных продуктов, в том числе и образующихся соединений биогенных элементов. Скорость и степень распада также непосредственно связаны с первоначальным химическим составом водорослей. Относительное содержание биохимических компонентов в водорослях в значительной мере зависит от условий их роста. При выращивании в условиях разной освещенности или в различных питательных средах одной и той же культуры *Chlorella pyrenoidosa* содержание компонентов органического вещества в ней меняется в широких пределах: белки от 7,3 до 88%, углеводы от 4,8 до 38%, липиды (жиры) от 4,5 до 86% (в расчете на сухое беззольное органическое вещество) [22]. О больших различиях биохимического состава культур водорослей свидетельствуют и данные других авторов [6,8,11,16]. С таким обстоятельством сталкиваются и при изучении природного фитопланктона [6,12,13], что в значительной мере связано с широкой вариабельностью физических и химических параметров природной внешней среды. Кроме того, на химический состав водорослей оказывают влияние индивидуальные, возрастные и другие особенности различных видов [6]. В то же время выращенные в одинаковых условиях культуры далеких друг от друга систематических групп морских водорослей содержат примерно одинаковое количество белков, жиров и углеводов [20]. Аналитически определенные нами значения содержания белков по методу Фолина-Лоури, углеводов по фенольному методу и липидов путем экстракции петролейным эфиром в синезеленых и диатомовых водорослях (см. таблицу), которые использовались нами в дальнейшем при изучении процессов распада, находятся в удовлетворительном согласии с содержанием этих компонентов в фитопланктоне среднего состава.

Если же рассматривать элементный состав водорослей по отношению к сухому беззольному веществу, то обнаруживаемые различия значительно

меньше. Соотношение между главными элементами - углеродом, азотом и фосфором - в разных видах планктона меняется не так значительно, хотя различия в биохимическом составе могут оставаться довольно существенными.

Таблица. Биохимический состав преобладающих форм фитопланктона, использованного в опытах, % от сухого веса

Вид фитопланктона и дата его сбора	Белки	Липиды	Углеводы
Хлорелла, культура	12-16	-	18-26
Диатомеи*, 1У 1973	16	-	8
Синезеленые, УШ 1973, УШ 1974, 1У 1974	40-47	7-9	35-43

*Содержание золы равно 53%.

На основании результатов анализа морского планктона Флеминг [25] принял среднее соотношение С:N:P в атомах, равным 106:16:1. Скекиелда [26], основываясь на более поздних, но менее обширных данных по составу морского планктона, полагает, что аналогичное соотношение С:N:P = 112:14.5:1, которое незначительно отличается от вышеприведенного. Для пресноводного планктона из-за малого числа определений таких соотношений пока не удалось установить. Для смешанного озерного планктона на основании результатов одного анализа [4], по нашим расчетам, атомное соотношение С:N = 106:13.5. Практически к такой же величине приводят и усредненные данные по элементному составу 6 лабораторных культур пресноводных водорослей [19], где С:N = 106:14. Эти средние отношения элементов естественно могут иметь несколько иные значения для определенного вида планктона. Наименьшим колебаниям подвержено содержание углерода в сухом беззольном органическом веществе, которое для морского планктона находится в пределах 45-55% [23] и в среднем составляет около 50%. В пресноводном планктоне по результатам небольшого числа анализов [4, 19] содержание органического углерода не выходит за указанные для морского планктона пределы. Вариации в содержании органического азота больше, особенно сильны колебания в содержании фосфора, т.е. чем меньше элемента содержится в водорослях, тем больше амплитуда его варьирования. Справедливо и обратное утверждение. Установленные соотношения элементов в беззольном органическом веществе среднего планктона позволяют получить сравнительно простые эмпирические формулы, отражающие его биохимический состав. Основываясь на соотношении С:N:P=106:16:1 и предполагая, что степень окисленности углерода в органическом веществе такая же, как и в про-

стых углеводах и, что азот находится в аминной форме, а фосфор в виде фосфата, Ричардс [21] получил для морского планктона формулу $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$. Аналогична формула Сцекиелда [26] для морского планктона – $(\text{CH}_2\text{O})_{224}(\text{NH}_3)_{29}\text{H}_3\text{PO}_4$.

Основываясь на этих формулах (по молекулярному весу органического вещества планктона и количеству отдельных элементов), нами рассчитано процентное содержание входящих в него элементов: по формуле Ричардса С=35.8, N=6.3, P=0.9, O=49.7, H=7.4%, по формуле Сцекиелда С=36.4, N=5.5, P=0.8, O=50.3, H=7.1%. Практическая идентичность элементного состава в обоих случаях не вызывает сомнений, но обращает на себя внимание вычисленное относительно низкое содержание углерода (36% вместо необходимых 50%) и высокое содержание кислорода (примерно 50%), тогда как при прямом аналитическом определении для беззольного сухого вещества никогда не получают подобных величин [4, 19, 23]. Соответственно низко и значение кислородного эквивалента, которое в этом случае составляет всего 1.27. Кроме соотношения С:N:P = 106:16:1, справедливого для морского планктона (которым мы вынуждены пользоваться из-за отсутствия подобных достоверных материалов по пресноводному фитопланктону), можно дополнительно рассмотреть еще 2 параметра: содержание углерода в органическом веществе планктона (50%) и кислородный эквивалент (КЭ) органического вещества без учета нитрификации. Отечественными исследователями предложены два значения этого эквивалента-1.65 [5] и 1.50 [9]. Расчет последней величины произведен на основании опубликованных ранее данных по среднему биохимическому составу планктона. В настоящей работе использована величина КЭ=1.45, которая вычислена по большему числу анализов проб озерного фитопланктона.

С учетом постоянных (С:N:P =106:16:1; С=50%; КЭ=1.45), процентное содержание всех главных элементов в сухом беззольном органическом веществе природного планктона среднего состава привело к следующему ряду величин: С=50.0%, N=8.8%, P=1.2%, H=7.4%, O=32.6%. Или в атомном выражении С:Н:О:N:P = 106:175:50:16:1, что дает брутто-формулу $\text{C}_{106}\text{H}_{175}\text{O}_{50}\text{N}_{16}\text{P}$. Полученные атомные соотношения не позволяют представить в очень простой форме „биохимическую“ формулу среднего планктона. По аналогии с формулами Ричардса и Сцекиелда можно было бы записать $(\text{CH}_2\text{O})_{46}(\text{C}_2\text{H})(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$, но эта запись неудовлетворительна по многим причинам. Для более точного описания биохимического состава беззольного органического вещества среднего планктона нами получена формула $(\text{CH}_2\text{O})_{28}(\text{HCONH}_2)_{16}(\text{HCOOH})(\text{CH})_6\text{H}_3\text{PO}_4$, которая построена на единой основе: для описания главных биохимических компонентов взяты производ-

ные муравьиной кислоты - простейшие представители многих гомологических рядов органических соединений. Углеводы показаны группой CH_2O (формальдегид), которая часто употребляется при записи общих уравнений фотосинтеза и хорошо описывает элементный состав простых сахаров. Содержание их по отношению к общему весу органического вещества, вычисленное на основе этой формулы, равно 33%. Если же в качестве соединения, характеризующего липидную фракцию планктона, взять стеариновую кислоту $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, то по той же формуле содержание липидов будет составлять 11%. Выбор стеариновой кислоты для расчета содержания липидов далеко не произволен. Именно она чаще всего служит в качестве стандартного вещества при выражении результатов экспериментального определения липидов [24]. В формуле липиды представлены не стеариновой кислотой, что неоправданно усложнило бы форму записи, а муравьиной (HCOOH), к которой должно быть добавлено соответствующее число групп CH_2 .

Напомним еще, что основную массу липидов планктона составляют полные сложные эфиры глицерина. Так как этерификация глицерина осуществляется высшими жирными кислотами, такими как стеариновая, пальмитиновая, олеиновая и др., то они в основном характеризуют общие свойства липидной фракции планктона. Именно поэтому общая формула, претендующая на отражение всех главных биохимических компонентов, должна содержать какую-либо жирную кислоту или по крайней мере кислотную группу COOH . Остальная часть (56%) органического вещества приходится на белки, которые качественно описываются пептидной группой (CONH)-основной характерной функциональной группой белков, входящей в наш случай в состав формамида (HCONH_2).

Совершенно естественно, что рассматриваемая формула находится в достаточно хорошем соответствии с приведенными выше соотношениями элементов и кислородным эквивалентом. Насколько хорошо она удовлетворяет известным данным по биохимическому составу среднего планктона? Обычно считают, что сумма белков, углеводов и жиров составляет около 100% органического вещества [11, 23]. Это, по-видимому, соответствует действительности, но на практике выполняется только в том случае, если проведен детальный анализ фракционного состава углеводов и азотсодержащих соединений в свежем планктонном материале. Раньше, да и нередко в настоящее время сумму компонентов, равную 100%, получали исходя из результатов аналитического определения липидов экстракцией различными органическими растворителями, определения органического азота и вычисления белков умножением этой величины на эмпирический коэффициент 6,25, вычисления суммы углеводов по разности между общим содержанием органиче-

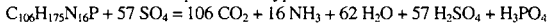
ского вещества и содержанием белков и липидов [2,12,13]. Групповое определение белков как по биуретовой реакции [17], так и по реакции с гексаноном [20] или другими прямыми методами [7] приводит к величине белкового азота, существенно меньшей по сравнению с расчетной величиной, полученной умножением органического азота на 6.25.

Аналогичная картина наблюдается и при применении групповых реактивов на углеводы [7] без подробного их анализа соответствующими хроматографическими методами. Иногда и детальный анализ компонентного состава фитопланктона не приводит к теоретическому 100%-му результату [6]. Несмотря на отмеченные недостатки, мы все же в дальнейшем будем полагать, что сумма белков, углеводов и жиров в сухом беззольном органическом веществе фитопланктона равна примерно 100%.

Рассмотрим в свете этого имеющиеся экспериментальные данные. Наиболее ранние биохимические исследования смешанного природного пресноводного фитопланктона дали следующие величины: белки 42%, углеводы (по разнице) 52%, липиды 5.5% [12, 13]. Для морского планктона соответствующие величины оказались равными 68, 25 и 7% [14]. Причем экстремальные значения в цитируемых работах свидетельствуют о крайней неоднородности состава планктона во времени и в пространстве. Проведенный нами подсчет средних значений с использованием систематизированных до 1961 г. данных [23] по биохимическому составу смешанного морского и пресноводного фитопланктона позволил установить наличие 40% белков (от 12 до 57%), 27% углеводов (от 5 до 50%), 10% липидов (от 1 до 26%). Сумма компонентов составляет только 77%. Но так как в большинстве этих анализов не учитывалась зольность планктонных организмов, в них должна быть введена соответствующая поправка. Если отсутствуют прямые экспериментальные данные по зольности, поправку можно ввести умножением всех величин на определенный коэффициент, который в нашем случае равен $100:77=1.3$. Эта операция, очевидно, правомерна, так как не изменяет соотношения компонентов органического вещества, а только приводит к их сумме, равной 100%. Тогда среднее количество белков в сухом беззольном органическом веществе смешанного планктона, вычисленное по этим данным, составит 52%, углеводов - 35%, липидов - 13%, что весьма близко к величинам, рассчитанным ранее на основании предлагаемой формулы (соответственно 56, 33 и 11%).

Такое согласие между экспериментальными и теоретическими величинами позволяет утверждать, что полученная формула лучше отражает средний состав планктона, чем формулы, предложенные Ричардсом [21] и Скекиелдой [26]. Подобные „биохимические“ формулы, конечно, могут быть приме-

нены лишь для примерных расчетов; в частности, можно получить только ориентировочные величины содержания белков, углеводов и жиров в планктоне. Тем не менее они полезны для оценки отклонений биохимического состава конкретных планктонных организмов от средней величины, а также для расчета количества кислорода (свободного или связанного), требующегося на полное окисление органического вещества в аэробных и анаэробных условиях. Для процесса сульфатредукции соответствующий расчет основывается на стехиометрическом уравнении:



Отсюда же можно установить соотношение между отдельными элементами в исходном планктоне и количеством восстановленной серы сульфатов или выделившимся количеством серы сульфидов. Для органического углерода и расходуемой сульфатной серы на полное окисление органического вещества планктона подобное соотношение имеет вид: $S = 1.43 \text{ C}$ (в весовых единицах), $S=0.54 \text{ C}$ (в атомах), где S и C - количество серы и углерода.

Аналогичные соотношения в атомах по Ричардсу [21] и Б.А. Скопинцеву [10] соответственно составляют $S = 0.50 \text{ C}$ и $S = 0.55 \text{ C}$.

Полученная биохимическая формула планктона среднего состава и стехиометрическое уравнение его окисления путем сульфатредукции, а также соотношения между отдельными элементами (органическим углеродом) и количеством израсходованной серы сульфатов можно применять при постановке и рассмотрении результатов опытов по анаэробному распаду органического вещества отмершего фитопланктона.

Таким образом, анализ литературных данных по элементному и биохимическому составу органического вещества фитопланктона показал, что чем меньше относительное содержание определенного элемента в водорослях, тем больше пределы варьирования его концентрации.

Известная «биохимическая формула» Ричардса удовлетворяет соотношению элементов ($\text{C}:\text{N}:\text{P}=106:16:1$), но противоречит данным по содержанию органического углерода (50%) и вычисленному по новым данным среднему значению кислородного эквивалента (1.45). Взамен предложена формула органического вещества планктона среднего состава, которая удовлетворяет не только всем 3-м указанным параметрам, но и отражает содержание основных биохимических компонентов (белков, жиров и углеводов).

Литература

1. Барашков Г.К. Сравнительная биохимия водорослей. М., 1972. 336 с.
2. Виноградова З.А. Биохимическое изучение синезеленых водорослей Днепровского лимана и северо-западной части Черного моря. - В кн.: Экология и физиология синезеленых водорослей. М.-Л., 1965, с. 187-195.

3. Горюнова С. В., Ржанова Г.Н., Орлеанский В.К. Синезеленые водоросли. М., 1969. 229 с.
4. Казаков Е.Н., Пронина М.В. Химический состав различных форм планктона и бентоса. - Тр. Лаб. генезиса сапропеля, 1941, т. 2, с. 49-52.
5. Методы определения продукции водных беспозвоночных. Минск, 1968. 245 с.
6. Пахомова М.В. Биохимическое исследование некоторых видов водорослей. - Бюл. Моск. о-ва испыт. природы, отд. биол., 1964, т. 69, вып. 3, с. 110-126.
7. Рагушная М.Я., Косенко Л.В., Кириллов А.С., Сокода В.С. О химическом составе некоторых синезеленых водорослей. - Микробиология, 1967, т. 29, № 1, с. 30-33.
8. Рахимов А.Р., Якубов Х.Ф. О некоторых биохимических свойствах штаммов хлореллы и сценелесмуса, выращенных в различных условиях питания. В кн.: Культивирование водорослей и высших водных растений в Узбекистане. Ташкент, 1971, с. 47-51.
9. Скопинцев Б.А. О кислородном эквиваленте органических веществ природных вод. ДАН СССР, 1947, т. 58, № 9, с. 2089-2092.
10. Скопинцев Б.А. Исследование некоторых восстановительных и окислительных процессов в Черном море. Океанология, 1968, т. 8, № 3, с. 412-426.
11. Трубачев Н.И., Гительзон И.И., Калачева Г. С, Барашков В.А., Белянин В.Н., Андреева Р.И. Биохимический состав некоторых синезеленых водорослей и хлореллы. Прикладная биохимия и микробиол., 1976, т. 12, № 2, с. 196-202.
12. Birge E., Juday C. The plankton. I. Its quantity and chemical composition. - Wisconsin geological and natural history Survey Bull., 1922, N 64. 222 p.
13. Birge E., Juday C. Particulate and dissolved organic matter in inland lakes. Ecological Monographs, 1934, vol. 4, N4, p. 440-474.
14. Brandt K., Raben E. Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des plankton und einiger Bodenorganismen. Wiss. Meeresuntersuch., 1922, N 19, p. 175-210.
15. Burlew J.S. Algal culture from laboratory to pilot plant. Carnegie institution of Washington publication, 1961, N600. 357 p.
16. Fogg G.E., Collyer D.M. The accumulation of lipides by algae. In: Algal culture from laboratory to pilot plant. Washington, 1961, N600, p. 177-181.
17. Krey J. Chemical determination of net plankton with special reference to equivalent albumin content. J. Marine Res., 1958, vol. 17, p. 312-324.
18. Lewin R.A. Physiology and biochemistry of algae. N. Y, 1962. 938 p.

19. Milner H.W. The chemical composition of algae. In: Algal culture from laboratory to pilot plant. Washington, 1961, N 600, p. 285-302.
20. Parsons T.R., Stephens K., Strickland J.D.H. On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters. J. Fish. Res. Board Canada, 1961, vol. 18, N 6, p. 1001-1016.
21. Richards P.A.. Anoxic basins and fjords. In: Chemical oceanography. L., 1964, vol.1, p. 611-646.
22. Spoehr H.A., Milner H. W. The chemical composition of *Chlorella*: effect of environmental conditions. Plant Physiology, 1949, vol. 24, p. 120-149.
23. Strickland J.D.H. Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain. In: Chemical Oceanography. L. 1964, vol. 1, p. 478-595.
24. Strickland J.D.H., Parsons T.R. A practical handbook of seawater analysis. Ottawa, 1968. 311 p.
25. Sverdrup H.I., Johnson M.W., Fleming R.H. The oceans. N.Y., Prentice-hall, 1962. 1060 p.
26. Szekeida K-H, Ein chemisches Modell für den Auf- und Abbau organischen Materials und dessen Anwendung in der offenen See. J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 1968, vol. 32, N 2, p. 180-187.

© Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. 1979. Л.: Наука. С.151-158.

Бикбулатов Э.С., Лебедев Ю.М., Литвинов А.С., Бикбулатова Е.М.,
Роцупко В.Ф., Ершов Ю.В., Цельмович О.Л.

Гидрохимическая характеристика Верхневолжских водохранилищ в меженный период 1997 г.

Проведено обследование Ивановского, Угличского, Рыбинского и Горьковского водохранилищ по широкому спектру гидрохимических (солевой состав, биогенные элементы, органическое вещество, нефтепродукты, тяжелые металлы) и ряда гидрофизических параметров в наиболее напряженный в жизни водоемов период летней межени. Показано, что по мере продвижения вниз по каскаду водохранилищ снижается нагрузка органическим веществом, падает содержание основных биогенных элементов, что обуславливает общее уменьшение трофического потенциала и только под влиянием крупных населенных пунктов ниже створа Рыбинской ГЭС качество воды вновь ухудшается.

Верхневолжские водохранилища образуют единую систему, объединяемую гидрологическими, гидрохимическими и биологическими параметрами [7,10]. В настоящее время опубликован ряд работ, посвященных как обобщению сведений о гидрохимии отдельных водохранилищ [4, 5, 7, 9, 13], так и изучению тех или иных сторон их гидрохимического режима [1, 3, 6, 12, 14, 15]. Однако вся трасса Верхней Волги, как единое целое рассматривалась лишь в редких специальных случаях [10, 16], хотя такие сведения, на наш взгляд, представляют значительный интерес, поскольку дают возможность подойти к комплексной оценке и решению экологических, водохозяйственных, рыбохозяйственных и природопользовательских проблем в этом важном для населения России, большом географически однородном регионе. Особенно полезными в этом плане представляются сведения о химическом режиме в наиболее напряженные в жизни водоемов меженные периоды.

В период с 1 по 10 августа 1997 г. Институтом биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН в рамках ФЦП «Возрождение Волги» были выполнены исследования современного экологического состояния водоемов Верхней Волги от с. Юрьевское на Ивановском водохранилище до г. Юрьевца на Горьковском. Станции наблюдений, за исключением Рыбинского водохранилища, располагались по затопленному руслу р. Волги. В Рыбинском водохранилище наблюдения проводились по всей акватории, включая Моложский и Шекснинский плесы (рис. 1). Гидрохимические показатели и ряд гидробиологических характеристик определялись в интегральной пробе воды. Измерения гидрофизических параметров (температуры воды, электро-

проводности) проводились «in situ» по вертикали через каждый метр глубины. Первичная обработка материалов выполнялась общепринятыми стандартными методами.

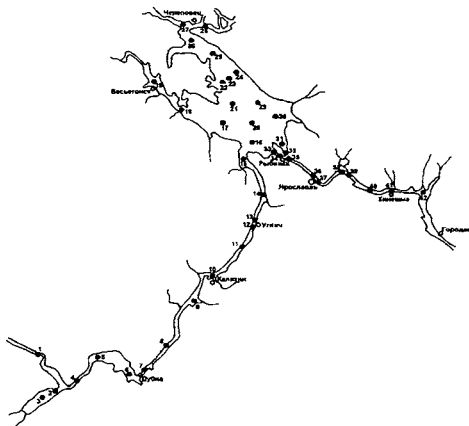


Рис. 1. Схема расположения станций наблюдения.

В питании водохранилищ Верхней Волги главенствующая роль принадлежит поверхностному стоку, более 50% объема которого приходится на воды весеннего половодья. Это обстоятельство решающим образом сказывается на химическом облике водных масс. Характерной их особенностью является небольшое содержание растворенных минеральных соединений, как правило, не превышающее в период летней межени 250 мг/л. Общность условий водного питания, преобладание дерново-подзолистых почв и выраженных признаков заболоченности, характерных для водосбора Верхней Волги, определяют однородность солевого состава всех Верхневолжских водохранилищ. Это гидрокарбонатно-кальциевые воды с содержанием карбонатов

кальция > 70% (в эквивалентной форме). В то же время в исследуемый период питание рек определялось подземным стоком. В этих условиях следует ожидать определенную гетерогенность солевого состава в водохранилищах и на разных участках водотоков. В связи с этим, объем водохранилищ и интенсивность их водообмена должны играть основную роль в изменчивости гидрохимических характеристик.

Статистический анализ материалов, полученных в летнюю межень 1997 г. (табл. 1,2), выявил наличие корреляционных связей ($r > 0,9$) между основными характеристиками минерального состава водных масс всех Верхневолжских водохранилищ, что свидетельствует о небольшой изменчивости относительного содержания компонентов (рис. 2 а-г).

Приведенные зависимости позволяют:

1. Провести проверку результатов полевых и лабораторных измерений параметров качества воды с высокой степенью надежности, обращая особое внимание на все случаи отклонений значений за пределы вероятной погрешности измерений (они могут быть вызваны как изменением состава воды в результате локального загрязнения, так и ошибками измерений).
2. С большой вероятностью восстанавливать значения тех характеристик, в наблюдениях которых имеются пропуски.
3. Заменять одни характеристики гидрохимического режима другими, что особенно важно в случаях нерегулярных наблюдений за какими-либо конкретными параметрами.

Среди приведенных регрессионных уравнений повышенный интерес представляет уравнение связи между электропроводностью, приведенной к температуре 18°C, и суммой ионов (рис. 2а). Оно позволяет провести расчет общего солевого содержания, весьма трудоемкого по своей аналитической природе, но крайне важного для оценки качества воды показателя, с удовлетворительной для многих целей точностью по легко определяемому параметру - электропроводности. Относительно небольшие (не более двух раз) годовые изменения в содержании солей в совокупности с незначительными вариациями в составе главных ионов дают возможность полагать, что подобные связи могут существовать не только для периода летней межени, но и для других фаз гидрологического режима. Получение их может стать одной из задач дальнейших исследований, что в конечном счете должно привести к существенному сокращению числа определяемых ингредиентов при постановке необходимых работ по мониторингу на этих водных объектах. Кроме того, отклонения от корреляционных зависимостей приведенного типа (рис. 2 а-г) являются хорошими индикаторами локального проявления действия загрязнителей.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики водных масс. (здесь и в табл.3, прочерк - отсутствие данных, L - расстояние от с. Юрьевское, Н - глубина, D - прозрачность по белому диску, μ - электропроводность, ЛБ и ПБ - левый и правый берега, в/б и н/б – верхний и нижний бьеф).

№ ст.	Название станции	L, км	H, м	T, °C	D, см	Взвеси, мг/л	pH	μ , мксм/см	O ₂ мг/л
1	Юрьевское	0	6.5	23.0	110	8.0	7.90	212	-
2	Безбородово	-	10.0	22.6	50	22.2	8.36	233	-
3	р. Шоша	-	9.0	22.0	30	-	8.49	256	-
4	Свердлово	40	9.0	23.2	110	7.5	8.47	214	-
5	Корчева	67	15.6	22.0	140	9.8	7.85	217	-
6	Липня	84	6.0	22.5	130	0.8	8.27	214	-
7	Иваньковская ГЭС н/б	89	6.3	21.2	130	2.7	7.65	217	-
8	Кимры	107	9.3	21.3	140	2.6	7.61	242	-
9	р. Нерль	145	8.0	21.3	140	1.8	7.85	247	-
10	Калязин	176	9.0	21.4	160	1.8	7.76	237	-
11	Прилуки	195	11.0	21.4	160	5.3	7.76	226	-
12	Угличская ГЭС в/б	218	20.0	20.9	130	4.8	7.72	221	-
13	Угличская ГЭС п/б	226	9.5	21.2	160	3.5	7.71	224	-
14	Охотино	258	11.0	20.7	200	5.3	7.62	230	-
15	Коприно	297	11.5	20.2	200	2.7	7.85	202	-
16	Молога	-	14.0	20.7	200	4.4	7.90	202	-
17	Брейтово	-	12.0	20.9	150	3.9	8.35	182	8.93
18	Противье	-	7.0	21.2	150	6.2	7.90	205	7.43
19	Весьегоонск	-	5.0	22.2	140	4.0	8.20	213	8.60
20	Наволоч	-	9.5	20.8	200	2.7	7.95	194	7.57
21	Средний Двор	-	9.5	20.7	190	7.5	7.90	184	7.83
22	Гаютино, ПБ	-	5.5	20.3	220	1.8	7.90	179	7.70
23	Гаютино, центр	-	9.3	20.2	200	1.8	7.85	175	7.63
24	Гаютино, ЛБ	-	4.5	20.7	180	1.6	8.00	177	8.15
25	Мякса	-	7.5	21.2	150	5.3	7.85	165	7.31
26	Любец	-	11.3	22.0	150	4.4	8.40	193	9.40
27	Торово	-	4.0	21.2	110	12.9	7.85	235	7.10
28	ВышеЧереповца	-	9.0	21.3	90	16.9	7.95	156	8.06
29	Измайлово	-	7.0	20.0	180	1.8	7.92	187	7.70
30	Всехсвяское	-	.5	20.0	190	7.9	7.90	192	7.70
31	Волково	-	19.0	20.8	200	6.2	7.85	196	7.43
32	Рыбинская ГЭС в/б	-	18.0	21.4	190	1.8	7.87	196	7.50
33	Переборы	337	18.0	21.6	140	6.7	7.95	200	7.18
34	Ниже шлоза	342	4.6	21.0	100	7.5	7.65	203	6.00
35	Рыбинск	353	5.0	21.0	190	11.0	7.72	197	6.78

36	Выше Ярославля	421	8,5	21,0	160	3,1	7,70	198	6,19
37	Нижне Ярославля	441	7,5	21,1	140	11,5	7,62	220	6,19
38	Кр. Профитгерн	481	7,0	21,1	-	-	7,70	206	6,43
39	Нижне Костромы	520	7,0	21,2	-	-	7,67	205	6,78
40	Плес	572	10,0	21,4	-	16,4	7,75	206	7,14
41	Нижне Кинешмы	624	7,0	21,8	-	7,9	7,72	208	6,52
42	Юрьевец	686	10,0	20,9	-	18,6	7,95	204	7,63

Таблица 2. Ионный состав водных масс, мг/л (Σ_a - сумма анионов и Σ_k - сумма катионов, мг-экв/л, Σ_i - сумма ионов, мг/л)

№п/п	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ_a	Σ_k	Σ_i
1	6.2	2.1	31.4	5.1	118	7.2	12.2	2.40	2.32	183
2	5.5	2.6	36.6	11.3	145	8.7	6.9	2.77	3.08	217
3	4.6	2.2	37.8	14.8	160	8.9	6.4	3.01	3.38	235
4	4.1	1.6	33.9	14.0	129	7.0	8.7	2.49	3.08	198
5	4.5	2.3	34.0	10.4	131	6.7	3.9	2.42	2.82	193
6	4.3	2.2	34.3	10.2	131	6.8	5.7	2.46	2.81	195
7	4.3	2.1	33.7	10.2	145	6.4	4.4	2.65	2.78	206
8	5.0	2.0	34.7	11.5	138	7.7	7.2	2.63	2.96	206
9	5.1	2.1	38.6	10.9	144	8.0	12.8	2.85	3.11	221
10	4.6	1.9	35.4	11.2	138	7.0	14.9	2.77	2.95	213
11	4.4	1.9	33.9	10.5	128	6.9	15.1	2.61	2.81	201
12	5.1	2.1	32.6	11.1	123	6.9	15.9	2.55	2.83	197
13	5.0	2.1	33.4	10.3	123	7.9	14.6	2.55	2.80	197
14	5.2	2.4	33.7	12.0	128	6.9	15.9	2.62	2.97	204
15	3.8	1.7	27.1	11.6	113	5.8	14.8	2.32	2.53	178
16	4.7	2.1	28.4	11.4	113	6.2	8.0	2.19	2.63	174
17	3.7	1.8	28.9	9.3	95	4.9	10.1	1.91	2.43	154
18	2.9	1.2	32.0	11.9	118	5.1	13.8	2.35	2.75	185
19	3.3	1.2	34.5	10.6	128	5.1	14.4	2.54	2.78	197
20	3.3	1.4	28.0	9.4	103	5.0	17.1	2.18	2.36	167
21	2.7	1.2	26.3	9.6	94	4.8	15.0	1.99	2.26	154
22	3.3	1.4	25.2	10.4	88	4.5	28.6	2.16	2.31	161
23	3.0	1.2	26.3	8.4	88	4.2	20.1	1.98	2.18	151
24	3.5	1.3	27.3	10.3	88	4.3	18.3	1.94	2.41	153
25	2.7	1.2	27.1	7.7	82	3.8	26.8	2.01	2.14	152
26	3.5	1.3	28.2	11.1	95	4.6	32.7	2.37	2.52	176
27	4.6	1.8	34.5	12.8	117	5.5	42.4	2.96	3.04	219
28	2.0	0.7	23.5	9.4	82	3.1	15.1	1.75	2.06	136
29	3.5	1.5	26.8	10.3	94	4.9	26.7	2.23	2.39	167
30	3.8	1.5	27.6	10.2	98	6.4	25.9	2.32	2.43	173

31	3.3	1.4	28.4	11.3	100	5.2	24.3	2.29	2.54	174
32	4.4	1.6	30.0	9.5	100	5.1	19.0	2.18	2.52	170
33	4.5	2.0	29.6	9.8	108	6.0	17.0	2.30	2.54	177
34	4.4	2.0	28.5	10.4	111	6.7	18.9	2.40	2.53	181
35	3.7	1.5	30.4	8.4	101	5.3	25.9	2.35	2.42	177
36	3.9	1.5	29.0	9.9	102	5.4	25.3	2.35	2.48	177
37	4.1	1.6	29.0	10.2	115	6.0	25.3	2.58	2.52	191
38	4.3	1.6	30.7	9.6	113	6.0	26.7	2.58	2.56	192
39	4.3	1.8	29.6	9.9	106	6.0	25.9	2.44	2.54	183
40	4.5	1.6	28.8	11.0	118	6.5	26.5	2.43	2.59	182
41	5.1	1.8	28.7	11.0	145	6.1	24.7	2.45	2.62	185
42	3.8	1.5	28.7	10.4	108	6.2	23.7	2.43	2.51	182

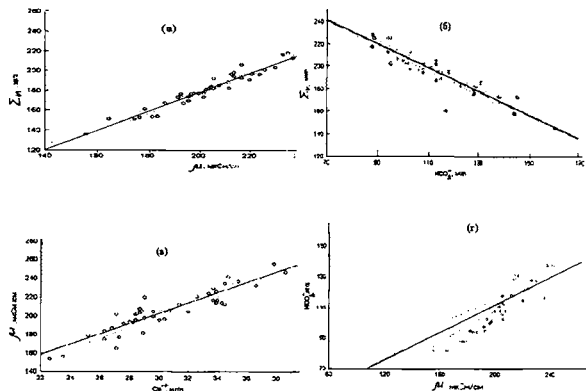


Рис.2. Зависимости между характеристиками минерального состава водных масс. (а) - $\Sigma_{и} = -14.61 + 0.963 \mu$, $r = 0.97$, (б) - $Ca^{2+} = -0.280 + 0.150 \mu$, $r = 0.91$, (в) $HCO_3^- = -50.2 + 0.806 \mu$, $r = 0.92$, (г) - $\Sigma_{и} = 64.8 + 1.05 HCO_3^-$, $r = 0.93$.

Характер изменения суммы катионов хорошо иллюстрирует структуру водных масс и их генезис на исследуемом участке (рис. 3). В пределах Ивановского водохранилища она изменялась незначительно. На участке г. Дубна - устье р. Нерли отмечалось довольно заметное ее повышение, обусловленное, по-видимому, поступлением меженных, более минерализованных вод притоков (рр. Дубна, Кимрка, Медведица, Нерль) и сбросами бытовых вод городов Дубна и Кимры.

Ниже г. Калязина, вплоть до плотины Угличской ГЭС, электропроводность воды понижалась, что было связано с увеличением объема участка и заполнением его водами более ранней фазы межени с пониженной минерализацией.

В нижнем бьефе Угличской ГЭС на участке до г. Мышкин вновь отмечалось незначительное повышение минерализации за счет вод рек. Кержачна и Юхоть (ст. 13, 14). Если Ивановское и Угличское водохранилища к моменту исследования были заполнены водами летней межени, то в Рыбинском водохранилище вследствие значительно меньшего водообмена, находились трансформированные воды весеннего половодья. В связи с этим в южной части водохранилища величина электропроводности понижалась (270-342 км, табл.1). В речном участке Горьковского водохранилища, в черте г. Ярославля, вновь наблюдался скачок электропроводности за счет высокоминерализованных вод р. Которосли. В дальнейшем интенсивное перемешивание этих вод, обусловленное довольно высокими скоростями течения, приводило к незначительному росту (3-5 мксим/см) электропроводности, сохранявшейся на всем речном участке водохранилища на уровне 204-209 мксим /см.

Мысль высказанная выше о возможно большей вариабельности солевого состава водных масс, в заметной степени формирующихся из меженных вод, хорошо иллюстрируется рис.3. Отношение хлоридов к сульфатам наиболее изменчиво в Ивановском водохранилище, тогда как на участке ниже Рыбинского водохранилища оно колеблется в узких пределах.

Кроме того, отношение хлоридов к сульфатам, являющееся индикатором промышленного загрязнения, казалось бы, ясно указывает на его наличие в Волжском и Приплотинном плесах Ивановского водохранилища (рис. 3). Однако характер изменения хлоридов и сульфатов по отдельности (рис.3) опровергает это предположение: концентрация хлоридов не претерпевает существенных изменений на протяжении всех 700 км волжской трассы. Содержание же сульфатов постепенно повышается от севера к югу, что вполне согласуется с установленными зональными закономерностями изменения химического состава природных вод в связи с соответствующими изменениями климатических и почвенных условий.

Невелики вариации рассматриваемого отношения в самом Рыбинском водохранилище, основное формирование водной массы которого осуществляется за счет вод весеннего половодья и их внутриводоемной трансформации. Кроме того, большой объем водохранилища значительно сглаживает воздействие меженного стока рек. За июль-август объем притока в среднем составляет всего 9.4% от годовой величины и 13.8% от объема водохранилища в эти месяцы.

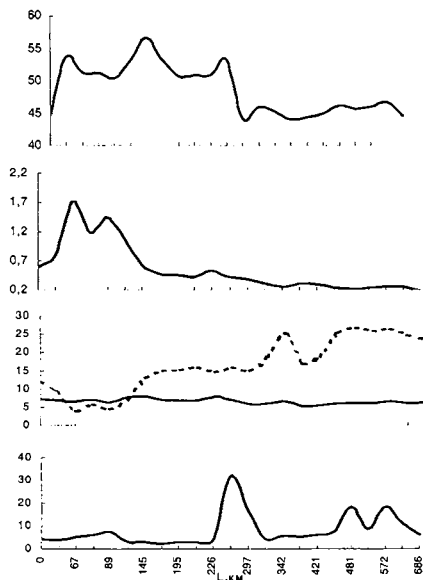


Рис.3. Изменение характеристик водных масс по трассе Волги: (а) - сумма катионов, мг/л; (б) - отношение хлоридов к сульфатам; (в) - хлориды и сульфаты, мг/л; (г) - Zn - в долях рыбохозяйственной ПДК.

Положение о большей variability солевого состава водных масс, формирующихся в заметной степени из меженных речных вод подтверждается также характером органического вещества (табл.3). В силу гидродинамических условий в рсках водоросли не исчерпывают весь пул биогенных элементов. В водохранилищах, после формирования за счет замедленного водообмена водной массы лимнического типа, избыток биогенных элементов трансформируется в живое вещество. Поэтому соотношение N:P оказывается близким к показателям, характерным для химического состава биоты. В водных же массах, сформировавшихся главным образом за счет вод половодья (Рыбинское водохранилище) отношение N:P в сильной степени зависит от относительной доли автохтонной и аллохтонной органики. Для последней характерны высокие значения N:P. Поэтому можно ожидать значительное варьирование этого показателя, что и подтверждается полученными материалами.

В целом концентрации главных ионов и общая минерализация в исследуемый период ни в одном случае не выходили за пределы общих санитарно-токсикологических требований к качеству воды.

Режимы прозрачности и содержания взвесей (табл. 1) в водохранилищах определяются главным образом двумя факторами - ветровым волнением, что способствует взмучиванию донных отложений, особенно на мелководных участках, и переносу частиц различного генезиса в вышележащие слои и интенсивностью продуцирования фитопланктона, которая оставалась в августе еще довольно значительной. Отсутствие прямой связи между этими показателями качества вод, по-видимому, вызвано методическими причинами и обусловлено тем, что концентрация взвесей определялась в интегральной пробе, тогда как прозрачность относится только к приповерхностному слою воды. Воды более эвтрофированных Ивановского и Угличского водохранилищ характеризуются в среднем меньшей прозрачностью по сравнению с водами Рыбинского и Горьковского водохранилищ. Основная причина этих отличий, очевидно, кроется в масштабности процессов цветения водорослей, что косвенно подтверждается данными по концентрации водородных ионов: в Ивановском водохранилище величины рН достигают 8.5 и в среднем составляют 8.2, тогда как в других водоемах они практически всегда меньше 8 единиц и только на отдельных станциях принимают значения, близкие к вышеуказанным (табл.1). Содержание кислорода (табл.1), несмотря на его повсеместный дефицит во всех водохранилищах, превышает значение рыбохозяйственного ПДК, которое для периода открытой воды принимается равным 6.0 мг/л. Дефицит кислорода также свидетельствует о преобладании деструкционных процессов над продукционными.

Таблица 3. Биогенные элементы и органическое вещество в составе водных масс, мг/л (Б- битумоиды, УВ - углеводороды)

№ ст.	Цв., град	Nобщ	Pобщ	N/P	ХПК	С/Н	УВ в воде	Седименты, мг/л		УВ/ХПК, %
								Б	УВ	
1	60	1.00	0.138	7.2	28.9	9.0	0.16	0.80	0.28	0.55
2	50	1.80	0.214	8.4	28.2	4.9	0.08	1.90	0.25	0.28
3	63	2.17	0.248	8.8	42.0	6.0	0.16	2.35	0.16	0.38
4	45	0.96	0.132	7.3	27.2	8.8	0.12	2.17	0.46	0.44
5	60	1.05	0.108	9.7	30.7	9.1	0.09	0.70	0.22	0.29
6	65	0.91	0.110	8.3	28.9	9.9	0.08	0.65	0.20	0.28
7	60	1.12	0.108	10.4	33.7	9.4	0.13	1.45	0.22	0.39
8	55	1.13	0.132	8.6	28.7	7.9	0.11	0.07	0.01	0.38
9	50	0.92	0.132	7.0	28.2	9.6	0.07	2.00	0.32	0.25
10	50	0.80	0.104	7.7	25.2	9.8	0.11	0.70	0.21	0.44
11	50	0.85	0.098	8.7	24.3	8.9	0.09	1.55	0.22	0.37
12	50	0.85	0.104	8.2	24.3	8.9	0.08	2.00	0.39	0.33
13	50	0.80	0.105	7.6	27.1	10.6	0.08	0.12	0.02	0.30
14	53	0.82	0.098	8.4	23.2	8.8	0.07	0.60	0.22	0.30
15	50	0.70	0.074	9.5	27.2	12.1	0.06	1.18	0.20	0.22
16	50	0.72	0.084	8.6	28.2	12.2	0.07	6.70	0.20	0.25
17	60	0.60	0.048	12.5	27.2	14.1	0.09	3.46	0.39	0.33
18	80	0.75	0.064	11.7	35.5	14.8	0.06	2.85	0.22	0.17
19	80	0.76	0.060	12.7	26.3	10.8	0.07	0.25	0.03	0.27
20	50	0.68	0.040	17.0	24.8	11.4	0.07	10.7	0.20	0.28
21	50	0.62	0.030	20.7	27.1	13.6	0.05	1.38	0.16	0.18
22	50	0.58	0.024	24.2	-	0.0	0.11	0.05	0.01	-
23	50	0.54	0.028	19.3	24.3	14.0	0.06	1.85	0.22	0.25
24	50	0.55	0.034	16.2	24.3	13.8	0.06	0.02	0.006	0.25
25	60	0.95	0.044	21.6	27.2	8.9	0.08	4.00	0.22	0.29
26	70	0.66	0.063	10.5	33.7	15.9	0.07	4.50	0.28	0.21
27	70	0.83	0.124	6.7	30.2	11.4	0.07	0.13	0.008	0.23
28	50	0.63	0.060	10.5	27.2	13.5	0.05	0.85	0.32	0.18
29	50	0.65	0.025	26.0	23.7	11.4	0.07	-	-	0.30
30	40	0.85	0.028	30.4	22.6	8.3	0.06	1.80	0.72	0.27
31	45	0.72	0.040	18.0	23.2	10.1	0.06	3.85	0.22	0.26
32	45	0.87	0.040	21.8	22.6	8.1	0.07	7.20	0.23	0.31
33	50	0.92	0.074	12.4	24.1	8.2	0.06	2.50	0.20	0.25
34	50	1.08	0.104	10.4	26.3	7.6	0.07	0.85	0.06	0.27
35	50	0.71	0.040	17.8	23.6	10.4	0.07	0.04	0.002	0.30
36	45	0.92	0.048	19.2	24.8	8.4	0.06	0.07	0.014	0.24
37	45	1.50	0.048	31.3	21.3	4.4	0.08	0.43	0.06	0.38

38	45	0.84	0.050	16.8	27.1	10.1	0.08	0.73	0.04	0.30
39	45	0.95	0.054	17.6	24.3	8.0	0.09	0.13	0.013	0.37
40	45	0.84	0.104	8.1	22.1	8.2	0.11	0.16	0.02	0.50
41	45	0.86	0.060	14.3	21.5	7.8	0.07	3.00	0.70	0.33
42	50	1.00	0.070	14.3	25.2	7.9	0.06	3.00	0.53	0.24

О большей эвтрофированности Ивановьковского и Угличского водохранилищ свидетельствуют данные по содержанию общего азота и общего фосфора, где их концентрации заметно превышают 1.1 мг N/л и 0.1 мг P/л, тогда как для Рыбинского водохранилища средние значения этих показателей находятся на уровне 0.7 и 0.05 мг/л. Существующие контрастные различия в содержании биогенных элементов (азота и фосфора) по акватории Ивановьковского водохранилища обычно связывали с поступлением в Шошинский плес, в отличие от Волжского и Ивановьковского, большого количества высокоцветной органики болотного происхождения. Однако в августе 1997 г. несколько повышенное содержание органических веществ, оцениваемое по цветности и бихроматной окисляемости (ХПК), имело место только в самой русловой части р. Шоши (ст. 3) и уже к ее устью (ст. 2) значения этих показателей падали до уровня, характерного для двух других плесов. В то же время содержания общего азота и общего фосфора на станциях 2 и 3 оставались на весьма высоком уровне, в 2 и более раза превышающими значения, характерные для других участков. Совокупность этих факторов указывает на то, что в Шошинском плесе азот и фосфор, по всей вероятности, в значительной своей части представлены неорганическими формами, которые могут поступать как из богатых органикой илов, так и со значительно освоенного в сельскохозяйственном отношении водосбора.

Сравнительно высокие концентрации азота и фосфора в меженный период в Ивановьковском и Угличском водохранилищах, несмотря на относительную бедность биогенными элементами стока Волги, могут поддерживаться сточными водами г. Твери и интенсивным выделением их из донных отложений [4-6].

По мере продвижения вниз по течению р. Волги происходит постепенное освобождение водных масс от биогенных элементов, по-видимому, за счет седиментации взвешенной азот- и фосфорсодержащей органики; концентрация общего азота снижается с 1-2 мг/л в Ивановьковском водохранилище до 0.9-1.1 в Угличском и далее доходит до 0.7-0.8 в Волжском плесе Рыбинского водохранилища, концентрация общего фосфора соответственно с 110-250 мкг/л до 100-120 и далее до 75-100 мкг/л.

Поступающие в Рыбинское водохранилище в период половодья воды северных рек (Шексны, Мологи) относительно бедны биогенными элементами, вследствие чего водные массы Главного плеса, трансформированные к периоду исследований, содержат значительно меньшие количества этих элементов. В то же время на формирование режима азота и фосфора в Шекснинском плесе, помимо зарегулированного стока р. Шексны с низким содержанием биогенов, существенное влияние оказывают сбросы промышленных и бытовых сточных вод г. Череповца. Влияние сточных вод прослеживается не только в местах их выпуска, но и значительно ниже по течению (ст. 27, табл.1). В нижний бьеф Рыбинской ГЭС сбрасываются воды с относительно низким содержанием биогенных элементов. Однако в черте гг. Рыбинск, Ярославль, Кострома, Кинешма за счет поступления сильно загрязненных сточных вод происходит увеличение концентрации биогенных элементов. Несмотря на значительно разбавление, повышенные концентрации наблюдаются и ниже крупных городов (ст. 34, 37, табл.3).

Содержание углеводов, обычно принимаемое за критерий нефтяного загрязнения, на всех станциях превышает рыбохозяйственное ПДК, равное 50 мкг/л. Однако значительная часть их обусловлена не антропогенными факторами, а имеет естественный природный генезис и не может быть устранена превентивными профилактическими мерами. Доля антропогенной составляющей, судя по отклонению соотношения УВ/ХПК от величины 0.1%, характерной для незагрязненных промышленными и бытовыми стоками участков водоемов [8], на Рыбинском водохранилище не превышает 30%. Как и в случае с биогенными элементами максимальные концентрации углеводов приурочены к акватории Ивановского и верховьям Угличского водохранилищ; по мере движения вниз по течению их содержание постепенно снижается (табл. 3) и в Рыбинском и в верховьях Горьковского водохранилища оно находится в пределах 60-80 мкг/л, лишь немного превышая предельно допустимые концентрации. В районах гг. Костромы, Плеса произошло локальное загрязнение водных масс продуктами нефтяного характера.

В донных отложениях Верхневолжских водохранилищ наблюдаются широкие вариации содержания углеводов, по-видимому, непосредственно связанные с соответствующими вариациями в количествах органических веществ, приуроченных к тому или иному типу донных отложений, характер которых меняется от песчаных грунтов до богатых органикой серых и торфянистых илов (табл.3).

Распределение тяжелых металлов - меди, кадмия, свинца, никеля не отличается однородностью, и не подчиняется каким-либо определенным закономерностям. В то же время их концентрации ни в одном случае не выходили

за пределы допустимых значений, что позволяет считать воды Верхней Волги чистыми относительно этих, во многих случаях "приоритетных", загрязнителей (табл. 4). Только содержание цинка иногда превышало рыбохозяйственное ПДК, равное 10 мг/л (наиболее жесткий критерий по этому металлу), в 1.5-3 раза (рис. 3).

Таблица 4. Тяжелые металлы в водных массах, мг/л

№ ст.	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
1	1.2	4.5	0.20	1.23	1.1
2	1.0	4.0	0.15	1.14	0.8
3	3.1	7.1	0.22	2.50	1.1
4	0.7	3.9	0.20	0.88	0.8
5	0.8	5.2	0.18	1.43	1.2
6	1.4	6.2	0.23	1.36	1.1
7	3.0	7.3	0.20	1.86	1.1
8	0.9	3.1	0.27	1.13	0.8
9	0.6	3.2	0.17	1.15	0.8
10	0.7	2.3	0.18	1.04	0.7
11	1.4	3.0	0.18	1.23	1.0
12	1.1	3.2	0.16	1.13	1.1
13	2.4	4.0	0.22	1.87	1.0
14	0.9	31.8	0.21	1.13	1.0
15	0.8	16.6	0.19	1.09	1.2
16	0.7	2.1	0.19	0.88	0.8
17	0.5	3.8	0.28	1.16	1.9
18	0.4	6.2	0.20	1.29	0.8
19	0.6	4.2	0.19	1.01	0.8
20	0.9	4.1	0.18	1.45	0.8
21	1.4	8.8	0.20	1.29	1.2
22	0.7	3.7	0.17	1.06	0.9
23	0.7	3.2	0.20	0.86	0.8
24	0.7	3.4	0.31	1.02	1.0
25	1.5	3.7	0.34	1.28	1.0
26	0.5	3.0	0.11	1.04	0.7
27	0.6	1.6	0.11	0.75	0.8
28	0.6	2.3	0.16	1.03	0.8
29	0.8	5.1	0.20	1.28	0.8
30	0.4	2.4	0.16	0.99	1.2
31	1.4	4.8	0.20	1.44	0.9
32	0.5	4.5	0.18	1.14	0.8
33	2.2	5.1	0.16	1.24	1.1

34	2.4	6.3	0.18	1.66	1.1
35	1.0	6.6	0.19	1.30	1.0
36	1.3	5.8	0.20	1.24	0.8
37	0.5	7.3	0.19	1.45	1.3
38	0.9	18.1	0.18	1.43	1.0
39	0.8	8.6	0.20	1.41	0.8
40	0.6	18.3	0.18	0.97	0.7
41	0.8	11.2	0.15	1.26	0.8
42	0.7	5.5	0.16	1.57	

Приуроченность этих аномалий к Волжскому плесу Рыбинского водохранилища (ст. Охотино, Коприно), а также к участкам Горьковского водохранилища ниже г. Ярославля, заставляет предполагать наличие, по крайней мере, двух точечных источников загрязнений, происхождение которых пока остается невыясненным.

Заключение.

1. Для Верхневолжского региона впервые получены обобщенные зависимости между минерализацией воды, электропроводностью, щелочностью и содержанием кальция. Эти функциональные гидрохимические характеристики в сочетании с рядом других показателей химического состава с успехом могут быть использованы для локализации районов, находящихся под заметным антропогенным воздействием.
2. Показано, что причинами гетерогенности химического состава вод в водохранилищах Верхней Волги могут быть соотношения объемов вод различного генезиса и интенсивность процессов внутреннего водообмена.
3. Установлена относительно высокая загрязненность продуктами нефтяного характера Ивановского и Угличского водохранилищ (шестикратное превышение ПДК). В то же время содержание меди, кадмия, свинца и никеля не превышало допустимых концентраций.
4. По мере продвижения воды по каскаду водохранилищ вплоть до Горьковского происходит улучшение многих химических показателей качества воды (снижается нагрузка органическим веществом, падает содержание основных биогенных элементов, что обуславливает общее уменьшение трофического потенциала). Только под влиянием сбросов промышленных и бытовых стоков крупных населенных пунктов качество воды по перечисленным параметрам вновь ухудшается.
5. "Трехмерность" понятия качества воды (время-пространство-показатели) обязывает учитывать в оценках и прогнозах экологической ситуации все три компонента. Поэтому при организации мониторинга необходимо выполнять

наблюдения в течение определяющих периодов жизни водоемов - лето, весна, зима.

6. Для оценки трансграничного переноса веществ необходимо выделение ключевых участков и организацией на них створов с учащенной фиксацией, хотя бы достаточно узкого набора показателей.

Литература.

1. Ахметьева Н.П., Лола М.В., Григорьев В.Т.//Вод. ресурсы. 1992. № 1. С. 114.
2. Бикбулатов Э.С. // Информ. бюлл. ИБВВ АН СССР. Л.: Наука,1980, № 45. С.63.
3. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М.// Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование, С-Пб.: Гидрометеиздат,1993. С. 111.
4. Былинкина А.А., Трифонова Н.А.// Экологические исследования водоемов Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем. Л.: Наука,1982 .С. 259.
5. Былинкина А.А., Трифонова Н.А.// Фауна и биология пресноводных организмов, Л.: Наука,19 С. 250.
6. Былинкина А.А., Калинина Л.А., Генкал Л.Ф., Петухова Л.А.// Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование. 1993, С-Пб.: Гидрометеиздат,1993. С. 183.
7. Волга и ее жизнь. Л.: Наука, 1978. 350 с.
8. Ершов Ю.В.// Функционирование озерных экосистем. 1983, Рыбииск. 1983. С.27.
9. Ивановское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука,1978. 304с.
10. Лебедев Ю.М.// . Биотехноэкологические проблемы бассейна Верхней Волги. 1998, Ярославль. 1998. С. 39 .
11. Литвинов А.С.// Гидрологические и гидрохимические аспекты изучения водохранилищ. Борок.1977. С. 18.
12. Разгулин С.М.// Водные ресурсы. 1991. № 2. С. 98.
13. Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука.1972. 364с.
14. Скопинцев Б.А., Бакулина А.Г.// Продукцирование и круговорот органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука.1966. С.3.
15. Эрнестова Л.С., Семенова И.В.// Метеорология и гидрология. 1995. №6.

© Водные ресурсы. 2001. №5. С.

Глава 2. Процессы трансформации биоэлементов.

Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М.

СКОРОСТЬ РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОТМЕРШЕГО ФИТОПЛАНКТОНА

Скорость распада органического вещества отмершего планктона обычно оценивают или по накоплению в воде минеральных производных азота и фосфора, или по убыли органических составляющих взвешенного вещества. В первом случае предполагают [6], что концентрация выделяющегося в среду аммонийного азота (или фосфатов) в каждый данный момент прямо пропорциональна наличной концентрации аммонифицирующегося вещества (распадающегося планктона). Тогда ход накопления NH_4^+ укладывается в уравнение реакции первого порядка, и константы скорости аммонификации (K_a) вычисляются по уравнению:

$$K_a = \frac{1}{t} \lg \frac{A_s}{A_s - A_t} \quad (1)$$

где A_s - конечная концентрация аммонийного азота за вычетом начального его содержания в воде (до начала нитрификации), A_t - концентрация NH_4^+ в момент времени t за вычетом начального содержания NH_4^+ в воде.

Практически трудно найти точное значение A_s , но уравнение (1) легко преобразовывается в форму, пригодную для прямых расчетов:

$$K_a = \lg \frac{A_t}{A_{2t} - A_t} \quad (2)$$

где A_{2t} - наличная концентрация NH_4^+ для удвоенного срока наблюдения ($2t$). Аналогичное уравнение справедливо и для процесса фосфатофикации.

Вычисленные [6] средние константы аммонификации и фосфатофикации по данным Купера [10], Бранда и других [9] (табл.1) близки по величине, несмотря на то, что опыты проводились разными авторами при несколько различающихся температурных условиях. Абсолютные же величины констант со временем убывали, особенно при длительных сроках наблюдений (20 дней и выше), т.е. скорость процесса все более отклонялась от математической зависимости, описывающей химическую реакцию 1-го порядка. В таких случаях приводились крайние значения констант скорости, которые использовались при соответствующих сопоставлениях.

Имеется аналогия между накоплением в среде аммонийного азота и фосфатов при распаде планктона и потреблением кислорода в загрязненных бытовыми стоками речных водах. Как известно, константа скорости БПК для последних вычислялась по уравнению реакции 1-го порядка [1, 5, 16, 17], средние ее значения близки к приведенным выше (табл. 1). Близость средних значений констант скорости БПК в бытовых стоках и констант скорости аммонификации и фосфатофикации отмершего планктона объясняется тем, что разрушающееся органическое вещество в обоих объектах состоит из одних и тех же основных биохимических компонентов - белков, жиров и углеводов. Аналогичной закономерности подчиняется и потребление кислорода при распаде фитопланктона.

Таблица 1. Константы аммонификации и фосфатофикации органического вещества отмерших планктонных организмов

Вид планктона	Температура, °С	Константа аммонификации (Ka)		Константа фосфатофикации (Kp)	
		средняя	крайние	средняя	крайние
Смешанный	20-25	0.056	0.062-0.054	-	-
Смешанный и профильтрованный	-	0.092	0.112-0.073	-	-
Смешанный с преобладанием зоопланктона	15-19	-	-	0.064	0.090-0.054
Культура	-	0.038	0.045-0.031	-	-
Диатомовый	-	-	-	0.074	0.092-0.052
Зоопланктон	-	-	-	0.063	0.068-0.055
Зоопланктон1)	16	0.077	0.079-0.076	0.072	0.085-0.062
Фитопланктон1)	-	0.085	-	0.075	-

1) Данные К.К. Вотинцева [3,4].

При обработке результатов [7] мы также пытались математически описать распад органического вещества отмершего планктона по убыли ОВ отдельных взвешенных компонентов. Константы скорости распада, рассчитанные при условии предположения, что распад протекает в соответствии с уравнением реакции 1-го порядка, во всех опытах убывали со временем, как и в ци-

тированных выше работах. Значение константы, рассчитанное по убыли углерода во взвесах при температуре около 20°, уменьшалось в опыте с хлореллой с 0.065 до 0.016 за 20 дней, с диатомовыми - с 0.13 до 0.029 за 13 дней. Вычисленные значения констант скорости для распада ОВ синезеленых водорослей в воде с высокой исходной цветностью (табл. 2) также не оставались постоянными во время всего исследования. Попытки воспользоваться кинетическими уравнениями 2-5-го порядков для описания процессов биохимического разложения также не привели к удовлетворительным результатам.

Основной причиной непостоянства величин констант скоростей распада является то, что исходный органический материал, подвергавшийся распаду, представляет собой сумму многочисленных и разнообразных соединений.

Таблица 2. Константы скорости распада органических компонентов взвеси в опыте с синезелеными водорослями при высокой цветности исходной воды и температуре $\approx 20^\circ\text{C}$.

Экспозиция, сутки	K_{CB}	K_C	K_N
1	0.036	-	0.017
3	0.047	0.041	0.023
6	0.030	0.039	0.015
10	0.022	0.029	0.017
21	0.014	0.015	0.013
55	0.008	0.008	0.008

Примечания: K_{CB} - константа скорости распада по сухому весу; K_C и K_N - соответственно по органическому углероду и азоту.

Несомненно, что более строгое математическое описание кинетики рассматриваемого процесса очень важно и приобретает особое значение при все возрастающем загрязнении природных вод. Кинетические подходы к описанию распада в таком случае основываются на возможности выделения нескольких фракций в составе органического вещества исходного планктона и рассмотрения каждой из них в отдельности [11, 13, 15].

Опыты Грила и Ричардса [11], Отсуки и Ханиа [15] проведены в условиях, сильно отличающихся от природных (в частности, в обоих опытах отсутствует нитрификация), поэтому мы не рассматриваем предложенные ими схемы распада.

Заслуживает внимания модель Джевела и Маккарти [13]. Они рассматривали двухкомпонентную систему, т.е. полагали, что все органическое вещество можно условно разделить на две фракции - легкоразлагаемую и трудноразлагаемую. Под трудноразлагаемой фракцией они понимали ту часть органического вещества планктона, которая оставалась в твердой фазе после годичной инкубации в условиях опыта. Причем предполагалось, что эта часть присутствовала в исходном материале с самого начала опыта и не поддавалась никакому воздействию. Первое предположение по крайней мере дискуссионно, второе - не соответствует действительности, так как известно [8], что распад продолжается и при более длительных сроках инкубации, хотя и с намного меньшей скоростью, чем вначале. Кроме того, ряд исследований, посвященных изучению распада планктонных организмов в опытных условиях, дает основание полагать, что распад легкоразлагаемой фракции заканчивается в значительно более короткие сроки по сравнению с принятым Джевелом и Маккарти (1 год). Несмотря на это, идея расчета компоненты скорости распада в предположении двухкомпонентности системы позволила авторам удовлетворительно описать экспериментальные данные. При обработке собственных данных мы также исходили из предположения о двухкомпонентной системе, но вложили иной смысл в понятия «легкоразлагаемая» и «трудноразлагаемая» фракции. В связи с этим применен другой способ расчета.

Известно, что органическое вещество планктона очень сложно по своему составу. Оно несомненно состоит из органических компонентов, которые с различной скоростью используются микроорганизмами. Нами это было прослежено на примере распада углеводов, белков и липидов фитопланктона. К трудноразлагаемой фракции исходного планктона мы условно отнесли органические соединения и фрагменты сложных веществ, скорость распада которых близка к скорости распада части органического вещества, остающейся к концу опыта. Эта фракция включает также и те части лабильных («потенциально устойчивых») соединений, из которых в процессе трансформации образуются трудноразлагаемые соединения. Остальные органические вещества отнесены к легкоразлагаемой (лабильной) фракции. Предполагается также, что их скорости распада мало различаются между собой. Такая модель предполагает, что каждая фракция разлагается с начала опыта с присущей ей константой скорости распада в соответствии с уравнением реакции определенного порядка. Ниже приведен расчет константы скорости распада органического вещества синезеленых водорослей, подвергающихся биохимическому разложению в воде с высокой исходной цветностью при температуре около 20°C. Ход кривой уменьшения содержания органического

углерода со временем во взвешенном органическом веществе (рис. 1) наглядно подтверждает реальность выделения двух фракций. В период между 55-м и 390-м днем опыта изменение содержания органического углерода невелико. Поэтому можно принять, что в этот период происходит распад только труднорастворимой фракции. Предполагаемое ее количество в исходном веществе планктона может быть найдено экстраполяцией опытных данных к нулевому моменту времени, если известен закон их изменения на этом участке.

Прямые расчеты показывают, что каков бы ни был этот закон (реакция нулевого, 1-го или 2-го порядка), количество находимой таким путем труднорастворимой фракции практически одно и то же: различия составляют не более 2-3% (рис.1). По отношению к общему исходному органическому веществу планктона оно равно 40-45%. Безусловно, существует некоторая условность во временных границах, использованных для расчетов: здесь принято, что лабильная фракция ОВ распадается за 55 дней. Это связано лишь с наличием определенных точек на экспериментальной кривой. В другом нашем опыте [7] (в воде с малой исходной цветностью) нижняя граница времени распада лабильной фракции была взята равной 33 дням. В этом случае количество рассчитанной труднорастворимой фракции также находилось в пределах 40-45%.

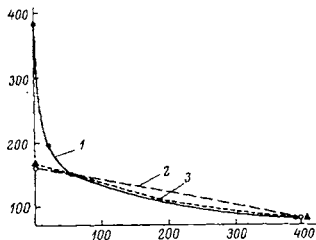


Рис. 1. Динамика содержания органического углерода взвеси.

1 - по экспериментальным данным, 2 - труднорастворимой фракции по расчету в соответствии с уравнением реакции 1-го порядка, 3 - труднорастворимой фракции по расчету в соответствии с уравнением реакции нулевого порядка. По оси ординат - углерод, мг/л; по оси абсцисс - время, сутки.

Таким образом, в течение 1-2 месяцев происходит практически полный распад лабильной фракции; в дальнейшем продолжает разлагаться только относительно устойчивая фракция. Для определенности можно принять этот срок равным 1 месяцу. Из опытных данных по биохимическому потреблению кислорода органическим веществом нефилтрованных природных и сточных вод известно, что процесс в основном заканчивается за 20-30 суток; в дальнейшем наблюдается лишь незначительное уменьшение содержания кислорода. Это также свидетельствует в пользу высказанного предположения. Остальные 55-60% органического вещества представлены лабильной фракцией. Цифры на 10-15% ниже обычно принятых исследователями, но в прежних работах не учитывался одновременно происходящий распад относительно устойчивой фракции.

С применением формально-кинетических уравнений 1-го и 2-го порядков нами рассчитаны константы скорости распада органического вещества лабильной фракции по сухому весу и по отдельным его компонентам (исходные данные взяты из работы [7]). Количество лабильного органического вещества в каждый данный момент находили вычитанием из наличного количества всего ОВ взвеси количество трудноразалагаемого органического вещества в соответствующий день. Количество ОВ трудноразалагаемой фракции в исходном планктоне и в любой другой день, полагая, что оно распадается в соответствии с уравнением нулевого порядка, находится из выражения:

$$C_x = \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1} (T_x - T_1) + C_1 \quad (3)$$

где C_x , C_1 , C_2 - концентрация веществ этой фракции соответственно в любой день до 55-го, на 55-й и на 390-й дни опыта; T_x , T_1 , T_2 - время, сутки (соответственно на любой день до 55-го, 55-й и 390-й).

Аналогичный расчет в предположении, что распад ОВ относительно устойчивой фракции происходит по уравнению реакции 1-го порядка:

$$C_x = C_2 \exp(-K_T^1 T_x) \quad (4)$$

где K_T^1 - константа скорости распада, которая предварительно определяется из уравнения:

$$K_T^1 = \frac{1}{T_2 - T_1} \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (5)$$

Обозначения в уравнениях (4, 5) прежние.

Константа скорости распада лабильного органического вещества по уравнению реакции 1-го порядка:

$$K_L^1 = \frac{1}{T_x} \lg \frac{L_0}{L_x}, \quad (6)$$

То же по уравнению реакции 2-го порядка:

$$K_L^{11} = \frac{1}{T_x} \frac{L_0 - L_x}{L_0 L_x}, \quad (7)$$

где K_L^1 и K_L^{11} - константы скорости распада соответственно 1-го и 2-го порядков, L_0 - количество лабильной фракции в начале опыта, L_x - количество лабильной фракции, остающейся к любому конкретному дню экспозиции.

Константы скорости распада компонентов лабильной фракции, вычисленные в соответствии с уравнением реакции 1-го порядка, понижаются со временем (табл. 3). В пределах первых 10 дней еще можно принять, что они остаются относительно постоянными и для расчетов использовать усредненную константу. Ее значение зависит от числа точек, взятых для усреднения: константа будет иметь большую величину, если относительное число точек в начале срока наблюдений больше, и наоборот.

Таблица 3. Константы скорости распада компонентов лабильной фракции органического вещества в аэробных условиях.

Время экспозиции, сутки	Первый порядок реакции, K_L^1 сутки ⁻¹			Второй порядок реакции, K_L^{11} 10 ⁻³		
	вес	углерод	углеводы	вес	углерод	углеводы
3	0.078	0.083	0.078	0.8	1.2	2.2
6	0.065	0.072	0.052	0.6	1.3	2.1
10	0.052	0.068	-	0.6	1.7	-
21	0.037	0.032	0.029	0.6	1.1	1.8

Существенно более постоянны значения при вычислении констант по уравнению реакции 2-го порядка: в пределах 21 дня нет заметных отклонений от средней величины. В дальнейшем будет показано, что кинетическое уравнение 2-го порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные в интервале 3-30 дней. Но константы скорости распада (учитывая 2-й порядок реакции) по сухому весу, органическому углероду, углеводам, хотя и сохраняются постоянными в пределах одного и того же компонента, для разных компонентов имеют различную величину. Это связано лишь с различными количествами исходных величин. При переходе к относительным единицам, например процентам, они нивелируются и принимают практически одинаковое значение. Усредненная, например по 3 срокам наблюдений (6-й, 10-й, 21-й день), величина константы скорости распада лабильного органического вещества планктона по сухому весу и органическому углероду, вычисленная исходя из процентного содержания лабильной фракции в каждом из сроков наблюдений, соответственно равна $2.4 \cdot 10^{-3}$ и $2.9 \cdot 10^{-3}$ /сутки. Наряду с экспериментальной кривой изменения сухого веса (в процентах) лабильной фракции органического вещества на рис. 2 приведены и расчетные кривые, построенные на основании предположения, что распад ОВ происходит по закону реакций 1-го ($K = 0.069$, усреднение проведено по константам за 3, 6, 10 суток) и 2-го порядков ($K = 2.4 \cdot 10^{-3}$, средние за 6, 10, 21 суток).

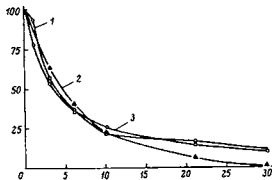


Рис. 2. Динамика органического вещества лабильной фракции в аэробных условиях.

1 - по экспериментальным данным, 2 - по расчету в соответствии с уравнением реакции 1-го порядка, 3 - по расчету в соответствии с уравнением реакции 2-го порядка. По оси ординат - количество лабильной фракции, %; по оси абсцисс - время, сутки.

Хорошее совпадение опытных данных с расчетными в последнем случае имеет место вплоть до 30-40-х суток, тогда как расчет по уравнению реакции 1-го порядка дает результат, отличный от истинного на 10% уже на 10-е сутки.

В работах по изучению БПК в природных водах некоторые исследователи склонны полагать, что и для этого процесса более применимы кинетические уравнения 2-го порядка [12,14].

Таким образом, есть достаточные основания считать, что распад лабильной фракции органического вещества отмершего планктона в аэробных условиях происходит в соответствии с односторонней химической реакцией 2-го порядка, константа скорости которой в среднем равна 2.4-2.9 10⁻³ сутки⁻¹. Аналогичные результаты получаются и по данным других опытов в аэробных условиях.

Очевидно, для математического описания скорости распада ОВ отмерших водорослей в анаэробных условиях можно применить тот же самый подход, который использован выше при рассмотрении результатов опытов в аэробных условиях. Все исходные данные для расчетов взяты из результатов нашего опыта в анаэробных условиях [2].

Количество труднорастворимой фракции ОВ взвеси в начальный момент времени и промежуточные сроки рассчитывали по уравнению (1), исходя из содержания отдельных компонентов на 195-й и 25-й дни опыта (табл. 2). Начальное содержание органического углерода в этой фракции взвеси было 179 мг/л, или 47% от суммарного исходного вещества. Близкий результат (177 мг С/л) был получен в случае, если за исходные точки при расчете начального количества «стабильной» фракции компонентов взять 195-й и 76-й день. Количество отдельных компонентов лабильной фракции ОВ находили по разности между общим содержанием компонентов во взвеси и содержанием его в стабильной фракции в соответствующие дни опыта: в начале опыта на лабильную фракцию приходилось 53% (по углероду).

Таким образом, соотношение между лабильной и «стабильной» фракциями органического вещества планктона в анаэробных и аэробных опытах близко. Этого и следовало ожидать, так как уже в более ранних исследованиях было установлено, что степень разложения планктона при длительном хранении в темноте как в аэробных, так и в анаэробных условиях одинакова [8]. Константы скорости распада отдельных компонентов лабильной фракции ОВ отмершего планктона рассчитывали по уравнениям (4, 5), исходя из процентного содержания соответствующих компонентов. Распад лабильной фракции планктона в анаэробных условиях лучше описывается кинетическим уравнением реакции 1-го порядка: константы распада сохраняются практически постоянными вплоть до 11-го дня (табл. 4).

Напротив, константы скорости распада на 4-й и 11-й день, рассчитанные по уравнению реакции 2-го порядка, существенно различаются: со временем происходит повышение их величины.

Таблица 4. Константы скорости распада лабильной фракции органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях.

Время экспозиции, сутки	Первый порядок реакции, $K \cdot t, \text{сутки}^{-1}$				Второй порядок реакции, $K \cdot t^2, 10^{-3}$			
	вс	C	N	P	вс	C	N	P
4	0.040	0.055	0.042	0.061	1.1	1.6	2.4	1.9
11	0.044	0.060	0.039	0.096	2.1	3.3	3.0	9.5

Еще более наглядно подчинение распада лабильной фракции органического вещества отмершего планктона уравнению реакции 1-го порядка выявляется из кинетических кривых (рис. 3). Кривая, рассчитанная по кинетическому уравнению реакции 1-го порядка с константой скорости, равной 0.058, близка к экспериментальной кривой вплоть до 25-го дня опыта, тогда как в случае расчета по уравнению реакции 2-го порядка ($K = 2.4 \cdot 10^{-3}$) имеются заметные отклонения как в промежутке между 1-м и 7-м днем, так и после 11-го дня опыта.

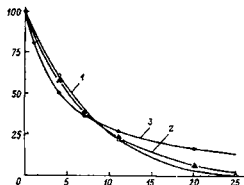


Рис. 3. Динамика органического вещества лабильной фракции в анаэробных условиях. 1 - по экспериментальным данным, 2 - по расчету в соответствии с уравнением реакции 1-го порядка, 3 - по расчету в соответствии с уравнением реакции 2-го порядка. По оси ординат - количество лабильной фракции, %; по оси абсцисс - время, сутки.

Трудно дать точную интерпретацию различия кинетики распада в аэробных и анаэробных условиях. По-видимому, это связано с различной численностью активной микрофлоры в исходных опытных средах. В аэробных условиях уже в начале опыта имеется достаточно большое число микроорга-

низмов, поэтому разложение ОВ начинается сразу после внесения планктона в опытные сосуды. В анаэробных условиях необходимо определенное время, чтобы численность специфических анаэробных микроорганизмов достигла своего максимума, вследствие чего распад ОВ фитопланктона в начальной фазе опыта может быть несколько более растянутым во времени, т.е. скорость распада лабильной фракции ОВ планктона в анаэробных условиях в начальный период должна быть ниже, чем в аэробных.

Численный расчет по нашим экспериментальным данным показывает, что скорость распада в аэробных условиях пропорциональна квадрату концентрации исходного планктона, а в анаэробных условиях только ее первой степени, что согласуется с выдвинутым выше предположением.

Таким образом, изучение кинетики распада органического вещества отмершего фитопланктона и его остатков в опытных условиях более эффективно, если учитывать, что в исходном материале имеются две фракции, различающиеся по скорости распада: легкоразлагаемая микроорганизмами (лабильная) и трудноразлагаемая (устойчивая или относительно стабильная). Также следует учитывать, что некоторое количество устойчивого ОВ образуется и при распаде лабильной фракции.

Рассчитанное по уравнениям реакции нулевого, 1-го и 2-го порядков количество трудноразлагаемой фракции ОВ составляет 40-45% от исходного. Остальная часть (55-60%) приходится на долю лабильной фракции, распад которой заканчивается при температуре около 20° в первые 25-30 дней опыта.

Скорость распада каждой определенной фракции органического вещества характеризуется константой скорости, соответствующей уравнению реакции определенного порядка. Распад лабильной фракции ОВ в аэробных условиях лучше описывается уравнением реакции 2-го порядка с константой скорости, равной $(2.4 - 2.9) \cdot 10^{-3}$ сутки⁻¹, в анаэробных - уравнением реакции первого порядка с $K = 0.058$ сутки⁻¹. Распад трудноразлагаемой фракции вследствие малых ее изменений может быть описан уравнением реакции нулевого, 1-го или 2-го порядков как в аэробных, так и в анаэробных условиях.

Литература

1. Базякина Н.А. Значение константы скорости потребления кислорода при определении биохимической потребности в кислороде. - Санитарн. техника, 1933, № 2, с. 31-37.
2. Бикбулатова Е.М., Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в анаэробных условиях. Наст. сб.
3. Вотинцев К.К. Наблюдения над регенерацией биогенных элементов при разложении *Epicshura b.* - ДАН СССР, 1948, т. 63, № 6, с. 741-744.

4. Вотинцев К.К. О скорости регенерации биогенных элементов при разложении отмершей *Melosira b.* – ДАН СССР, 1953, т. 92, № 3, с. 667-670.
5. Скопинцев Б.А. К изучению естественного самоочищения рек. - Санитарн. техника, 1933, № 6, с. 40-43.
6. Скопинцев Б.А. О скоростях регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов. - Микробиология. 1938. Т. 7. Вып. 6. с. 755-765.
7. Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М., Мельникова Н.И. Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в аэробных условиях. Наст.сб.
8. Скопинцев Б.А., Любимова Е.М., Тимофеева С.Н. Изучение минерализации органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях. - В кн.: Технология воды. Прага, 1964, т. 8, № 1, с. 209-222.
9. Brand T., Rakestraw N., Renn C. The experimental decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water. - Biol. Bull., 1937, vol. 62, N 2, p.141-153.
10. Cooper L. The rate of liberation of phosphate in sea water by the breakdown of plankton organisms. - J. Marine Biol. Assoc. U.K., 1935, vol. 20, p. 197-202.
11. Grill E., Richards F. Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in sea water. - J. Marine Res., 1964, vol. 22, N1, p. 51-59.
12. Hartmann L., Wilderer P. Physical and biochemical aspects of BOD kinetics. - Water Res., 1968, vol. 2, N1, p. 30-37.
13. Jewell W.I., McCarty P.L. Aerobic decomposition of algae. - Environmental Science and Technol., 1971, vol. 5, N 10, p. 1023-1031.
14. Landine R.C. Second-order and first-order kinetics for BOD data. - Pollut. Control Mag., 1972, vol. 1, p. 106-111.
15. Otsuki A., Hanya T. Production of dissolved organic matter from green algae cells. I. Aerobic microbial decomposition. - Limnol. And Oceanogr., 1972, vol. 17, N 2, p. 248-264.
16. Theriault E.I. The rate deoxygenation of polluted water. - Public Health Report., 1926, vol. 41, N 6, p. 36-44.
17. Theriault E.I. The oxygen demand of polluted water. - Public Health Bull., 1927, N 173, p. 271-280.

© Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. 1979. Л.: Наука. С.213-224.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСПАД ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СИНЕЗЕЛЕННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Проведенные исследования распада органического вещества водорослей при температурах, близких к комнатной [2-4], не могут дать однозначного ответа на вопрос о количестве и качестве промежуточных и конечных продуктов распада, о степени и скорости их накопления в природных водоемах и т.д. В природных условиях значительное варьирование свойств среды в различные сезоны года может сказаться на степени и скорости распада ОВ планктона. Особенно значительное влияние должна оказывать температура. Известно, что скорость большинства химических реакций понижается в среднем в 2-4 раза при понижении температуры на 10°. Является ли это положение справедливым и для процесса распада водорослей микробиальным путем? Ясного ответа на этот вопрос нет.

Было отмечено возрастание длительности срока наступления полной нитрификации, уменьшение БПК при инкубации водорослей при температуре 6° по сравнению с 16° [5]. В весьма специфических условиях Отсуки и Ханиа [7] установили, что более высокие температуры вызывают возрастание начальной скорости процесса распада зеленых водорослей, но после 40-го дня не было заметной разницы между количеством накопленного в растворе органического углерода при температуре 20 и 30°. В противоположность этим выводам Джемелл и Маккарти [6] утверждают, что «никаких обобщений относительно влияния температуры на степень разложения нельзя сделать».

Настоящая работа посвящена выяснению влияния температуры на распад ОВ водорослей. Поскольку в водоемах средней полосы СССР преобладают температуры ниже 20° (для зимнего периода 0-4°), то исследование процесса распада ОВ планктона при пониженных температурах представляет практическое значение, особенно при все возрастающем эвтрофировании водоемов.

Условия подготовки планктона и исходной воды, а также методы анализа взвешенных и растворенных компонентов изложены ранее [2, 4]. Бутыль с внесенной навеской планктона (760 мг сухого веса на 1 л воды) помещали в холодильник, температура в котором поддерживалась на уровне 8°. В качестве исходной использовали речную воду с цветностью 60 градусов по хромокобальтовой шкале. Свежесобранный планктон состоял из *Microcystis aeruginosa* - 70%, *M. viridis* - 20%; *Aphanizomenon*

Pos-aquae - 10%. Соответствующие опыты были поставлены в аэробных и анаэробных условиях.

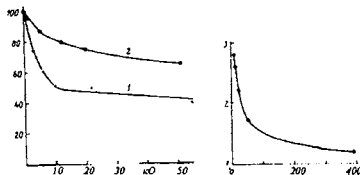


Рис. 1. Динамика органического углерода в аэробных условиях.

1 - при 20°C, 2 - при 8°. По оси ординат - убыль, %; по оси абсцисс - время, сутки.

Рис. 2. Динамика отношения количества распавшейся части органического вещества планктона в аэробных условиях. По оси ординат - отношение распавшейся доли органического углерода при 20° (M_{20}) к таковой при 8° (M_8); по оси абсцисс - время, сутки.

Аэробные условия. Во время опыта изучалась только динамика содержания отдельных компонентов во взвешенном веществе отмершего планктона. Представленный цифровой материал (табл. 1) и сравнение его с аналогичными данными, полученными в ранее проведенных опытах при температуре 20° [4] показывают ясную тенденцию к понижению скорости распада при 8°. Особенно значительные различия скорости разложения наблюдаются в первые дни (рис. 1) - убыль сухого веса и органического углерода за 12 дней составила соответственно 18 и 19% от исходного содержания, тогда как ОВ тех же синезеленых водорослей при 20° за 10 дней распалось на 40% по сухому весу и на 46% по органическому углероду. В пределах этого времени и даже вплоть до 50-х суток снижение температуры на 12° вызвало снижение интенсивности разложения ОВ водорослей в 1.7-2.8 раза: более высокая величина характерна для начального периода распада, низкая - для 50-х суток.

Таким образом, температурная зависимость начальной стадии процесса аэробного распада водорослей подчиняется правилу Вант-Гоффа, хотя и закономерно убывает со временем. В дальнейшем отношение количества разложившейся массы синезеленых водорослей при 20° (M_{20}) к соответствующей массе тех же водорослей при 8° (M_8) все более отклоня-

ется от этого эмпирического правила и по мере увеличения времени инкубации, по-видимому, асимптотически приближается к единице (рис.2)¹. Такое закономерное поведение отношения M_{20}/M_x позволяет

Таблица 1. Содержание органических компонентов во взвеси (аэробные условия).

Дни отбора	Сухой вес		Углерод		Азот		Фосфор	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	760	100	392	100	70.0	100	12.4	100
5	640	84	333	87	64.4	92	10.0	80
12	620	82	310	81	64.4	92	10.0	80
20	608	80	297	78	56.0	80	-	-
51	532	70	243	64	52.5	75	7.1	57
426	-	-	124	32	16.1	23	4.1	33

сделать важный вывод. При достаточной продолжительности опыта количество разложившегося органического вещества водорослей, по-видимому, практически будет одинаковым при разных температурах. Теоретически оно будет одинаковым только при полном разложении, т.е. по истечении неопределенно долгого времени, а практически равенство достигается за измеримый промежуток времени. Этот противоречащий на первый взгляд вывод объясняется тем, что в составе органического вещества исходного планктона имеются, по крайней мере, две существенно различающиеся по скоростям распада фракции [1]. Легкоразлагаемая фракция (лабильная, распадающаяся в соответствии с кинетикой химических реакций 2-го порядка с константой скорости, равной примерно 2.5×10^{-3} /сутки), содержание которой в исходном планктоне составляет около 55-60%, подвергается полному распаду при температуре 20° примерно за месяц; большее время требуется для этого при температуре 8°. Очевидно, именно разложение этой части всего органического вещества водорослей в основном определяет форму кривой (рис. 2) на ее начальном участке. Действительно, расчет температурного коэффициента только для лабильной фракции ОВ показывает, что в первые 10 дней имеется практически постоянное его значение, равное 2.3, т.е. скорость распада снижается в 2.3 раза при понижении температуры на 10°.

К аналогичным результатам приводит и изменение во времени при разных температурах органического азота и фосфора.

Таким образом, зависимость процесса распада лабильной фракции ОВ водорослей от температуры в аэробных условиях подчиняется известному правилу Вант-Гоффа.

Таблица 2. Содержание органических компонентов во взвеси (анаэробные условия).

Дни отбора	Сухой вес		Углерод		Азот		Фосфор	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	760	100	382	100	70.0	100	12.4	100
12	620	82	313	82	63.7	91	9.9	80
61	-	-	210	55	28.0	40	4.1	33
166	300	39	160	42	18.9	27	2.4	19

Относительно трудноразлагаемой фракции этого сказать нельзя ввиду малого числа точек на экспериментальных кинетических кривых распада ОВ, особенно при 8°.

Анаэробные условия. Как и в аэробных условиях, отмечалось понижение скорости распада по сравнению с аналогичным опытом при 20° [2] (табл. 2). Конкретная иллюстрация на примере органического углерода (рис. 3) показывает, что наибольшие изменения происходят на начальной

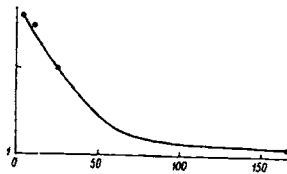
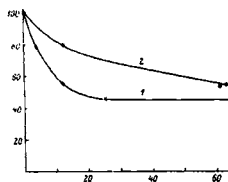


Рис. 3. Динамика органического углерода в анаэробных условиях. Обозначения те же, что на рис. 1.

Рис. 4. Динамика отношения количества распавшей части органического вещества планктона в аэробных условиях. Обозначения те же, что на рис. 2.

стадии процесса; содержание его за 12 дней снизилось на 18%, тогда как в опыте при 20° за 11 дней убыло 43%. В дальнейшем отношение коли-

чества распавшейся части органического вещества при 20° к соответствующему количеству распавшегося ОВ при 8° все уменьшается и в пределе стремится к единице (рис. 4), т.е. наблюдается та же закономерность, что и в аэробных условиях.

Таблица 3. Степень распада органического вещества синезеленых водорослей, %.

Температура, °С	Сухой вес	Углерод	Азот	Фосфор
Убыль компонентов во взвеси за 12 дней				
8	19	18	9	20
20	45	43	40	70
Убыль компонентов во взвеси за 166 дней				
8	61	58	74	81
20	66	65	69	80

Примечание. Для температуры 20° данные получены путем интерполирования.

Таким образом, и в анаэробных условиях правилу Вант-Гоффа подчиняется процесс распада органического вещества только лабильной фракции. К концу опыта во взвешенном органическом веществе как при температуре 8°, так и при 20° остаются только трудноразлагаемые соединения, т.е. в конце длительных опытов мы должны наблюдать практически одинаковую степень распада органического вещества (табл. 3). Такие же выводы справедливы и на основе изменений органического азота и фосфора.

Содержание растворенного органического углерода постепенно нарастало и к концу опыта (166 дней) достигало весьма значительной величины - 202 мгС/л (табл. 4). Примерно такая же величина (206 мгС/л) наблюдалась в опыте при 20° [2] на 25-й день. Трудно судить о точной величине температурного коэффициента в этом случае, так как максимум концентрации органического углерода здесь мог быть в промежутке между 61-м и 166-м днем, а в опыте при температуре 20° он наблюдается между 25-м и 76-м днем. Но можно уверенно предполагать, что и в данном случае правило Вант-Гоффа применимо.

Содержание органического азота в воде (табл. 4) продолжало возрастать вплоть до 61-го дня, но, очевидно, максимум достигался в промежутке между 12-м и 61-м днем, так как в аналогичном опыте при 20° соответствующий максимум приходился на 4-11-е сутки. Если и здесь применимо правило Вант-Гоффа, то наибольшая концентрация растворенного органического азота при температуре 8° должна была наблюдаться в проме-

жутке между 20-м и 30-м днем опыта. Отсутствие наблюдений в этот период не позволяет нам сделать количественные выводы о влиянии температуры на скорость накопления и распада азотсодержащих соединений в воде.

Таблица 4. Содержание растворенных органических компонентов, мг/л.

Дни отбора проб	Углерод	Азот	Фосфор	Органические кислоты
0	19.5	1.9	0.06	0
12	46.8	4.4	-	45
61	-	23.5	0	276
166	202	0	0	270

Растворенные фосфорсодержащие органические соединения, количество которых и в начале опыта было небольшим, не обнаружены аналитически уже на 12-й день, вероятно, вследствие применения метода определения органического фосфора по разнице между общим содержанием фосфора и количеством фосфатов.

Более показательно влияние температуры на динамику органических кислот. Ведь именно изменение содержания этих соединений определяет ход процесса разложения растворенного органического вещества в анаэробных условиях. Если при 20° содержание органических кислот достигло максимума на 25-й день, а на 76-й их содержание понизилось на 30%, то при 8° максимум был зафиксирован на 61-й день. Спустя 105 дней, их концентрация уменьшилась всего на 3%. Такое малое изменение содержания кислот за 105 дней при 8° дает основание полагать, что максимума концентрация органических кислот действительно достигала между 61-м и 166-м днем экспозиции. Судя по времени достижения максимума, здесь, очевидно, также применимо правило Вант-Гоффа. В этом опыте наблюдается принципиально тот же ход изменения во времени pH, щелочности, сероводорода, аммонийного азота и фосфатов (табл. 5), как и при анаэробном распаде синезеленых водорослей при 20° [2]. Но накопление неорганических компонентов в водной фазе происходит с меньшей интенсивностью, что обусловлено меньшей скоростью распада взвешенного органического вещества при 8°.

Отдельно необходимо отметить, что не было баланса соединений фосфора, что отмечалось нами и ранее [2].

О том, что доля распавшегося органического вещества планктона за длительный срок практически одинакова при температурах 20 и 8°,

Таблица 5. рН и содержание растворенных неорганических компонентов.

Дни отбора проб	рН	Щелочность, мг-экв/л	H ₂ S, мг/л	Аммонийный азот, мг/л	Фосфаты, мгР/л
0	7.25	1.93	0	0	0.06
12	-	1.72	0.4	0.4	1.34
61	5.95	4.25	8.8	18.5	7.3
166	-	4.92	-	51.0	5.9

свидетельствуют спектры поглощения света в воде при 620 и 240 нм (рис. 5).

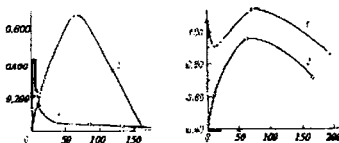


Рис. 5. Динамика величины экстинкции при 620 нм. 1 - при 20°, 2 - при 8°. По оси ординат - оптическая плотность (ОП); по оси абсцисс - время, сутки.

Рис. 6. Динамика величины экстинкции при 240 нм. Обозначения те же, что на рис. 5.

При низкой температуре фикоцианин, имеющий максимум поглощения при 620 нм, выделялся в воду со значительно меньшей скоростью (максимум достигался лишь на 60-е сутки) и, по-видимому, также медленно разрушался. При температуре 20° количество выделившегося фикоцианина достигало максимума на 5-й день, и затем он быстро разрушался. К 160-м суткам фикоцианина в воде в обоих опытах не было. При температуре 8° (рис. 6) на кривой при 240 нм не наблюдается уменьшение величины экстинкции в первые дни опыта. Это свидетельствует о плавности происходящего при температуре 8° процесса распада.

Обращает на себя внимание положение последней точки обеих спектральных кривых на рис. 6. Если при низкой температуре величина экстинкции в этой точке на 67% выше начальной величины, при температу-

ре 20° положение конечной точки ниже начальной на 20%, что также обусловлено замедлением темпа распада растворенного органического вещества при 8°.

Таким образом, понижение температуры особенно сильно проявляется в анаэробных условиях на содержании в воде промежуточных растворенных органических соединений. В последнем случае замедляется не только накопление органических кислот, но и их распад. В первое время опытов, когда в основном происходит разложение лабильной фракции взвешенного органического вещества, скорость распада при температуре 8° примерно в 2 раза меньше, чем при 20°. Это согласуется с величиной температурного коэффициента Вант-Гоффа для химических реакций.

Степень распада органического вещества планктона при 8 и 20° к концу длительных опытов близка, так как к этому времени во взвеси остается только трудноразлагаемая фракция.

Литература

1. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М. Скорость распада органического вещества фитопланктона. -Наст. сб.
 2. Бикбулатова Е.М., Скопинцев Б. А., Бикбулатов Э.С. Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в анаэробных условиях. - Наст. сб.
 3. Скопинцев Б. А. Закономерности разложения (минерализации) органического вещества отмершего планктона. - Водн. ресурсы, 1976, № 2, с. 150-160.
 4. Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М., Мельникова Н.И. Изменение химического состава воды и взвесей при распаде органического вещества фитопланктона в аэробных условиях. - Наст. сб.
 5. Скопинцев Б.А., Брук Е.С. Исследование окислительных процессов, протекающих в воде при разложении фитопланктона в аэробных условиях. - Микробиология, 1940, т. 9, № 6, с. 595-607.
 6. Jewell W.J, McCarty. Aerobic decomposition of algae. - Environmental Science and Technology, 1970, Vol.4, N10, p.1023-1031.
 7. Otsuki A., Hanya T. Production of dissolved organic matter from dead green algae cells. – Anaerobic microbial decomposition, 1972, Vol. 17. N 2, p. 258-264.
- © Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. 1979. Л.: Наука. С.204-212.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (НА ПРИМЕРЕ ПРИТОКОВ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА)

Показано, что относительно стойкая часть органического вещества притоков Рыбинского водохранилища разлагается со скоростью реакции нулевого порядка. Регенерированные при этом биогенные элементы не имеют решающего значения в пополнении запасов питательных веществ в рассматриваемом водоеме.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов деструкции автохтонных и аллохтонных органических веществ (ОВ) широко используются при оценке самоочищающей способности водоемов и водотоков, подводя к научно обоснованным нормам нагрузок различными поллютантами органической природы. Они позволяют установить долю депонированных запасов питательных элементов, вовлекаемых в биогический круговорот за данный промежуток времени, и их потенциальную значимость для фотосинтетической деятельности первичных продуцентов. Итак, можно сказать, что кинетические исследования процессов трансформации ОВ являются одними из важнейших звеньев на путях построения количественной теории функционирования водных экосистем.

Любые ОВ, как поступающие извне, так и образующиеся в самом водоеме, под воздействием физических, химических и биологических факторов неизбежно подвергаются различного рода преобразованиям. Первые две группы факторов обычно проявляются только на локальных участках и не играют значительной роли в трансформации ОВ [7, 31]. Ведущими агентами, разрушающими и преобразующими ОВ в природных водах, выступают различные гетеротрофные организмы, в первую очередь бактерии, которые используют разнообразные органические соединения в качестве конструкционного и энергетического материала [7, 41].

Обобщение многочисленных экспериментальных данных позволило почвоведом расчленить процесс трансформации ОВ на два основных, тесно связанных между собой звена - минерализацию и гумификацию [3]. Нет оснований полагать, что процессы в водной среде протекают принципиально иначе. Минерализация ведет к образованию простейших продуктов распада - CO_2 , NH_3 , и других, которые могут немедленно включаться в биотический круговорот, в то время как процесс гумификации сопровождается укрупнением и

конденсацией (уплотнением) молекул, вследствие чего эта часть ОВ становится все менее и менее доступной природному сообществу организмов. Полагают, что биогенные элементы, входящие в состав гумуса, попадая с водным стоком в водоемы, не будут принимать активного участия в формировании внутриводоемного круговорота питательных веществ.

Однако в реальных ситуациях с речным стоком в водоемы поступают трансформированные ОВ в состоянии, далеком от его полной стабилизации, поэтому при продолжающейся деградации этого вещества в окружающую среду может выделяться заметное количество простейших форм азота и фосфора. Оно будет определяться временем пребывания рассматриваемого ОВ в водоеме, направленностью процессов трансформации и скоростью его разрушения в конкретных условиях. Чрезвычайное разнообразие органических соединений, обнаруженных в гидросфере, - здесь встречаются белки, жиры, углеводы, amino- и карбоновые кислоты, алифатические и гетероциклические соединения, лигнин, целлюлоза, гуминовые и фульвокислоты и множество других, более или менее сложных по структуре и составу веществ, априори заставляют предполагать различную доступность их бактериальной агаке. Действительно, минерализация таких простых соединений, как глюкоза, аминокислоты и другие, в природных условиях проходит за считанные сутки или часы, тогда как для разложения даже части гумусовых кислот требуются долгие годы [3,17,19-23, 40, 43].

Широкие исследования механизмов и масштабов деструкционных процессов, начатые в начале века санитарными гидробиологами и специалистами по очистке хозяйственно-бытовых сточных вод, привели к вскрытию многих закономерностей, лежащих в основе химического и биохимического окисления ОВ, к выявлению основных факторов, оказывающих существенное влияние на протекание процесса. Однако, глубокий анализ обширного литературного материала, проведенный отечественными специалистами [1, 10, 11], выявил недостаточность и неоднозначность общих представлений как о механизмах, так и о динамике процесса биохимического потребления кислорода (БПК) в закрытой системе. Крайне незначительны сведения о процессах трансформации природных органических соединений, что сдерживает развитие теории для этого класса веществ и тем самым негативно влияет на решение важных народнохозяйственных задач, связанных с установлением продукционных возможностей водоемов.

Все вместе взятое стало побудительной причиной постановки задачи изучения кинетических закономерностей разложения природных ОВ на примере относительно слабо загрязненного продуктами антропогенного происхождения вод притоков и основных водных масс Рыбинского водохранилища.

Исследования развивались в следующих направлениях:

1. выбор адекватных методов описания кинетики сложных многокомпонентных систем;
2. оценка кинетических параметров разложения трудноразалагаемой и лабильной фракции природных ОВ на основе экспериментальных данных;
3. оценка времени стабилизации ОВ по отношению к возможностям его использования в качестве органического субстрата для конструкционного и энергетического обмена;
4. оценка значимости образующихся в результате биохимической деградации ОВ биогенных элементов в формировании внутриводоемного круговорота и повышении продуктивности.

Эксперименты поставлены в 1987-1988 гг. с пробами воды, отобранными в Рыбинском водохранилище с глубины 1 м в стеклянные бутылки емкостью 20 л. Спустя 1,0-1,5 сут в лаборатории воду разливали в склянки емкостью 150 мл с притертыми пробками и закрывали колпачками, заполненными той же водой. Приготовленные пробы (по 3 аликвоты на каждый срок экспозиции) ставили в темное помещение, где поддерживали постоянную температуру ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Только в сентябре 1987 г. опыт был поставлен при температуре 15°C , которая соответствовала температуре водотоков во время отбора проб. При тех же условиях в отдельных сосудах хранили и образцы воды для изучения регенерации N и P из органических соединений. В намеченные сроки по общепринятым методикам [2, 42] определяли содержание O_2 и формы N и P. За ходом нитрификации следили путем отбора проб из больших бутылей практически через сутки; их выдерживали при точно таких же внешних условиях. В начале и конце инкубации и в некоторые промежуточные сроки определяли Сорг, бихроматную окисляемость (ХПК), цветность, pH, поглощение в ультрафиолетовой области спектра. Для установления скоростей деструкции трудноразалагаемой части ОВ были поставлены аналогичные опыты с пробами вод, предварительно выдержанными в темноте в течение 2 мес.

Основной метод исследования кинетики биохимической деградации ОВ - установление количества O_2 , потребленного в опытных склянках к определенному промежутку времени, - выбран в силу его высокой чувствительности. Однако молекулярный кислород может расходоваться на окисление не только органических, но и неорганических соединений, и это обстоятельство существенно усложняет интерпретацию полученных результатов. Существуют также серьезные разночтения в исходных посылках, заложенных в саму основу понятия биохимического потребления O_2 как за определенное

количество суток, так и полного БПК, без анализа которых невозможен процесс в исследовании кинетики деструкционных процессов.

Оценка метрологических характеристик биохимического потребления кислорода

По Государственному стандарту СССР [5, с. 3] принято следующее определение: „биохимическое потребление кислорода - это количество кислорода, потребляемое при биохимическом окислении содержащихся в воде веществ в аэробных условиях“. При таком понимании процесса БПК не важно, соединения какой природы (неорганической или органической) будут трансформироваться при участии молекулярного кислорода. Более распространенное понятие БПК связывает расход O_2 только с окислением органических веществ [25]. Отсюда проистекают требования учета нитрификации и других процессов, связанных с потреблением O_2 неорганическими соединениями (например, NH_4^+ , NO_2^- , Fe^{2+} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и т. п.). Приведенные формулировки понятия БПК, однако, не противоречат друг другу, они отражают различные стороны сложной совокупности процессов, происходящих как в опытных склянках, так и в водоемах. Требуется лишь их четкое разграничение при анализе и использовании литературных данных, особенно раннего периода исследований. Первая из них (согласно ГОСТу [5]), вероятно, будет более употребительной при санитарно-гигиенических оценках качества сточных вод, особенно в связи с риском создания анаэробных условий в водоемах, поскольку при оценке возможности возникновения дефицита O_2 на участках ниже сброса сточных вод природа окисляющихся соединений не имеет значения: как неорганические, так и органические вещества приводят к неблагоприятным воздействиям в равной степени. Понятие БПК во втором смысле, т. е. в смысле трат O_2 на окисление только органических соединений, преимущественно используется в практике гидробиологических и гидрохимических исследований обычно с целью оценки лабильной фракции водорастворимых и взвешенных ОБ. Однако исследования в любой области не исключают применения результатов, подпадающих под обе формулировки.

Термином „полное“ БПК часто обозначают потребление O_2 при биохимическом окислении пробы воды, доведенном (сколько бы суток на это не потребовалось) до начала нитрификации [34]. Но в природных водах в определенные периоды бактериальные процессы преобразования форм N, в том числе и нитрификация, имеют место уже непосредственно в момент отбора проб. Естественно, они будут продолжаться и в опытных склянках с пробами. При нормальном протекании процесса нитрификация наступает спустя

7-10 сут после постановки опытов. Эти наблюдения исключают возможность широкого использования понятия „полного“ БПК в такой трактовке и тем самым результатов опытов, опирающихся на это понятие. Иногда 20-суточное БПК отождествляют с „полным“ [13, 21, 44], хотя хорошо известно, что потребление O_2 в воде не прекращается и спустя 1,0-1,5 мес.

Используется и понятие „расчетного полного“ БПК, которое получают путем умножения количества ОВ на среднее значение кислородного эквивалента, равного 1,4 [21]. Приведенная схема его вычисления прямо указывает на то, что получающееся значение характеризует ОВ по количеству O_2 , необходимому для его полного окисления, т. е., по сути, должна быть ближе к экспериментально определенной бихроматной окисляемости. Количество O_2 , рассчитанное по уравнениям кинетических кривых, также может приниматься за „полное“ БПК [16].

Неоднозначность критериев „полного“ БПК связана не только с невозможностью установления метрологических характеристик, но и с чрезвычайно сложной картиной процессов окисления. Разложение трудноокисляемых соединений может длиться годами, а лабильных веществ - несколько суток. Эти обстоятельства ставят под сомнение целесообразность применения „полного“ БПК в качестве независимого параметра, и, в конечном счете, от него как нормируемого показателя качества вод отказываются.

При кинетических исследованиях все эти факторы непременно должны быть учтены. Наряду с этим чрезвычайная сложность химического состава природных ОВ создает дополнительные трудности. Теоретическая и практическая невозможность полного описания рассматриваемой системы приводит к необходимости существенного ее упрощения, что может быть достигнуто путем искусственного выделения в составе ОВ ряда фракций, обладающих примерно одинаковыми кинетическими характеристиками. Какие возможности здесь имеются?

Кинетика процесса БПК и фракционность ОВ. Значения 5-суточного и других краткосрочных экспериментов могут дать лишь очень приближенное представление об относительном содержании ОВ, способных окисляться микроорганизмами в первую очередь, т. е. нестойких соединений. Для оценки масштабов потребления O_2 в самих водоемах необходимы значения БПК, полученные при более длительном хранении вод. Такие эксперименты проводились с давних пор. В опытах с зимними водами рек Волги и Москвы, длившихся в течение 8 мес при температуре 14-24°C, цветность убывала на 42-46 %, окисляемость по Кубелю - на 30-34 %, NO_{3^-} - на 40-54 %, $PO_{4^{3-}}$ - на 42-50 % [21].

В другой серии опытов [19], поставленных на 16 пробах воды различных рек Подмоскovie и прилегающих районов, цветность убывала на $3-10^{\circ}$ или не менялась вовсе; содержание фосфатов увеличилось на 12-120 мкг/л, нитратов - на 0,05—1,85 мг/л. За 3 мес хранения при температуре 15-20°C БПК изменилось в пределах 11-50 % от вычисленной потребности в кислороде. Самые низкие значения были получены для вод, богатых гуминовыми веществами болотного происхождения, а также для вод, отобранных в зимнее время. Самые высокие значения характерны для летних проб с относительно малым преобладанием лабильных органических соединений. Одновременно было установлено, что спустя 40-60 сут процессы в опытных склянках стабилизируются, и с этого времени O_2 расходуется только на окисление сложного комплекса стойких ОВ. Для семи отдельных проб разных речных вод, отобранных в весенне-летний период, отношение потребления O_2 за 10 сут для периода инкубации 90-100 сут к вычисленному полному БПК составило от 0,7 до 1,8 %, несмотря на большой размах колебаний окисляемости (от 2,2 до 27,1 мг/л). Полученные результаты были использованы для весьма приближенной оценки скоростей окисления стойкого ОВ. Расчет показал, что при температуре 15-20°C за год в водоемах может подвергаться деградации от 25 до 68 % (в среднем 50 %) такого вещества, при температуре 8 и 0°C соответственно 23 и 10 % [19].

Из опытных данных по биохимическому потреблению O_2 органическим веществом нефилтрованных природных вод известно, что процесс в основном заканчивается также за 20-30 сут [19]. В. Т. Каплин [6] предлагает различать три группы веществ - биологические мягкие, промежуточные и биологически жесткие.

Изучив кинетику распада ОВ морских вод, Огура [37] выделил две лабильные и одну стабильную фракции. Приблизительно 10-20 % приходилось на первую лабильную фракцию, 30-40 % - на вторую, а остальные 50% были представлены трудноразлагаемыми соединениями. Константы скорости разложения составляли $0,0052 \text{ сут}^{-1}$ для валового вещества и $0,033 \text{ сут}^{-1}$ для первой лабильной фракции.

Трехкомпонентной системой пользовались и при исследованиях способности природных ОВ поддерживать жизнедеятельность бактериального ценоза в течение длительного времени. Выделено три фракции: легкоусвояемая, разложение ОВ которой заканчивается в первые 3-5 сут, слабоусвояемая - в промежутке между 5 и 55 сут, трудноусвояемая - после 55 сут до конца экспозиции [13, 14]. За 1 год в экспериментальных условиях распалось от 51 до 93 % наличного количества ОВ воды Рыбинского водохранилища, что свидетельствует о его высокой трофической ценности. Несмотря на отсутст-

вие серьезного кинетического анализа, полученные данные [14] расширили наши представления об интенсивности процессов, происходящих в опытных склянках, и позволили в первом приближении оценить роль различных фракций ОВ в метаболизме микрофлоры. Индивидуальные скорости обновления или деструкции конкретных соединений, а также отдельных фракций ОВ в конкретных сообществах особенно важны для экологии, в том числе и водной. В длительных экспериментах по исследованию биохимического разложения ОВ отмершего фитопланктона было показано, что процесс удается описать с достаточной для многих практических целей точностью, если принять, что в составе исходного ОВ присутствуют, по крайней мере, две различающиеся по своим скоростям распада фракции [4]. К трудноразлагаемой (стойкой) фракции исходного планктона условно отнесены органические соединения и фрагменты сложных веществ, скорость распада которых близка или совпадает со скоростью деструкции части ОВ, остающейся к концу опыта. Эта фракция включала также и лабильные („потенциально устойчивые“) соединения, из которых в процессе трансформации могли образоваться относительно устойчивые к бактериальному воздействию соединения. Остальная часть отнесена к легкоразлагаемой (лабильной) фракции, которая разлагалась примерно за 1 мес. Количество трудноразлагаемой фракции составляло 40-45 % исходного вещества.

Двухкомпонентной моделью этого типа мы будем пользоваться и в дальнейшем, поскольку, как показывает опыт, попытки увеличения количества рассматриваемых фракций до трех и выше неоправданно усложняют формально-кинетическое описание системы, не внося существенных изменений в понимание процесса. Такая модель строится из того, что каждая фракция с начала опыта разлагается с присущей только ей скоростью. Множество приемов, предложенных для анализа экспериментальной кинетической кривой, предполагает, что выбор из них может быть сделан только на основе тщательного методологического анализа.

Кинетические модели процессов разложения ОВ.

Строгое аналитическое представление скоростей разложения исключительно сложной системы сталкивается с непреодолимыми трудностями не только технического порядка. Принципиальная невозможность ее полного описания определяется существованием необозримых флюктуации концентраций и состояний веществ в пространстве и времени в совокупности с высокой вариабельностью сообществ организмов-деструкторов. Осознание этого факта давно привело исследователей к отказу от заведомо бесплодных попыток полного описания процессов и переходу к моделированию процес-

сов минерализации с помощью простейших уравнений формальной химической кинетики.

Исторически первым на этом пути было использование уравнений реакций первого порядка, и эта модель до настоящего времени остается наиболее употребительной в практике гидрохимических и санитарно-гидробиологических исследований.

В этой модели [27, 29] скорость убыли ОВ в результате микробиального окисления в соответствии с общим уравнением $C \rightarrow B$ в любой момент времени t прямо пропорциональна его наличному количеству C , т. е.

$$dC/dt = k_1 C, \quad (1)$$

или в интегральной форме

$$C = C_0 \cdot 10^{-k_1 t} \quad (2)$$

где C_0 - концентрация ОВ в начале опыта; $k_1 = 0,4343k$ - константа скорости реакции 1-го порядка. На практике часто принимают, что изменения концентрации исходного вещества и В (продукта реакции) связаны между собой соотношением

$$-dC/dt = dB/dt,$$

или в интегральной форме $C_0 - C = B - B_0$

хотя, строго говоря, они справедливы только для гомофазных реакций, протекающих в замкнутой системе. Величина $C_0 - C = C_1$ характеризует глубину превращения, т. е. определяет количество вещества, окислившегося к данному времени. Она равна нулю в начальный момент и растет по мере накопления

продуктов реакции. Замена C на $C_0 - C_1$ в уравнении (2) приводит к формуле

$$C_1 = C_0(1 - 10^{-k_1 t}). \quad (3)$$

Широкое распространение этого подхода в гидрохимической и гидробиологической практике связано с тем обстоятельством, что он точно отражает кинетику БПК в тех случаях, когда разложение ОВ в замкнутых склянках проходит в соответствии с уравнением односторонней химической реакции первого порядка. В терминах БПК ее можно записать следующим образом:

$$\text{БПК}_t = \text{БПК}_\infty(1 - 10^{-k_1 t}), \quad (4)$$

где БПК_∞ - так называемое „полное“, или расчетное, БПК (в сущности, значение этого параметра при $t = \infty$); БПК_t - количество потребленного O_2 к данному моменту времени.

Уравнение (4) содержит два неизвестных параметра - константу скорости k_1 и БПК_∞ . Для их оценки по экспериментально полученной кинетической кривой реакции предложено несколько приемов. Теоретически было показано [8], что если на кинетической кривой первого порядка взять точки, свя-

занные соотношением $t_2 = 2t_1$, то рассматриваемые искомые величины можно вычислить по следующим формулам:

$$\text{БПК}_\infty = \text{БПК}_t^2 / (2\text{БПК}_t - \text{БПК}_{2t}); \quad (5)$$

$$k_1 = (1/t) \lg[\text{БПК}_t / (2\text{БПК}_t - \text{БПК}_{2t})]. \quad (6)$$

Нами получены аналитические решения для системы уравнений вида (4) и при соотношении $t_2 = 3t_1$. Однако они довольно громоздки, например:

$$\text{БПК}_\infty = (3\text{БПК}_t^2 + \text{БПК}_t \sqrt{4\text{БПК}_t \text{БПК}_{3t} - 3\text{БПК}_t^2}) / 2(3\text{БПК}_t - \text{БПК}_{3t}),$$

и вряд ли могут найти широкое применение в практических исследованиях.

Фуджимото [29] и другие [27, 32] представили графические способы решения исходного уравнения (4), пригодные для оценки параметров БПК и k_1 по экспериментальным данным, полученным как через регулярные, так и нерегулярные промежутки времени. Они показали, что основное уравнение (4) можно преобразовать и привести к следующему виду:

$$\text{БПК}_{t+h} = \text{БПК}_\infty (1 - 10^{-k_1 h}) + 10^{-k_1 h} \text{БПК}_t \text{ или} \\ (\text{БПК}_{t+h} - \text{БПК}_t) / \text{БПК}_\infty (1 - 10^{-k_1 h}) + \text{БПК}_t / \text{БПК}_\infty = 1$$

Графики этих функций в координатах БПК_{t+h} или $(\text{БПК}_{t+h} - \text{БПК}_t)$ относительно БПК_t суть прямые линии, отсекающие на оси абсцисс отрезки, пропорциональные k_1 в первом случае и БПК_∞ во втором, и по которым легко установить численные значения соответствующих параметров.

Выполнение линейной зависимости между этими величинами, а также между $\lg \text{БПК}_t$ или $\lg (\text{БПК}_\infty - \text{БПК}_t)$ и временем реакции, является основным критерием, позволяющим считать, что исследуемый процесс подчиняется кинетике реакций 1-го порядка.

Однако уже на ранних этапах исследований биохимической деструкции ОВ было обнаружено, что далеко не весь эмпирический материал может быть описан формально-кинетическими уравнениями 1-го порядка. Были предприняты попытки представления процесса кинетическими уравнениями более высоких порядков, в том числе 2-го. В соответствии с этой моделью скорость убыли ОВ пропорциональна квадрату его наличной концентрации в каждый данный момент времени, т. е.

$$-dC/dt = k_2 C^2 \quad (7)$$

Интегрирование при начальных условиях $C = C_0$ при $t = 0$ дает

$$k_2 = (1/t)(C_0 - C) / C_0 C. \quad (8)$$

Заменой $C = C_0 - C_1$ оно приводится к виду (разрешенному относительно C_1 ,

$$C_1 = k_2 C_0^2 / (1 + k_2 t C_0). \quad (9)$$

В терминах БПК уравнение (9) выглядит следующим образом:

$$k_2 = (1/t) \text{БПК}_t / [\text{БПК}_\infty (\text{БПК}_\infty - \text{БПК}_t)]. \quad (10)$$

Все величины в уравнениях (8) - (10) те же самые, что и в (2) - (4), за исключением константы скорости реакции, которая имеет размерность литр на миллиграмм в сутки.

Попытки применить эти уравнения к экспериментальным данным привели к конфликтной ситуации. Некоторые исследователи нашли, что уравнения реакций 2-го порядка способны описывать процесс БПК так же хорошо, как и 1-го [45], или что их применение лучше приближает результаты опытов [10, 28, 30, 35]. Другие обнаружили, что уравнения реакции 1-го порядка дают лучшие результаты, когда константы скорости ниже $0,2 \text{ сут}^{-1}$, а 2-го порядка - при константе скорости выше этого значения [36]. В такой ситуации правомерно поставить вопрос: возможно, уравнения более высокого порядка позволят точнее описать кинетику деструкционных процессов?

Уравнение кинетической кривой произвольного порядка можно представить в виде

$$-dC/dt = k_n C^n. \quad (11)$$

Интегрированием при начальных условиях $C = C_0$ при $t=0$ и $n \neq 1$ оно приводится к соотношению:

$$1/C^n - 1/C_0^n - 1 = (n-1) k_n t \quad (12)$$

При замене C на $C_0 - C_t$ и последующем выражении в терминах БПК уравнение (12) приобретает окончательный вид:

$$\text{БПК}_t = \text{БПК}_\infty - [(n-1) k_n t + \text{БПК}_\infty^{1-n}]^{1/(1-n)}. \quad (13)$$

Разработаны методы решения этого уравнения, позволяющие определить как порядок реакции, так и константы скорости [26, 38], но в практически важных случаях они требуют предварительного знания «полного» БПК, которое само должно быть установлено из тех же самых опытных данных. Попытки решить это уравнение сразу для n , k_n и БПК_∞ , используя методы нелинейной регрессии, приводят к весьма ненадежным результатам из-за существования чрезвычайно сильных связей между указанными величинами.

Более приемлемым представляется подход, при котором порядок реакции задается заранее и решение ищется для оставшихся двух величин: k_n и БПК_∞ .

Попытки воспользоваться уравнениями кинетических кривых 2-5-го порядков для прямого описания процесса распада ОВ отмершего фитопланктона как в аэробных, так и анаэробных условиях, не привели к положительным результатам; вычисленные константы скорости по мере глубины превращения исходного материала постепенно убывали [4]. Не привели к успеху аналогичные попытки внести коррективы и в описание процесса БПК. Только для 12 из 21 испытанных образцов природных вод с возрастанiem порядка кинетической кривой от 1-го до 4-го достигалось лучшее приближение к экспериментальным данным, 5 образцов лучше следовали кинетике 1,5-го по-

рядка, 2 образца - 1-го порядка и по одному - 2,5- и 3-го порядка [33]. Одновременно было показано, что по мере возрастания порядка кинетической кривой расчетные значения «полного» БПК увеличиваются и с некоторого момента начинают превышать бихроматную окисляемость, которая, как известно, характеризует количество O_2 , необходимое для полного окисления всего наличного ОВ. Таким образом, выяснилось, что ни одна из модификаций экспоненциального уравнения вида (13) не в состоянии отразить кинетику процессов деструкции в общем виде.

Параллельно предпринимались усилия и в других направлениях. Было показано [10], что кинетические кривые расщедования O_2 в БПК-тестах условно можно разделить на моно- и мультстадийные, причем даже ряд моностадийных кривых, как это показано и выше, не поддаются количественной оценке с помощью простейших уравнений формальной кинетики вида (13). К мультстадийным отнесены кривые потребления O_2 , состоящие из нескольких участков, которые могут быть достаточно четко отделены друг от друга по характерным признакам и которые могут быть описаны идентичными или отличающимися функциями. Наличие на кривых потребления O_2 различных участков означает, что развитие процесса в каждом случае определяется сложной совокупностью физических, химических и биологических факторов, которые проявляются в конкретные периоды не в одинаковой степени. Выделено по крайней мере 12 типов кинетических кривых потребления O_2 , среди них линейный, параболический, экспоненциальный, автокаталитический и различные их комбинации [10]. Многочисленность функций во многом связана со стремлением как можно полнее охватить экспериментальный материал, относящийся как к незагрязненным, так и самым разнообразным типам сточных вод без учета специфики объекта. Естественно, что сточные воды, особенно промышленные, могут содержать вещества, для разрушения которых природные сообщества организмов или хотя бы их определенная часть должны выработать специфические ферменты. Это ведет к существенной задержке потребления O_2 в начальные периоды и его ускорению в последующие, более поздние сроки инкубации. К существованию лаг-фазы может приводить и необходимость адаптации бактериального ценоза к новым, изменившимся условиям среды их обитания.

Кривые с лаг-фазой могут быть отражены с помощью уравнений кинетических реакций автокаталитического типа. Наиболее сложная картина изменения концентрации растворенного O_2 со временем наблюдается на пробах сточных вод при длительных сроках наблюдений или на пробах природных вод с внесенными в них различными добавками ОВ [9]. Иногда отчетливо прослеживается существование второго и последующих максимумов, кото-

рые в ряде экспериментов могут не регистрироваться из-за сравнительно больших интервалов времени между наблюдениями после первых 10 сут экспозиции или неосознанно нивелироваться при проведении сглаженных кривых. Достаточно широкий спектр экспериментальных данных отражается уравнениями автокаталитической реакции, причем за автокатализирующий компонент принимается концентрация бактерий [11, 39]. Этот элемент, ранее не учитываемый в кинетических схемах, существенно расширяет возможности использования модели для описания кинетики БПК в самых различных водных средах и в различных условиях. Тем не менее и эта схема не решает всех проблем, связанных с моделированием кинетики процесса БПК, в частности, не может отразить многостадийность развития процесса и тем самым имитировать все многочисленные типы кривых потребления O_2 .

Глубокое проникновение в существо вопроса позволило отечественным исследователям прийти к важным выводам [10, 11]: без учета особенностей динамики популяции микроорганизмов модели БПК могут найти лишь ограниченное применение, для описания процесса необходимо использовать комбинацию нескольких одинаковых или различных формул. Стремление к возможно более подробному отражению сложной реальности и охвату всего многообразия экспериментальных данных привело к идее создания имитационных моделей, базирующихся на системах дифференциальных уравнений, которые в подавляющем большинстве случаев не имеют аналитического решения и требуют применения современной вычислительной техники. Детальный анализ возможностей полного портретного моделирования [10-12], учитывающего весь комплекс физических, химических и биологических процессов, связанных с трансформацией ОВ в водных экосистемах, выявил противоречивость существующих основных представлений о многих процессах и механизмах, управляющих процессом потребления O_2 в закрытых и открытых системах. Результаты портретного моделирования показали также, что существующие представления не могут служить достаточной основой для построения непротиворечивой в своих существенных деталях картины динамики целостной БПК-системы. В то же время имитационные модели, не отражая все известные многочисленные типы БПК-кривых, существенно проигрывают предложенным ранее уравнениям формальной кинетики в наглядности и простоте приложений. По этим и некоторым другим причинам в исследованиях процессов разложения ОВ притоков Рыбинского водохранилища будем пользоваться простыми уравнениями формальной кинетики.

Деструкция органического вещества притоков Рыбинского водохранилища. В Рыбинское водохранилище впадают 64 реки, длина каждой из которых превышает 10 км [15]. На бассейны трех основных - Волги (60 000 км²), Мо-

логи (29 000 км²) и Шексны (19 000 км²) - в сумме приходится около 72 % всей площади водосбора водохранилища. По многолетним данным, сток половодья этих рек составляет 54 %, на летне-осенний период падает 30 % стока и на зимний - 16 %. Распределение годового стока между основными притоками следующее. Волга (36 %), Молога (13 %) и Шексна (15 %) дают почти 2/3 общего притока в водохранилище, а 36 % - средние и малые реки, из которых самые крупные - Чагодошча (приток Мологи), впадающая выше зоны выклинивания подпора, Суда, Сить, Согожа и Ухра. Средний многолетний весенний сток Волги в створе Угличского гидроузла равен 44 %, летний - 15 %, осенний - 17 %, зимний - 24 % годового. Сезонное распределение стока рек Волги и Шексны во многом определяется водностью года. В маловодные годы весенний сток может быть в 2 раза меньше, чем в многоводные [15].

Бассейны рек сильно отличаются по степени заболоченности, залесенности, почвенному покрову, гидрологическим условиям и хозяйственной освоенности. Различия в литологии водосборов обуславливают и существенные вариации в содержании ОВ. В 1981 - 1982 гг. во время половодья и паводков в воде незарегулированных Чагодоши и Суды цветность достигала 130-225°, а в других незарегулированных реках изменялась в пределах 40-165° платиново-кобальтовой шкалы. Высокой была и концентрация Сорг, которая коррелировала с цветностью: 16-20 мг/л - для Чагодоши и Суды и 7-15 мг/л - для остальных рек. В меженные периоды такая закономерность не прослеживалась.

Для зарегулированных рек Шексны и Волги сезонные изменения концентрации Сорг были относительно невелики: соответственно 8-12 и 6-13 мг/л. Зависимость между объемом водного стока и содержанием ОВ отсутствует.

В 1987-1988 гг. общепринятые показатели ОВ, так же как и значение рН и содержание различных форм биогенных элементов, не выходили за пределы, характерные для соответствующих сезонов более ранних лет (табл. 1). Это обстоятельство подчеркивает возможность применения основных результатов кинетических исследований в широком интервале времени.

Кинетические закономерности разложения стойкой фракции ОВ.

Известно, что при экспозиции проб в темноте при температуре, близкой к 20°C, биохимическая деструкция лабильной части ОВ обычно заканчивается за 20-30 сут. Дальнейшее их хранение ведет к разложению относительно трудноокисляемой фракции. Такая ситуация, очевидно, позволяет установить ее кинетические характеристики. Для этого пробы воды из 6 основных притоков Рыбинского водохранилища, отобранные в сентябре и выдержанные предварительно в темноте в течение 2 мес, насыщали воздухом, разливали в опытные склянки и через 23, 62 и 100 сут с начала нового эксперимента в них

определяли потребление O_2 и ХПК. По опытным данным рассчитывали константы скорости разложения в предположении, что процесс следует кинетике реакций нулевого или первого порядка.

Результаты показывают, что константы скорости 1-го порядка k_1 для всех вод с течением времени возрастают примерно в 2 раза, тогда как расчет по нулевому порядку приводит к их постоянству во время всего срока наблюдений (табл. 2). Односуточное БПК, которое, по сути, тождественно константе скорости нулевого порядка, сохраняет свое практически постоянное значение для конкретных притоков, варьирует в пределах 0,032-0,054 мг/(л сут) для разных вод. Можно заметить, что чем выше содержание ОВ, оцениваемого по ХПК, тем выше и деструкция ОВ в расчете на 1 сут.

Синхронность хода параметров, характеризующих трудноразлагаемое ОВ, наводит на мысль, что их отношение для вод различных рек будет различаться в существенно меньшей степени, чем отдельно взятые ХПК и односуточное БПК. Действительно, из наших данных видно, что отношение $\lambda = k_d/\text{ХПК}$, по смыслу соответствующее удельной скорости разложения, имеет практически постоянное значение, равное $(1,4 \pm 0,1)10^{-3} \text{ сут}^{-1}$ (см. табл. 1 и 2) и, на наш взгляд, может служить единственной характеристикой кинетики биохимической деструкции трудноразлагаемой фракции ОВ широкого класса, возможно, всего многообразия природных вод. Только отсутствие более представительной выборки экспериментальных данных в настоящее время не позволяет распространить это утверждение на все типы вод; здесь необходимы дополнительные исследования.

Постоянство удельной скорости деструкции трудноокисляемых гумусовых веществ, по крайней мере, для вод притоков Рыбинского водохранилища, приводит к простому методу оценки их константы скорости. Для этого ХПК данной фракции достаточно умножить на приведенный выше коэффициент, равный $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$. Однако нет необходимости в специальном отдельном определении ХПК стойкой фракции, если имеются данные по биохимическому потреблению O_2 валовым ОВ за достаточно длительные сроки экспозиции и химическому потреблению O_2 исходной пробы. Их разность сразу приводит к искомому значению. В дальнейшем мы часто будем опираться на этот результат.

Закономерности разложения лабильной фракции ОВ.

Выделение лабильной фракции. Чтобы установить закономерности разложения лабильной фракции валового ОВ, в конкретных образцах природных вод предварительно необходимо определить ее количество.

Таблица 1. Органическое вещество и биогенные элементы в воде рек

Река	рН	Цветность, градусы	ХПК мг/л	Сорг мг/л	N-NH ₄ [*] мг/л	N-NO ₂ ⁻ мг/л	N-NO ₃ ⁻ мг/л	NO ₂ ⁻ мг/л	P-PO ₄ ³⁻ мкг/л	Робщ мкг/л
Волга	7.55	45	20.2	11.8	0.35	6	0.95	1.90	86	90
Шексна	7.42	55	22.6	10.1	0.06	7	0.26	0.66	20	34
Согожа	7.45	30	9.8	4.3	0.22	6	0.66	1.10	58	72
Чаглоша	7.22	65	16.5	7.6	0.09	4	0.67	1.00	41	60
Ухра	7.40	20	7.1	2.6	0.19	5	0.67	1.10	40	60
Молога	7.34	25	10.8	5.9	0.10	3.5	0.90	1.22	42	50
Май 1987 г.										
Волга	7.65	50	21.6	9.5	0.17	10	0.84	1.62	45	105
Шексна	7.45	45	27.7	10.0	0.07	4	0.34	0.90	5	90
Чаглоша	7.15	170	40.5	18.1	0.07	3	0.14	0.90	15	55
Ухра	7.65	100	31.8	12.9	0.09	6	0.21	1.10	20	95
Суда	7.15	170	43.0	18.1	0.06	3	0.18	1.00	12	45
Сентябрь, 1988 г.										
Волга	7.88	55	23.7	11.2	0.04	12	0.38	1.00	78	120
Шексна	7.55	55	28.2	12.0	0.06	5	0.15	0.78	6	77
Согожа	7.85	90	30.2	12.4	0.04	6	0.29	0.96	44	150
Чаглоша	7.55	180	42.2	18.0	0.03	2	0.22	0.90	28	60
Ухра	7.90	65	26.7	12.0	0.04	4	0.12	1.00	40	90

Молога	7.90	75	29.4	12.7	0.02	4	0.25	0.96	42	72
Сула	7.63	160	44.2	19.8	0.03	4	0.20	0.88	25	55
Сить	8.05	55	28.1	11.2	0.05	5	0.24	0.90	41	75
Март 1988 г.										
Волга	-	45	19.4	9.3	0.20	9	0.65	1.44	89	95
Молога	-	50	25.0	10.4	0.03	5	0.53	1.80	37	59
Рыбинская	-	60	29.0	14.1	0.03	0	0.38	1.60	30	50
ГЭС										

Таблица 2. Кинетические характеристики разложения стабильной фракции ОВ при различной экспозиции (сут).

Река	БПК, мг/л			$k_0 \cdot 10^3$, мг/(л сут)		$k_1 \cdot 10^3$, сут ⁻¹		$K_{ср} \cdot 10^2$, сут ⁻¹	ХПК, мг/л	$\lambda \cdot 10^3$, сут ⁻¹
	23	62	100	23	62	23	62			
Сить	0.8	2.2	3.3	3.4	3.5	3.2	5.2	7.7	25.5	1.3
Молога	0.7	2.4	3.5	3.2	3.9	3.5	4.5	8.2	27.0	1.3
Чагодоца	1.3	3.5	4.9	5.6	5.6	4.9	5.7	8.4	36.7	1.5
Сула	1.1	3.2	4.9	4.8	5.1	4.9	4.8	7.5	38.8	1.3
Шексна	0.6	2.5	3.5	2.4	4.0	3.5	3.6	8.8	24.2	1.4
Ухра	0.9	2.3	3.3	3.7	3.7	3.3	5.6	8.0	23.5	1.5

Таблица 3. Биохимическое потребление кислорода (мг/л молекулярного кислорода) с учетом (А) и за вычетом (В) нитрификации при различной экспозиции (сут) в марте 1987 г.

Река	А										В										(А-В)100/А, %									
	3	6	10	19	30	3	6	10	19	30	3	6	10	19	30	3	6	10	19	30	3	6	10	19	30					
Волга	1.08	1.70	3.03	3.65	4.48	0.97	1.02	1.60	1.59	2.42	1.0	1.02	1.60	1.59	2.42	10	40	47	56	46	0	0	0	0	0					
Согожа	0.63	0.91	1.65	2.72	3.29	0.63	0.91	-	1.67	2.24	0	0	1.67	2.24	0	0	-	-	39	32	0	0	0	0	0					
Шексна	0.39	0.85	0.99	1.61	3.45	0.35	0.76	0.77	1.31	3.16	10	11	1.31	3.16	10	11	22	19	8	0	0	0	0	0						
Чагодоща	0.51	1.08	1.25	1.99	2.70	0.46	0.76	0.84	1.21	1.92	10	30	1.21	1.92	10	30	33	39	29	0	0	0	0	0						
Ухра	0.85	1.19	1.25	1.93	2.92	0.68	0.60	0.66	1.31	1.87	20	50	1.31	1.87	20	50	47	32	36	0	0	0	0	0						
Молога	1.07	1.30	1.90	2.26	-	1.07	1.26	1.67	1.79	-	0	4	1.67	1.79	-	0	4	12	21	-	0	0	0	0	0					

Таблица 4. Биохимическое потребление кислорода (мг/л молекулярного кислорода) с учетом (А) и за вычетом (В) нитрификации при различной экспозиции (сут) в мае 1987 г.

Река	А										В										(А-В) 100/А, %									
	4	6	10	19	31	4	6	10	19	31	4	6	10	19	31	4	6	10	19	31	4	6	10	19	31					
Сула	1.23	1.47	2.09	3.29	4.49	1.23	1.47	2.09	3.29	4.49	-	-	2.09	3.29	4.49	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0					
Шексна	1.65	2.04	2.58	3.47	4.37	1.64	2.03	2.47	3.31	3.78	1	1	2.47	3.31	3.78	1	1	4	5	14	0	0	0	0	0					
Ухра	1.08	1.50	2.22	3.50	4.61	0.88	1.10	1.59	2.49	3.60	19	27	1.59	2.49	3.60	19	27	28	29	22	0	0	0	0	0					
Волга	2.28	2.73	3.95	5.10	6.08	2.21	2.37	2.87	3.82	4.80	3	13	2.87	3.82	4.80	3	13	27	25	21	0	0	0	0	0					
Чагодоща	1.23	1.62	2.33	3.80	4.97	1.22	1.56	2.23	3.34	4.38	1	4	2.23	3.34	4.38	1	4	4	12	12	0	0	0	0	0					

Как отмечалось ранее, общее потребление O_2 сообществом организмов в опытных склянках обусловлено не только процессами окисления органических соединений, но и тратами O_2 на нитрификацию аммонийного азота, как содержащегося в исходной пробе, так и образующегося на первой стадии бактериального окисления ОВ. Эти траты находили путем умножения накопленных за определенный промежуток времени количеств азота нитритов и нитратов на пересчетные коэффициенты (3.43 - для нитритов и 4.57 - для нитратов), полученные на основе стехиометрии реакций окисления аммиака в соответствующие формы. Для каждого из сроков экспозиции вводили необходимые поправки. Таким образом находили количество O_2 , пошедшее на полное окисление только безазотистой части ОВ. Результаты показывают, что на нитрификацию в отдельные сроки эксперимента расходуется более 50 % всего потребленного биохимическим путем кислорода (табл. 3 и 4).

Дальнейший расчет велся в предположении, что за 30 сут и более деструкция лабильной части ОВ заканчивается и количество потребленного O_2 (за вычетом нитрификации) представляет собой сумму БПК части стойкой и лабильной фракций за этот период. Из бихроматной окисляемости исходной пробы $XПК_{обн}$ вычитали значение БПК₃₀ и получали некую величину $XПК_{30}$, которая характеризует исключительно трудноразлагаемую фракцию ОВ данной пробы. В соответствии с выводами предыдущего параграфа умножение удельной константы скорости $\lambda = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$, постоянной для всех образцов исследуемых речных вод, на $XПК_{30}$ относительно стабильной фракции ОВ приводит к конкретному значению его константы скорости распада. Последняя, как мы уже знаем, позволяет рассчитать количество труднодоступной микроорганизмам фракции ОВ (по потреблению O_2) для любого момента времени по очень простой формуле:

$$БПК_t^{ст} = k_0 t.$$

Вычитая из общего БПК_t, потребление O_2 относительно стабильной фракцией $БПК_t^{ст}$, получаем необходимое для дальнейших выкладок БПК только лабильной фракции. Полученные таким образом значения БПК за все сроки экспозиции и послужили отправным материалом для исследования кинетики распада.

Лабильная фракция подледного периода.

Хорошо известно, что легкоразлагаемые части водного гумуса и планктонных организмов состоят из одних и тех же биохимических компонентов - белков, углеводов и липидов [18, 21] и поскольку, как показано нами ранее [4], лабильная фракция ОВ отмершего фитопланктона в аэробных условиях подвергается деструкции в соответствии с кинетическим уравнением реакции 2-го порядка, а в анаэробных - 1-го, то порядок реакции разложения ана-

логичной доли растворенного ОВ, по всей вероятности, не должен превышать этих величин. Как показывают прямые расчеты, для рек Согожи и Чагодычи хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями для всех сроков экспозиции сохраняется, если вычисления проведены в соответствии с кинетикой 2-го порядка (табл. 5 и 6). Однако для вод Волги, Шексны и Ухры ни одно из проверенных уравнений не подходит для удовлетворительного описания процесса. Основную причину этого мы видим в том, что могли возникнуть существенные погрешности в определении количества лабильной фракции, связанные с тем, что в зимний период потребление O_2 на нитрификацию и на окисление ОВ находилось по разнице двух больших значений.

Вторым фактором, вызывающим отклонения протекания реакции от закономерностей реакций простых типов, по-видимому, является то, что в периоды интенсификации нитрификационных процессов происходит торможение основного процесса окисления ОВ. Кривая потребления O_2 лабильной фракцией в этот период выходит на плато и только спустя некоторое время приобретает «нормальный» вид. Такой ход протекания деструкции ОВ не может быть описан какой-либо одной функцией.

Таблица 5. Биохимическое потребление кислорода (мг/л молекулярного кислорода) при распаде лабильной фракции зимних вод в марте 1987 г.

Органическое вещество	Экспозиция, сут				
	3	6	10	19	30
р. Согожа ($k_{\text{Oст}} = 0.011$)					
Суммарное	0.63	0.91	-	1.67	2.24
Стойкое	0.03	0.06	0.10	0.21	0.33
Лабильное:					
по разнице	0.60	0.85	-	1.46	1.91
по 1-му порядку	0.49	0.86	1.20	1.62	-
по 2-му порядку	0.62	0.93	1.17	1.44	-
р. Чагодыча ($k_{\text{Oст}} = 0.020$)					
Суммарное	0.46	0.76	0.84	1.21	1.92
Стойкое	0.06	0.12	0.20	0.38	0.60
Лабильное:					
по разнице	0.40	0.64	0.64	0.93	1.32
по 2-му порядку	0.40	0.61	0.78	0.97	-

Для проб р. Мологи и водовода Рыбинской ГЭС, отобранных в марте 1988 г., разложение лабильной части ОВ удовлетворительно аппроксимируется

Таблица 6. Константы скорости распада лабильной фракции зимних вод в марте 1987 г.

Порядок реакций	Экспозиция, сут					$k_{cp}10^2$
	3	6	10	19	30	
р. Согожа						
0	20	14	-	8	1	-
1	5.5	4.2	-	3.3	-	4.3
2	8.0	7.0	-	9.0	-	8.0
р. Чагодоша						
0	13	11	6.0	5	4	-
1	5	4.8	2.9	2.8	-	-
2	11	12	-	10	-	11

кинетическим уравнением реакций 1-го порядка до 20-25 сут экспозиции, хотя для Волги вплоть до 14-х суток процесс еще лучше может быть описан уравнением 2-го порядка (табл. 7, 8).

Учитывая указанные выше возможные ошибки в определении количества лабильной фракции, вряд ли будут целесообразными попытки более адекватного портретного моделирования процесса в зимний период.

Таблица 7. Биохимическое потребление кислорода (мг/л молекулярного кислорода) при распаде лабильной фракции зимних вод в марте 1988 г.

Органическое вещество	Экспозиция, сут						
	3	5	11	14	20	25	47
р. Молога ($k_{от} = 0.025$)							
Суммарное	0.13	0.35	0.90	0.96	1.04	1.50	2.27
Стойкое	0.08	0.13	0.28	0.85	0.50	0.63	1.17
Лабильное: по разнице	0.05	0.22	0.62	0.61	0.54	0.87	1.10
по 1-му порядку	0.17	0.28	0.52	0.60	0.75	0.84	1.03
Водовод Рыбинской ГЭС ($k_{от} = 0.034$)							
Суммарное	0.17	0.26	0.55	0.67	0.96	1.25	1.95
Стойкое	0.10	0.17	0.37	0.48	0.68	0.89	1.60
Лабильное: по разнице	0.07	0.09	0.18	0.19	0.28	0.36	0.35
по 1-му порядку	0.06	0.10	0.18	0.21	0.26	0.29	-

Таблица 8. Константы скорости распада лабильной фракции зимних вод в марте 1988 г.

Порядок реакций	Экспозиция, сут							$k_{cp} 10^2$
	3	5	11	14	20	25	47	
р. Молога								
0	2	7	8	7	6	6	5	-
1	2.4	2.0	3.0	2.5	-	2.7	-	2.5
2	1.6	4.5	11	-	4.4	13	-	-
Водовод Рыбинской ГЭС								
0	2.3	1.8	1.0	1.4	1.4	-	-	-
1	3.1	2.5	2.7	2.3	3.3	-	-	2.8
2	22	19	25	22	50	-	-	-

Лабильная фракция периода весеннего половодья.

Весной воды рек наполняются большим количеством alloхтонного вещества, что в свою очередь приводит к повышенному по сравнению с зимними водами потреблению кислорода. Соотношение между стабильной и лабильной фракциями может заметно различаться в зависимости от условий водосбора. Различия существуют и в константах скорости. Лабильная фракция в 4 из 5 исследованных рек разлагается со скоростью, которая за первые 20 сут может быть представлена уравнением 1-го порядка (табл. 9 и 10). В то же

Таблица 9. Биохимическое потребление кислорода (мг/л молекулярного кислорода) при распаде лабильной фракции в мае 1987 г.

Органическое вещество	Экспозиция, сут				
	4	6	10	19	31
р. Волга ($k_{от} = 0.024$)					
Суммарное	2.21	2.55	3.28	3.82	4.80
Стойкое	0.10	0.14	0.24	0.46	0.74
Лабильное по разнице	2.11	2.41	3.04	3.36	4.06
по 2-му порядку	2.10	2.50	2.96	3.39	-
р. Ухра ($k_{от} = 0.039$)					
Суммарное	0.88	1.10	1.59	2.49	3.60
Стойкое	0.16	0.24	0.39	0.75	1.22
Лабильное по разнице	0.72	0.86	1.20	1.74	2.38
р. Суда ($k_{от} = 0.054$)					
Суммарное	1.23	1.47	2.09	3.29	4.49
Стойкое	0.22	0.32	0.54	1.03	1.67

Лабильное по разнице	1.01	1.15	1.55	2.26	2.82
по 1-му порядку	0.85	1.17	1.67	2.31	2.65
г. Шексна ($k_{\text{от}} = 0.033$)					
Суммарное	1.64	2.03	2.47	3.31	3.78
Стойкое	0.13	0.20	0.33	0.63	1.02
Лабильное по разнице	1.51	1.83	2.14	2.68	2.76
по 1-му порядку	1.41	1.82	2.30	2.67	2.75
д. Чагодоша ($k_{\text{от}} = 0.050$)					
Суммарное	1.22	1.56	2.23	3.34	4.38
Стойкое	0.20	0.30	0.50	0.95	1.55
Лабильное по разнице	1.02	1.26	1.73	2.39	2.83
по 2-му порядку	0.94	1.29	1.80	2.42	2.71

Таблица 10. Константы скорости распада лабильной фракции в мае 1987 г.

Порядок реакций	Экспозиция, сут					$k_{\text{от}} 10^2$
	4	6	10	19	31	
р. Волга						
0	52	40	30	20	13	-
1	8.0	6.5	6.0	4.0	-	-
2	6.7	6.0	7.3	6.2	-	6.6
р. Ухра						
0	18	14	12	9	8	-
1	3.9	3.2	3.0	3.0	-	3.3
2	2.7	4.0	4.3	6.0	-	-
р. Суда						
0	25	19	16	12	9	3.9
1	4.8	3.8	3.5	3.7	-	-
2	4.9	4.1	4.3	7.5	-	-
р. Шексна						
1	8.6	7.9	6.5	8.1	-	7.8
2	10.9	11.9	12.5	6.4	-	-
р. Чагодоша						
1	4.9	4.3	4.1	4.3	-	4.4
2	5.0	4.7	5.6	10	-	-

время для ряда рек в начальные 10 сут, когда процесс идет интенсивнее, кривая БПК лабильной фракции лучше описывается уравнением реакции 2-го порядка. Ошибки теоретического расчета количества распавшейся к определенному времени лабильной фракции ОВ с применением полученных констант не превышают 10-15 % истинного значения, полученного по разнице

между общим БПК органического вещества и потреблением кислорода трудноразагаемой фракцией (табл. 7).

Лабильная фракция осеннего периода.

Содержание ОВ лабильной фракции, как впрочем и всего ОВ, в водах рек к осени заметно падает. Три фактора определяют это падение - уменьшение поступления аллохтонной органики как результат промывки водосбора внешними водами, утилизация к этому времени большей части синтезированного летом органического материала и, наконец, понизившиеся продукционные возможности самих рек. В итоге в начальные сроки хранения при температуре 15 °С в единицу времени разлагается практически одинаковое количество лабильного и трудноокисляемого ОВ (табл. 11-13).

Распад легкоутилизируемой микроорганизмами фракции ОВ для всех 8 обследованных рек удовлетворительно описывается кинетическими уравнениями реакций 1-го порядка. В то же время существенное потребление O_2 в исходной воде высоко-цветной гумусной органики, по-видимому, во многом маскирует истинные закономерности разложения лабильной фракции валового ОВ, в ряде случаев процесс ее деструкции может быть описан уравнением 0-го порядка так же хорошо, как и 1-го. Как и для зимних и весенних вод, начальные участки кривой БПК могут быть аппроксимированы уравнением кинетической кривой 2-го порядка (табл. 11).

Таблица 11. Биохимическое потребление кислорода (мг/л) при распаде лабильной фракции ОВ в сентябре 1987 г.

Органическое вещество	Экспозиция, сут				
	6	8	11	21	32
р. Волга ($k_{\text{от}} = 0.020$, $\text{БПК}_{\text{нф}} = 1.48 \text{ мг/л}$)					
Суммарное	0.34	0.48	0.65	1.10	1.68
Стойкое	0.12	0.16	0.22	0.42	0.64
Лабильное:					
по разнице	0.22	0.32	0.43	0.68	1.02
по 0-му порядку	0.21	0.28	0.38	0.73	1.12
по 1-му порядку	0.24	0.31	0.41	0.69	0.91
р. Чагодоша ($k_{\text{от}} = 0.036$, $\text{БПК}_{\text{нф}} = 1.69 \text{ мг/л}$)					
Суммарное	0.49	0.66	1.02	1.77	2.40
Стойкое	0.22	0.29	0.40	0.76	1.15
Лабильное:					
по разнице	0.27	0.37	0.62	1.01	1.25
по 0-му порядку	0.28	0.38	0.52	0.99	1.50
по 1-му порядку	0.33	0.43	0.56	0.91	1.18

р. Сула ($k_{\text{окт}} = 0.039$, БПК _{нб} = 1.58 мг/л)					
Суммарное	0.60	1.12	0.99	1.61	2.39
Стойкое	0.32	0.42	0.58	0.82	1.25
Лабильное:					
по разнице	0.28	0.70	0.41	0.79	1.14
по 0-му порядку	0.25	0.33	0.45	0.86	1.31
по 1-му порядку	0.33	0.42	0.35	0.88	1.12
р. Ухра ($k_{\text{окт}} = 0.023$, БПК _{нб} = 1.77 мг/л)					
Суммарное	0.51	0.44	0.76	1.36	2.01
Стойкое	0.14	0.18	0.25	0.48	0.74
Лабильное:					
по разнице	0.37	0.26	0.51	0.88	1.27
по 0-му порядку	0.29	0.38	0.53	1.0	1.53
по 1-му порядку	0.33	0.43	0.56	0.91	1.18

Таблица 12. Биохимическое потребление кислорода (мг/л) при распаде лабильной фракции ОВ в сентябре 1987г.

Органическое вещество	Экспозиция, сут				
	6	8	11	21	32
р. Согожа ($k_{\text{окт}} = 0.025$, БПК _{нб} = 2.99)					
Суммарное	1.41	1.44	1.69	2.49	3.00
Стойкое	0.15	0.20	0.27	0.52	0.80
Лабильное: по разнице	1.26	1.24	1.42	1.97	2.20
по 2-му порядку	1.12	1.27	1.51	1.98	2.24
р. Ситъ ($k_{\text{окт}} = 0.022$, БПК _{нб} = 2.12 мг/л)					
Суммарное	0.59	0.81	1.06	1.50	2.29
Стойкое	0.13	0.18	0.24	0.46	0.70
Лабильное: по разнице	0.46	0.63	0.82	1.04	1.59
по 1-му порядку	0.47	0.60	0.78	1.23	1.56
р. Молога ($k_{\text{окт}} = 0.024$, БПК _{нб} = 1.51 мг/л)					
Суммарное	0.25	0.57	0.82	1.14	1.92
Стойкое	0.14	0.19	0.26	0.50	0.77
Лабильное: по разнице	0.09	0.38	0.56	0.67	1.15
по 1-му порядку	0.32	0.41	0.52	0.85	1.08
р. Шексна ($k_{\text{окт}} = 0.023$, БПК _{нб} = 2.06 мг/л)					
Суммарное	0.71	0.67	0.98	1.75	2.39
Стойкое	0.14	0.18	0.25	0.48	0.74
Лабильное: по разнице	0.57	0.49	0.73	1.27	1.65
по 1-му порядку	0.47	0.61	0.79	1.23	1.55

Таблица 13. Константы скорости распада лабильной фракции в сентябре 1987г.

Порядок реакций	Экспозиция, сут					Kcp10 ²
	6	8	11	21	32	
р. Волга						
0	3.7	4.0	3.9	3.2	3.2	3.6
1	1.2	1.3	1.4	1.3	1.6	1.3
2	2.0	2.3	2.5	2.7	4.7	-
р. Чаголоша						
0	4.5	4.6	5.6	4.8	3.9	4.7
1	1.3	1.3	1.8	1.9	1.8	1.6
2	1.9	2.1	3.1	4.2	5.2	-
р. Суда						
0	4.7	-	3.7	3.8	3.6	-
1	1.4	-	1.2	1.4	1.7	1.4
2	2.3	-	2.0	3.0	5.1	-
р. Ухра						
0	6.2	-	4.6	4.2	4.0	-
1	1.7	-	1.3	1.4	1.7	1.5
2	2.5	-	2.1	2.7	4.5	-
р. Согожа						
0	21	16	13	9	7	-
1	4.0	2.9	2.5	2.2	1.8	-
2	4.1	3.0	2.7	3.1	2.9	3.1
р. Сить						
0	7.7	7.9	7.5	5.0	5.0	-
1	1.8	1.9	1.9	1.4	1.9	1.8
2	2.2	2.5	2.8	2.2	4.4	-
р. Молога						
0	1.5	4.8	5.1	3.2	3.6	-
1	0.4	1.6	1.8	1.2	1.9	1.6
2	0.7	2.8	3.5	2.5	6.6	-
р. Шексна						
0	9.	6.1	6.6	6.0	5.1	-
1	2.3	1.5	1.7	2.0	2.2	1.9
2	3.1	1.9	2.4	3.7	6.1	-

Регенерация биогенных элементов.

Разрушение ОВ как автохтонного, так и аллохтонного происхождения приводит к отщеплению биогенных элементов, из которых аммонийная форма азота практически сразу подвергается дальнейшим превращениям.

Нитрификация в зимних водах в заметных масштабах начинается спустя 3-13 сут после начала эксперимента, несмотря на то, что бактерии, осуществляющие и первую, и вторую фазы процесса, должны были быть адаптированы к большинству факторов среды, чтобы продолжать свою активную деятельность. Существование большого лаг-периода во всех случаях нельзя объяснить только резко изменившимися температурными условиями - быстрым ее повышением от значений, близких к нулю, до 20°C. В весенних и осенних водах такого резкого скачка не было, тем не менее и в этих пробах нитрификация начиналась спустя 0-15 сут с начала опыта. Наиболее интенсивно процесс развивается в водах, содержащих значительное количество аммонийного азота (реки Волга, Согожа), где концентрация нитритного азота в отдельные периоды проведения опыта достигает 150-160 мкг/л (табл. 14).

В поздневесенних пробах (р. Волга) в связи с более низкими концентрациями иона аммония в исходной воде интенсивность процесса заметно ниже и наблюдаемые концентрации нитритного азота не превышают 86 мкг/л (см. табл. 14). Минимальные интенсивности нитрификации характерны для осенних вод с пониженным содержанием исходного субстрата (табл. 12). Во все сезоны параллельно проходит и вторая фаза нитрификации, которая сопровождается увеличением концентрации нитратного азота, однако, из-за относительно высокого его начального содержания эта прибавка не всегда аналитически улавливается.

Концентрация аммонийного азота к концу экспериментов всегда падает до 0,02 мг/л, что близко к пределу чувствительности использованного метода диффузионной отгонки с последующей нитрификацией. Количество регенерированного азота в 1987 г. за 1 мес составляло 3-19 % от исходной суммы его минеральных форм в зимних пробах; для весенних проб оно возрастало до 11-45 %, для осени - варьировало в основном в пределах 12-37 %. Максимальное количество регенерированного азота было характерно для вод с высоким содержанием ОБ (табл. 15). Более значительные количества неорганических форм азота выделялись при разложении ОБ проб воды, собранных к концу подледного периода в 1988 г. За 47 сут их хранения при температуре 20°C в темноте было регенерировано 0,15-0,31 мг/л N, что составляет примерно 1/3 от суммы его минеральных форм к концу эксперимента и по порядку величин соответствует количеству аммонийного азота, отщепляющегося при гидролизе проб аналогичного состава слабым раствором серной кислоты [24].

Мы уже неоднократно отмечали, что за месяц хранения проб воды в темноте при температуре 20°C легкоутилизируемая часть ОБ практически полностью разрушается, и в дальнейшем процесс распада сильно замедляется.

Падает и скорость регенерации биогенов. Можно с уверенностью полагать, что после такой длительной экспозиции процесс практически стабилизируется и количество регенерированного при данных условиях азота не будет

Таблица 14. Изменение форм азота и фосфора при инкубации проб воды при температуре 20°C.

Река	Экспозиция, сут	NH ₄ ⁺ , мгN/л	NO ₂ ⁻ , мкгN/л	NO ₃ ⁻ , мгN/л	Нобщ, мгN/л	PO ₄ ³⁻ , мкгP/л	Робщ, мкгP/л
Март 1987 г.							
Суда	0	0.08	5	0.66	0.95	33	-
	3	0.08	5	-	-	-	-
	6	0.09	4	0.66	-	-	-
	10	0.07	3	0.66	-	33	45
	13	-	9	-	-	-	-
	17	-	10	-	-	-	-
	20	0.03	2	0.90	-	43	45
	30	0.03	2.5	0.85	1.0	43	45
Шексна	0	0.06	7	0.26	0.66	20	-
	3	0.06	7	0.27	-	-	-
	6	0.04	7	0.28	-	-	-
	10	0.03	11	0.32	-	20	34
	11	-	13	-	-	-	-
	12	-	16	-	-	-	-
	13	-	15	-	-	-	-
	20	0.02	1	0.33	-	25	34
30	0.02	-	0.33	0.66	25	34	
Молога	0	0.10	4	0.9	1.22	42	50
	3	0.10	5	0.9	-	-	-
	6	-	15	0.94	-	-	-
	10	0.04	85	0.92	-	42	50
	11	-	75	-	-	-	-
	12	-	75	-	-	-	-
	20	0.02	1	1.00	-	45	50
	30	0.02	2	1.10	1.22	45	50
Чагодоша	0	0.09	5	0.67	1.00	41	60
	3	0.07	19	-	-	-	-
	6	0.05	67	-	-	-	-
	10	0.03	45	0.76	-	41	60
	20	0.02	4	0.84	-	41	60
	30	0.02	3	0.84	1.00	41	60

Ухра	0	0.19	5	0.67	1.10	40	60
	3	0.18	4	0.72	-	-	-
	6	-	5	0.80	-	-	-
	10	0.17	3	0.80	-	40	60
	20	0.09	14	0.80	-	40	60
	30	0.02	0	0.90	1.10	40	60
Согожа	0	0.22	6	0.66	1.10	58	72
	3	0.22	6	0.67	-	-	-
	6	0.19	6	0.67	-	-	-
	10	0.20	18.5	-	-	58	72
	11	-	40	-	-	-	-
	12	-	85	-	-	-	-
	13	-	157	-	-	-	-
	20	0.06	2	0.9	-	58	72
	30	0.02	3	0.9	1.10	58	72
	Волга	0	0.35	6	0.95	1.90	86
3		0.31	27	0.97	-	-	-
6		0.19	150	1.09	-	-	-
10		0.05	95	1.25	-	86	90
11		-	18	-	-	-	-
20		0.04	1	1.45	-	86	90
30		0.02	0	-	1.95	86	90
1987 г. Май							
Суда	0	0.06	3	0.18	-	12	45
	4	0.06	3	0.21	-	12	-
	6	0.05	4	-	-	12	-
	10	0.05	2	0.22	-	12	-
	20	0.04	3	0.21	-	12	-
	30	0.03	1	0.22	1.00	15	48
Чагодоша	0	0.07	3	0.14	0.90	15	55
	4	0.07	6	0.14	-	15	-
	6	0.06	7	0.15	-	15	-
	10	0.05	7	0.16	-	15	-
	12	-	3	-	-	-	-
	20	0.04	2	0.24	-	26	-
	30	0.04	2	0.27	0.92	26	55
Шексна	0	0.07	4	0.34	0.90	5	90
	4	0.08	6	0.34	-	5	-
	6	0.05	8	-	-	5	-
	10	0.05	35	-	-	11	-
	12	-	50	-	-	-	-
	20	0.03	1	0.47	-	11	-

Ухра	30	0.03	1	0.47	1.05	11	90
	0	0.09	6	0.21	1.10	20	95
	4	0.08	12	0.25	-	20	-
	6	0.09	15	0.29	-	20	-
	10	0.04	17	0.33	-	20	-
	12	-	5	-	-	-	-
	20	0.03	3	0.44	-	31	-
Волга	30	-	2	0.44	1.16	3	95
	0	0.17	10	0.84	1.62	45	105
	4	0.17	17	0.83	-	45	-
	6	0.15	35	0.86	-	45	-
	10	0.06	86	0.93	-	45	-
	12	-	64	-	-	-	-
	20	0.04	3	1.12	-	48	-
30	0.04	3	1.12	1.60	48	105	
1987г. Сентябрь							
Сить	0	0.05	5	0.24	0.90	41	75
	4	0.03	15	0.24	-	41	-
	6	0.02	36	0.22	-	-	-
	8	-	38	0.26	-	42	-
	11	-	3	0.31	-	-	-
	13	-	3	0.31	-	-	-
	15	-	2	0.31	-	43	-
	20	-	1	0.31	-	45	-
	30	-	1	0.33	0.90	45	75
Молога	0	0.02	4	0.25	0.96	42	72
	4	0.02	7	0.30	-	42	-
	6	-	12	0.30	-	-	-
	8	-	17	0.28	-	43	-
	11	-	9	0.31	-	43	-
	13	-	5	0.35	-	-	-
	15	-	1	0.35	-	44	-
	20	-	1	0.35	-	45	-
	30	-	0	0.37	0.90	45	72
Чагодоша	0	0.03	2	0.22	0.90	28	60
	4	0.02	2	0.25	-	28	-
	6	-	6	0.25	-	-	-
	8	-	8	0.25	-	28	-
	11	-	10	0.24	-	28	-
	13	-	5	0.25	-	-	-
	15	-	2	0.25	-	28	-
	20	-	1	0.25	-	28	-
	30	-	0	0.25	0.85	28	-

Волга	0	0.04	12	0.38	1.0	78	120
	4	0.02	19	0.38	-	78	-
	6	-	17	0.40	-	-	-
	8	-	5	0.42	-	78	-
	11	-	0	0.43	-	78	-
	13	-	-	0.45	-	-	-
	15	-	0	0.45	-	-	-
	20	-	0	0.45	-	78	-
	30	-	0	0.47	0.92	78	-
Шексна	0	0.06	5	0.15	0.78	5.5	77
	4	0.03	5	0.16	-	5.5	-
	6	-	6	0.15	-	-	-
	8	-	3	0.19	-	5.7	-
	11	-	3	0.20	-	6	-
	13	-	3	0.25	-	6	-
	15	-	3	0.25	-	6	-
	20	-	0	0.26	-	6	-
	30	-	0	0.27	-	10	77
Суда	0	0.03	4	0.20	0.88	25	55
	4	0.02	5	0.20	-	25	-
	6	-	8	0.20	-	-	-
	8	-	9	0.21	-	25	-
	11	-	4	0.25	-	25	-
	13	-	3	0.25	-	-	-
	15	-	3	0.25	-	25	-
	20	-	2	0.25	-	25	-
	30	-	0	0.25	0.92	25	55
Согожа	0	0.04	6	0.29	0.96	44	150
	4	0.02	9	0.29	-	63	-
	6	-	13	0.29	-	-	-
	8	-	22	0.28	-	68	-
	11	-	19	0.33	-	70	-
	13	-	11	0.36	-	-	-
	15	-	3	0.37	-	71	-
	20	-	2	0.40	-	73	-
	30	-	0	0.42	0.92	73	150
Ухра	0	0.04	4	0.12	1.00	40	90
	4	0.02	10	0.14	-	41	-
	6	-	17	0.15	-	-	-
	8	-	19	0.18	1.0	43	-
	11	-	42	0.20	-	43	-
	13	-	12	0.20	-	-	-

	15	-	1	0.20	-	-	-
	20	-	0	0.20	-	49	-
	30	-	0	0.21	-	-	92
1988г. Март							
Молога	0	0.03	5	0.53	1.80	3.75	59
	2	-	5	0.58	-	-	-
	4	0.05	22	0.66	-	-	-
	6	0.05	33	0.76	-	-	-
	9	0.03	45	-	-	-	-
	12	0.03	20	0.81	-	-	-
	15	0.01	3	0.84	-	-	-
	21	0.01	0	0.88	-	-	-
	30	0.01	0	0.87	1.80	-	-
Волга	0	0.20	9	0.65	2.3	85	95
	2	0.18	30	0.64	-	-	-
	4	0.12	60	0.78	-	-	-
	6	0.07	66	1.01	-	-	-
	8	0.03	54	0.99	-	-	-
	12	0.03	16	1.09	-	-	-
	15	0.02	0	1.15	-	-	-
	21	0.02	0	1.15	-	-	-
	30	-	-	1.2	-	-	-
Водовод Рыбин- ской ГЭС	0	0.03	Следы	0.38	1.6	30	50
	2	-	1	0.39	-	-	-
	4	0.03	2	0.46	-	-	-
	6	-	4	0.50	-	35	-
	9	0.03	4	-	-	-	-
	15	0.03	86	0.51	-	-	-
	21	0.03	-	0.53	-	36	-
	30	-	0	0.54	1.65	36	-

заметно возрастать. В конкретном водоеме или водотоке количество выделенного N будет зависеть, кроме всего прочего, от температуры среды и времени пребывания в них водной массы с данными характеристиками. Понижение температуры на 10°C вызывает падение скорости химических и биохимических реакций в среднем в 2.2 раза, соответственно увеличивается и время регенерации питательных элементов. Если среднюю годовую температуру воды Рыбинского водохранилища принять равной 5°C, что, несомненно, занижено [15], то для выделения при этой температуре того количества N, которое отщепляется от ОВ при температуре 20°C за 30 сут, необходимо около 4 мес. Коэффициент водообмена Рыбинского водохранилища (средний многолетний) равен 1.92, что соответствует времени удержания воды в нем

примерно в 5.5 мес. Таким образом, воды рек, попадая в водохранилище, находятся в нем в течение периода, вполне достаточного, чтобы произошла практически полная регенерация доступных биогенов.

В расчете на год ОБ речных вод будет поставлять в Рыбинское водохранилище около 2400т неорганических соединений азота, что составит около 12 % всего вносимого речным стоком минерального азота (табл. 16).

Таблица 15. Количество регенерированного азота, мг/л

Река	Исходная сумма N _{мин} , (А)	Убыль N _{орг} , (В)	В/А, %
1987 г. Март (30 сут)			
Согожа	0.89	0.03	3
Ухра	0.86	0.06	7
Чагодоца	0.76	0.10	13
Суда	0.74	0.14	19
Шексна	0.32	0.03	9
Молога	1.00	0.12	12
Волга	1.30	0.18	14
Май (31 сут)			
Ухра	0.31	0.13	42
Чагодоца	0.21	0.10	45
Суда	0.23	0.03	11
Шексна	0.41	0.08	20
Волга	1.02	0.14	14
Сентябрь (32 сут)			
Согожа	0.33	0.09	27
Ухра	0.16	0.05	31
Чагодоца	0.25	0	0
Суда	0.23	0.03	13
Шексна	0.21	0.06	29
Молога	0.27	0.10	37
Волга	0.42	0.05	12
Сить	0.29	0.05	18
1988 г. Март (47 сут)			
Волга	0.86	0.27	31
Молога	0.56	0.31	55
Рыбинская ГЭС	0.39	0.15	38

Фосфорорганические соединения, так же как азотсодержащие, могут служить потенциальным источником пополнения водных масс водоемов и водо-

токов питательными веществами. Количество способного к регенерации Р широко варьирует. В ряде зимних вод его практически нет, тогда как в других реках (р. Ухра) количество выделившихся фосфатов может составлять до 25 % от исходного (табл. 17).

Таблица 16. Потенциальная способность ОВ вод рек к регенерации азота, тонн

Река	Зима	Весна-лето	Осень	Год
Согожа	1	-	2	-
Ухра	3	14	1	18
Чагодоша	44	134	0	178
Сула	32	19	9	60
Молога	134	-	98	-
Шексна	34	190	58	282
Волга	729	1050	118	1897

Таблица 17. Количество регенерированного фосфора, мкг/л

Река	Исходное $P-PO_4^{3-}$, (А) Убыль Рорг. (В) (В/А), %		
	1987 г. Март		
Ухра	40	10	25
Чагодоша	40	1	3
Шексна	21	3	14
Волга	86	0	0
Сула	33	0	0
Согожа	60	0	0
Май			
Ухра	20	10	50
Чагодоша	15	11	73
Шексна	5	6	120
Волга	45	3	7
Сула	12	30	250
Сентябрь			
Ухра	40	0	0
Чагодоша	28	0	0
Шексна	5	5	100
Волга	78	0	0
Сула	25	0	0
Согожа	44	28	64
Сить	41	4	10
1988 г. Март			
Молога	37	3	8
Водовод Рыбинской ГЭС	30	4	13

В мае все без исключения воды содержат ОВ, способные при деструкции поставлять заметные количества фосфатов, в ряде случаев (реки Волга и Суда) существенно превышающие их в исходной воде. К концу сентября легкоутилизуемые ОВ в водной массе претерпевают значительную биохимическую трансформацию, и в отобранных пробах его содержание относительно летних проб мало. Мала и отдача Р в виде фосфатов. Только для некоторых рек (Согожа и Шексна) она остается довольно высокой (табл. 17). Приближенные оценки показывают, что за год при температуре 20°C может быть регенерировано 84т Р. Это составляет 7 % от всего потока фосфатного фосфора, вносимого реками в Рыбинское водохранилище (табл. 18).

Таблица 18. Потенциальная способность ОВ вод рек к регенерации фосфора, тонн

Река	Зима	Весна-лето	Осень	За год
Волга	0	23	0	23
Шексна	3	14	5	22
Суда	0	23	0	23
Чагодоша	1	15	0	16
Молога	4	-	3	7
Ухра	0	-	1	1
Согожа	0	-	-	1

Анализ теоретических воззрений и обширного экспериментального материала показывает, что ни одна из модификаций экспоненциального уравнения n -го порядка не в состоянии отразить кинетику процессов деструкции ОВ природных и сточных вод в общем виде. Не могут служить достаточной основой для построения непротиворечивой в своих существенных деталях теории этого процесса и имитационные модели, которые в то же время существенно проигрывают уравнениям формальной кинетики в наглядности и простоте приложений.

При всей необозримой сложности рассматриваемого процесса деструкции ОВ для природных вод удается выделить две подсистемы и провести их раздельное моделирование. Эксперименты и расчеты показали, что относительно стойкая часть ОВ вод 6 основных притоков Рыбинского водохранилища разлагается со скоростью, которая может быть представлена уравнением химической реакции 0-го порядка.

Обнаруженное удивительное постоянство удельной скорости ее деструкции для речных вод с достаточно широким спектром содержания гумуса позволяет предложить этот параметр в качестве важнейшей меры, характеризующей кинетику биохимического разложения трудноокисляемой фракции

ОВ широкого класса, возможно, всего многообразия природных вод. В таком случае удельная скорость деструкции приобретает статус геохимической константы наряду с такими показателями, как среднее содержание углерода в органическом веществе природных вод, их кислородные эквиваленты, среднее соотношение элементов в планктонных организмах и т. п.

Разложение лабильной части ОВ для многих речных вод во все сезоны года удовлетворительно аппроксимируется кинетическим уравнением реакции 1-го порядка, хотя начальные участки кривой биохимического потребления O_2 с еще большим успехом могут быть описаны уравнениями 2-го порядка. Интенсификация нитрификационных процессов в ряде случаев вызывает временное торможение биохимического окисления ОВ, что приводит к отклонению кривой поглощения O_2 от закономерностей реакций простых типов. Такой ход протекания деструкции лабильной фракции не может быть описан какой-либо одной функцией и требует моделирования по отдельным временным интервалам, выделенным по характерным признакам на экспериментальной кривой БПК.

Воды притоков, попадая в Рыбинское водохранилище, удерживаются в нем в течение времени, вполне достаточном для практически полной регенерации N и P из относительно доступных микробiallyному сообществу ОВ. За год из органических веществ автохтонного и аллохтонного происхождения, вносимых реками в Рыбинское водохранилище, может быть регенерировано около 2400 т N и 84 т P, что составляет соответственно 12 и 7 % от всего притока неорганических форм биогенных элементов.

Суммируя данные по регенерации биогенных элементов, можно заключить, что количество питательных веществ, поступающее в Рыбинское водохранилище в результате трансформации и деструкции органических соединений, вносимых притоками, не имеет решающего значения в пополнении запасов биогенов в водоеме, хотя в периоды бурного развития в нем жизни способствует снижению напряженности в их потребности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзатуллин Т. А., Леонов А. В. Моделирование биохимического потребления кислорода в пробах морской воды с помощью ЭВМ // Химико-океанографические исследования морей и океанов. - М., 1975.
2. Алейкин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. - Л., 1973.
3. Александрова Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. - Л., 1980.

4. Бикбулатов Э. С., Бикбулатова Е. М. Скорость распада органического вещества отмершего фитопланктона // Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. - Л., 1979.
5. Гидрохимия: Основные понятия. Термины и определения. - М., 1972.
6. Каплин В. Т. Превращение химических веществ в природных водах. — Автореф. дисс. д-ра хим. наук. Иркутск, 1973.
7. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. - М., 1970.
8. Лапшин М. И. Разработка способов очистки сточных вод. — М., 1952.
9. Леонов А. В. К изучению процесса БПК в пробах морской воды: Кинетический анализ и влияние добавок // Океанологические исследования в Атлантике. — М., 1970.
10. Леонов А. В. Обобщение, систематизация и кинетический анализ кривых потребления кислорода по данным БПК-опытов // Океанология. — 1974. Т. 14, вып. 1.
11. Леонов А. В., Айзатуллин Т. А. Динамика закрытой БПК-системы: опыт портретного математического моделирования // Тр. ГОИН. - 1975. Вып. 127.
12. Леонов А. В., Бердавцева Л. Б. Оценка процессов разложения органического вещества по кинетическим параметрам БПК // Водные ресурсы. — 1986. № 4.
13. Романенко В. И. Деструкция органического вещества в воде при длительном хранении // Биология внутренних вод: Информ. бюл. 1972. №16.
14. Романенко В. И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. — Л., 1985.
15. Рыбинское водохранилище и его жизнь. — Л., 1972.
16. Саава А. О биохимической потребности кислорода воды некоторых рек юга Эстонии // Учен. зап. Тартус. ун-та. — 1965. Вып. 178.
17. Сакевич А. И. Экзотемалиты пресноводных водорослей. — Киев, 1985.
18. Семенов А. Д., Немцева Л. И., Кишкинова Т. С. О составе органических веществ в водах озер и водохранилищ // Гидрохим. материалы. — 1966. Т. 42.
19. Скопинцев Б. А. О потреблении кислорода в природных водах стойкими органическими веществами // Гидрохим. материалы. — 1949. Т. 16.
20. Скопинцев Б. А. Изменение некоторых химических и физических свойств воды при их длительном хранении // Гидрохим. материалы. — 1950. Т. 17.
21. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. ГОИН. — 1950. Вып. 17(29).
22. Скопинцев Б. А., Крылова Л. П. Результаты изучения некоторых вопросов динамики органического вещества в природных водах // Тр. Всесоюз. гидробиол. о-ва. - 1955. Т. 6.

23. Топников В. Б., Вавилин В. А. Биохимическое потребление кислорода для вод различной загрязненности // Водные ресурсы. — 1986. №1.
24. Трифонова Н. А. О содержании органического азота в воде Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод: Информ. бюл. — 1977. № 3.
25. Унифицированные методы анализа качества вод. — М., 1977. № 1.
26. Эмануэль Н. М., Кноппе Д. Г. Курс химической кинетики. — М., 1974.
27. Baghi D., Chaudhuri N. Simplified graphical evolution of BOD curve constants // J. Water Poll. Control Fed. — 1970. Vol. 42. N 5, p. 2.
28. Butts T. A., Kothandaraman V. Fitting first and second order reaction equations BOD to stream data // Water Sewage Works. — 1970. Vol. 117.
29. Fujimoto Y. Graphical use of the first-stage BOD equation // J. Water Poll. Control Fed. — 1964. Vol. 36, N 1.
30. Hartman L., Wilderer P. Physical and biochemical aspects of BOD kinetics // Water Res. — 1968. Vol. 2, N 1.
31. Harvey H.W. Biological chemistry and physics of sea water. Cambridge, 1928.
32. Hewitt J., Hunter J. V. A comparison of the methods used to calculate first order BOD equation constants // Water Res. — 1975. Vol. 9, N 7.
33. Hewitt J., Hunter J. V., Lockwood J. A multiorde approach to BOD kinetics // Water Res. — 1979. Vol. 13, N 3.
34. (Leithe W.) Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. — М., 1975.
35. Landine R. C. Second-order and first-order kinetics for BOD data // Poll. Control Mag. — 1972. Vol. 1.
36. Marske D. M., Polkowski L. B. Evaluation of methods for estimating BOD parameters // J. Water Poll. Control Fed. — 1972. Vol. 44, N 12.
37. Ogura N. Rate and extent of decomposition of dissolved organic matter in surface seawater // Marine Biol. — 1972. Vol. 13, N 2.
38. Pressen H. A linear relationship for deterring the order and rate constants of a reaction of any order // Science. — 1961. Vol. 133, N 3446.
39. Revelle C S., Lynn W. R., Rivera M. A. Bioxidation kinetics and second-order equation describing the BOD-reaction // J. Water. Poll. Control Fed. — 1965. Vol. 37, N 12.
40. (Seki H.) Секи Х. Органические вещества в водных экосистемах.. Л., 1986.
41. Strasskrabova V., Legner M. Bacterial and protozoan indicators of water pollution-statistical and experimental approach // Water Res. — 1968. Vol. 2. N1.
42. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of sea water analysis // Bull. Fish. Board Canada. — 1968. N 167.
43. (Waksman S. A.) Ваксман С. А. Гумус. — М., 1987.

44. Woodward R. L. Deoxygenation of sewage - a discussion // Sewage Ind. Wastes. — 1953. Vol. 25.
45. Young J. C., Clark J. W. Second order equation for BOD // J. Sanit. Eng. Div. Amer. Soc. Civ. Eng. — 1965. Vol. 91.

© Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование. 1993. С-Пб. Гидрометеиздат. С. 111-149.

Особенности соокисления гумусовых веществ природных вод в присутствии глюкозы¹

Проведено исследование микробияльного соокисления естественно структурированных гумусовых веществ вод лесного болота, небольшого лесного озера и шекснинского плеса Рыбинского водохранилища с различными концентрациями глюкозы. Показано, что процесс при низкой буферности водных экосистем на начальной стадии сопровождается значительным увеличением кислотности среды, снижением щелочности и накоплением окрашенных промежуточных продуктов бактериального и ферментативного синтеза. Выявлено, что процессы кометаболизма с высоколабильными соединениями типа глюкозы или не играют значительной роли в трофодинамике водных экосистем (соокисляется менее 10% исходного гумусового материала) или, в ряде случаев, их вообще не удается обнаружить, несмотря на достаточную чувствительность использованных аналитических методов. Установленная невысокая степень соокисления или ее практическое отсутствие может быть также обусловлено маскирующим влиянием указанных промежуточных продуктов.

Введение

В водных экосистемах органические вещества, несмотря на их относительно небольшую концентрацию, фактически определяют всю разницу свойств, которая существует между природными водами и искусственными растворами тех же компонентов. В становлении своеобразных свойств особенно велика роль живого органического вещества (бактерий, фито и зоопланктона, рыб и т.п.), которая обладает большой преобразующей мощью и существенным образом изменяет состав окружающей среды. Эти организмы выделяют в водную фазу различные продукты метаболизма, в том числе органического характера. Такие моно- и олигомерные соединения вместе с продуктами их биохимической трансформации образуют автохтонную составляющую валового органического вещества природных вод, которая в совокупности с поступающей в водоемы извне аллохтонной массой ОВ априори должна обуславливать рост и размножение различных организмов. Состав и свойства этих соединений, несмотря на многолетние усилия большого числа исследователей, до сих пор во многом остаются неизученными.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 97-04-48170)

Результаты исследований по бактериальной утилизации природных растворенных и взвешенных органических веществ в водных экосистемах указывают на существование в них двух различных составляющих: лабильной, потребляемой микроорганизмами за период от нескольких дней до одного месяца и стабильной, время жизни которой может измеряться многими сотнями лет [4, 10]. Высокая устойчивость последних к биологической трансформации обуславливает их широкое распространение в природе. В пресноводных экосистемах такие гумусоподобные вещества (ГВ) составляют более 50% всего пула растворенных ОВ, но до сих пор их трофодинамическая роль остается невыясненной. Принято считать, что минерализация ГВ чрезвычайно слабая даже при стимулировании бактериальной деструкции путем добавления в среду биогенных элементов (БЭ) и глюкозы [5, 6, 11, 13]. Однако рядом исследователей показано, что в присутствии легкоутилизируемых низкомолекулярных ОВ - неперенных компонентов большинства водных экосистем, ГВ легче вовлекаются в биотический круговорот и тем самым могут представлять дополнительный источник углерода и энергии для бактериальных ценозов [7, 12, 14].

Представления о чрезвычайно низких скоростях бактериальной трансформации высокомолекулярных ОВ, и в частности ГВ, получены в результате экспериментов с чистыми препаратами гумуса, выделенными из воды и почв путем обработки их сильными кислотами и основаниями [5, 6, 11, 12, 13]. Это априори не может не сказаться на их устойчивости к бактериальной атаке. Предпринятые попытки стимулировать бактериальную деградацию таких препаратов путем добавления БЭ и глюкозы были безуспешными, хотя в ряде случаев общее количество бактерий (ОКБ) увеличивалось в 2-4 раза при экспозиции на свету, а в темноте оставалось постоянным [17]. Нативный гумус может изначально оказаться более лабильным и легче подвергаться микробильной трансформации при наличии в среде лабильных косубстратов. Имеются данные и по кометаболической деградации различных поллютантов природными популяциями микроорганизмов, которые указывают на важность этого явления для экосистем, в том числе водных [15].

Основная цель настоящего исследования является - определение параметров процесса соокисления естественно структурированного природного гумуса с лабильными углеводными косубстратами и устранение противоречий в оценке трофической значимости этой составляющей ОВ природных вод.

Материал и методы исследования

В качестве исходного материала взяты воды дистрофного лесного болота с высоким содержанием ГВ (цветностью (Цв) 400 град по хромо-кобальтовой шкале), мезотрофного Моложского плеса Рыбинского водохранилища (Цв =

60 град) и небольшого лесного озера с относительно низким содержанием гумуса ($\text{Цв} = 70$ град). Болото и озерко расположены вблизи пос. Борок Ярославской обл. Площади их невелики ($< 200 \text{ м}^2$), средние глубины $< 1 \text{ м}$. Для удаления большей части взвешенных минеральных частиц, а также фито- и зоопланктона воду фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 1.2 мкм . Такая предварительная обработка оставляет водные ГВ в нативном состоянии и позволяет избежать возможных артефактов, связанных с жестким химическим и физическим воздействием, а также искажением результатов за счет выедания бактерий зоопланктонными организмами.

Подготовленные таким образом пробы воды разливали в склянки из темного стекла (объемом по 5 л) и в каждый из этих экспериментальных сосудов в качестве лабильного субстрата вносили строго определенное количество глюкозы. В каждой из серии опытов в один из сосудов глюкоза не вносилась и он служил контрольным. В экспериментах с озерной водой дополнительно использовали БЭ, которые вносили в основной и контрольный ($10 \text{ мг/л NH}_4\text{Cl} = 2.6 \text{ мг/л}$ и $1.6 \text{ мг/л KН}_2\text{PО}_4 = 0.36 \text{ мг/л}$). Сосуды ставили в темное помещение, в котором поддерживалась температура $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Для сохранения аэробных условий воду в сосудах постоянно продували воздухом, очищенным от CO_2 , с помощью аквариумного мембранного микрокомпрессора. Через определенные промежутки времени отбирали пробы воды, в которых оценивали ОКБ, общее количество микроорганизмов (ОКМ), рН, суммарное содержание гидрокарбонатов и карбонатов (щелочность Ш), ОВ по бихроматной окисляемости (ХПК), органическому углероду, БПК₅ и БЭ. Были сняты спектры поглощения в ультрафиолетовой области ($220 - 340 \text{ нм}$) в воде, профильтрованной через мембранный фильтр с размером пор 0.5 мкм . В работе использовали главным образом хорошо апробированные и известные методы [8, 9].

Результаты исследований и их обсуждение

Лесное болото. Пробы на анализ отбирали через 1, 2, 3, 6, 14, 35, 112 суток после начала экспозиции. Частота отбора проб в начальные периоды обусловлена имеющимися сведениями о крайне высоких скоростях бактериального окисления глюкозы, поскольку моносахариды (особенно гексозы) относятся к наиболее доступным для микроорганизмам источникам углерода и энергии, хотя есть исключения.

Кинетика и масштабность протекания процессов соокисления ОВ в природных водах во многом определяется численностью и активностью микробиального звена. Важным параметром скорости трансформации ОВ любой сложности служит концентрация микроорганизмов. Плотность их популяции в экспериментах изменяется в соответствии с классическими кано-

нами (рис. 1а). Длительность лаг-фазы не превышает 1 сут, что свидетельствует об отсутствии необходимости в предварительной адаптации бактериального ценоза воды лесного болота к исследуемому косубстрату и гарантирует отсутствие грубых погрешностей в получении результатов. Амплитуда колебаний ОКМ, а также время достижения стационарной фазы роста, напрямую зависят от количества добавленного лабильного косубстрата. В этой фазе их концентрация тем выше, чем больше внесено в экспериментальные сосуды глюкозы. Концентрация глюкозы также определяет время, необходимое для достижения стационарной фазы роста. Практически аналогичная ситуация характерна для динамики ОКБ (рис. 1б), которое всегда несколько ниже ОКМ. Фаза уменьшения численности как бактерий, так и всего сообщества микроорганизмов, которая для опыта с минимальной концентрацией глюкозы проявляется уже на четвертые сутки (рис. 1а и 1б), в экспериментах с более высоким содержанием последней наступает заметно позже. В частности, при концентрации лабильного косубстрата 100 мг С/л стабилизация этого показателя отмечена только на 36-е сут.

Метаболическая активность гетерогенных микробных сообществ зависит не только от физиологической реакции индивидуальных клеток на изменение окружающей среды, но и от видовой структуры сообщества, от неизбежных изменений этой структуры и от характера взаимодействий между различными видами бактерий. При анализе состава микробного населения было обнаружено значительное уменьшение гетерогенности исходных ценозов, увеличение размеров бактериальных клеток, образование микробных ассоциаций (нитей, палочек, флоккул). При длительном выдерживании гетерогенной культуры в стационарных условиях отмечена тенденция формирования монокультуры, близкой по своим функциональным свойствам к сапрофитам.

Деятельность микроорганизмов существенно сказывается на физико-химических параметрах абиотического окружения. Динамика pH указывает на резкие и закономерные изменения кислотности среды: чем больше добавленной глюкозы, тем значительнее снижение pH (в опытах с максимальным содержанием косубстрата снижение pH доходит до единицы (с 6.1 до 5.1, рис. 1в). Это непосредственно связано с деструкцией всего комплекса ОВ, главным образом глюкозы. В результате в окружающую среду поступают промежуточные и конечные продукты бактериального метаболизма в виде различных органических полупродуктов, в том числе карбоновых кислот и неорганических форм БЭ, что при низкой исходной буферности всей системы серьезно отражается на pH. При меньшей исходной концентрации ла-

бильного косубстрата результирующее влияние оказывается минимальным из всех возможных. Длительная экспозиция воды ($t > 10$ сут для минимальной

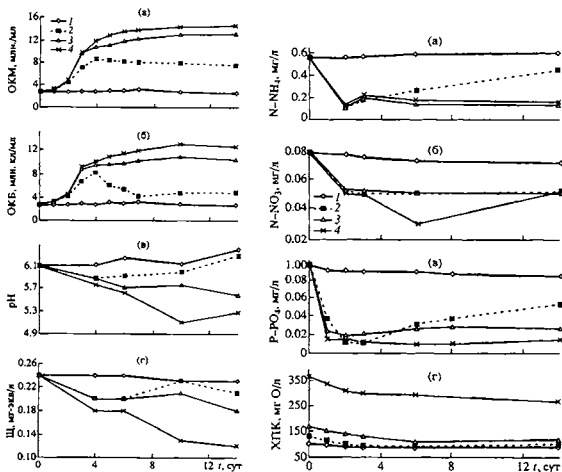


Рис. 1. Динамика ОКМ (а), ОКБ (б), pH (в) и Щ (г) в опытах с болотной водой при добавлении 0, 10, 25, 100 мг С/л глюкозы (1-4 соответственно).

Рис. 2. Динамика содержания в воде аммония (а), нитратов (б), фосфатов (в) и ХПК (г) в опытах, представленных на рис. 1.

концентрации глюкозы и $t = 35$ сут для максимальной) возвращает ее pH на исходный или более высокий уровень. Такой характер изменения pH по времени прямо указывает на структурные изменения в составе косубстратов (глюкозы и водного гумуса), а именно, на образование низкомолекулярных кислот на первой стадии бактериальной деградации ОВ. Вслед за относительно кратким периодом преимущественной трансформации исходных соединений в карбоновые и аминокислоты наступает стадия их минерализации до конечных неорганических продуктов - CO_2 , NH_3 и т.п. Микробная

деструкция органических кислот в совокупности с накоплением аммонийных солей повышает pH среды. Существенное превалирование в продуктах полной деградации ОВ диоксида С, способного спонтанно образовывать в водной среде угольную кислоту, в данном случае не приводит к заметным сдвигам в значениях pH из-за его вывода в газовую фазу из уже кислой среды, которая в основном определяется наличием более сильных органических кислот. Необходимо отметить и вторую закономерность изменения pH в экспериментальных сосудах: чем меньше глюкозы добавляется в них, тем за более короткий срок ($t = 5 - 10$ сут) наступает период относительной стабилизации кислотности среды на наиболее низком уровне. Это также связано с деструкционной деятельностью бактериального ценоза, который при одинаковой активности быстрее разлагает углеводные компоненты в том сосуде, где их содержание минимальное.

Низкая буферная емкость экосистемы лесного болота существенно сказывается на динамике щелочности, которая на начальной стадии эксперимента практически зеркально отражает динамику изменения pH (рис. 1г). Появление в жидкой фазе при бактериальной трансформации ОВ относительно более сильных органических кислот постепенно разрушает исходную карбонатную систему, в результате чего щелочность, определяемая путем титрования сильной кислотой до pH 4.5, понижается. Однако при более длительных сроках экспозиции практически не происходит полного восстановления начальных значений Щ, что определяется, в первую очередь, недостаточными компенсационными возможностями гидрокарбонатов аммония, образующихся в процессах микробиальной трансформации ОВ. Отсутствие на кривых титрования исходной воды с pH 6.1 в координатах pH - объем 0.01 M HCl резких перегибов, свойственных кривым титрования карбонатной системы природных вод, свидетельствует о заметном вкладе в общую щелочность солей гуминовых и фульвокислот. Доля щелочности исходной воды, связанная с природными органическими кислотами, по всей вероятности, составляет около половины величины Щ, определяемой элементами карбонатной системы. Действительно после 5 сут экспериментов в опыте с максимальным содержанием глюкозы (рис. 1б, кривая 4) в воде остается ~50% солей слабых кислот. Их содержание имеет тенденцию к заметному росту в опытах с относительно небольшими концентрациями глюкозы (рис. 1б, кривые 2 и 3), что может быть объяснено увеличением содержания гидрокарбонатов аммония, устойчивость которых растет параллельно с увеличением pH среды, а количество возрастает по мере развития микробиологических процессов. Степень понижения щелочности и увеличения кислотности среды

полностью определяется исходным содержанием внесенной в экспериментальные сосуды глюкозы.

При бактериальной деструкции ОВ в конструктивный и энергетический обмен вовлекаются и БЭ. Обеспеченность азотом, рассчитанная по соотношению Редфилда $C:N:P = 106:16:1$ (в атомных единицах) [2], во всех случаях была достаточной для синтеза "средней" бактериальной клетки из С глюкозы, тогда как содержание Р недостаточным. Тем не менее имеются все основания исключить возможность лимитирования продукции бактерий Р, так как во всех средах и во все сроки опыта постоянно сохранялись ортофосфаты в концентрациях ≥ 10 мкг Р/л. Особенность кинетики изменения концентраций БЭ - их резкое поглощение в первые же сутки эксперимента, несмотря на наличие, хотя и кратковременной, лаг-фазы. Концентрация $N-NH_4^+$ снижается примерно с 0.6 до 0.1 мг N/л (рис. 2а), ортофосфатного фосфора со 100 до 10 мкг Р/л (рис. 2в). В небольших количествах ассимилируется и $N-NO_3^-$ (рис. 2б). В экспериментах с относительно высоким содержанием глюкозы быстро достигнутое минимальное содержание БЭ сохраняется на протяжении 10-15 сут и только в дальнейшем в результате лизиса отмирающих бактериальных клеток может происходить выделение их неорганических форм. О подобном развитии событий можно судить на основании результатов эксперимента с низким (10 мг С/л) содержанием глюкозы, в котором изменение концентрации ортофосфатов практически зеркально отражает динамику развития бактериального ценоза; в период интенсивного роста бактерий почти исчерпывается весь пул минерального Р, и только с наступлением фазы их отмирания среда вновь начинает пополняться этим элементом (рис. 3а).

Заметное повышение концентрации $N-NH_4^+$, вплоть до 60% исходной к 14-му дню экспозиции в опыте с минимальной концентрацией косубстрата (в этом случае все процессы протекают существенно быстрее), несомненно связано с процессами аммонификации ОВ отмерших бактериальных клеток. Аналитически обнаруживаемый уровень начала пополнения среды $N-NH_4^+$ за счет этого процесса в других случаях должен проявиться позже. Сравнение кинетических кривых изменения концентраций БЭ свидетельствует о зависимости скоростей их накопления от концентрации добавленного лабильного косубстрата (рис. 2а - 2в). Кинетические кривые экспоненциального вида характеризуют деструкцию валового содержания ОВ, устанавливаемую по бихроматной окисляемости (ХПК) (рис. 2г) и демонстрируют двухфазный характер процесса, что можно было бы интерпретировать как отражение последовательной утилизации двух субстратов: сначала легко поддающейся бактериальному воздействию глюкозы, а затем ГВ болотной воды.

В пользу этого предположения свидетельствуют данные по динамике численности бактерий в контрольном опыте и опыте с низким содержанием глюкозы (рис. 3б). В контроле не отмечается никаких значимых вариаций

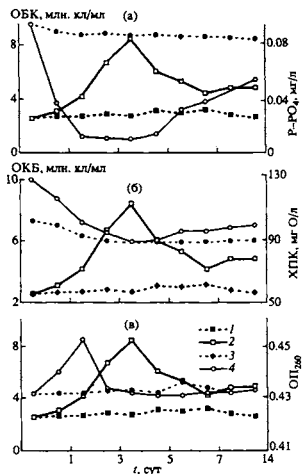


Рис. 3. Связи между ОБК (1 – контроль, 2 – опыт) и химическими ингредиентами (3 – контроль, 4 – опыт) в опыте с болотной водой с содержанием глюкозы 10 мг/л.

этого показателя, тогда как в присутствии глюкозы наблюдаются все особенности развития бактерий на одном субстрате в статических условиях. Однако, как было показано при исследовании закономерностей микробиологической деструкции ОВ отмершего фитопланктона, окисление и лабильных, и трудно поддающихся бактериальной деградации исходных продуктов может

происходить одновременно [10]. Кроме того, кинетика деструкции валового ОВ в контрольном опыте рассматриваемого исследования, в котором глюкоза отсутствовала, имеет такой же экспоненциальный вид, как и в остальных случаях (рис. 2г). Эти обстоятельства исключают возможность моделирования, описания и интерпретации полученных результатов с помощью уравнений химической кинетики для двух последовательных реакций. Результаты расчетов с использованием формальных кинетических уравнений различных порядков свидетельствуют о том, что микробиологические процессы окисления всего комплекса ОВ на начальной стадии (до 6 сут) лучше описываются уравнениями скорости реакций второго порядка. Константы скорости составляют 14, 16 и 28 мг/ (л сут) по ХПК при добавлении в исходную болотную воду соответственно 10, 25 и 100 мг С/л глюкозы.

Кривые поглощения света в ультрафиолетовой области спектра (220 - 380 нм), снятые в день постановки экспериментов с интервалом 10 нм в пробах воды, предварительно профильтрованных через мембранные фильтры (размер пор 0.5 мкм), во всех, без исключения, опытах не имели каких-либо экстремумов и имели выраженную экспоненциальную форму, присущую нативному гумусу. Измерения показали, что использованные и даже гораздо большие концентрации глюкозы в этой области спектра не поглощают падающее на нее излучение. Оптическая плотность природных вод в коротковолновой части спектра при отсутствии взвешенных частиц и большого количества солей железа характеризует содержание в них темноокрашенных ОВ гумусовой природы. На это ее важное свойство не оказывают заметного влияния и резкие изменения кислотности среды [2, 3], хотя в видимой области спектра водный гумус обладает индикаторными свойствами по отношению к рН. Это обстоятельство позволяет рассматривать динамику экстинкции в первую очередь как отражение динамики деструкции только ОВ исходной воды лесного болота. Однако уже в первые несколько суток экспозиции оптическая плотность профильтрованных растворов при 260 нм начинает возрастать пропорционально содержанию в воде глюкозы (табл. 1). По всей видимости, это связано как с поглощением или рассеянием света проходящими через фильтры очень мелкими бактериальными формами, так и с прижизненными выделениями клеток, способных к абсорбции света при указанной длине волны. Некоторое запаздывание амплитуды численности бактерий от амплитуды экстинкции в ряде опытов (рис. 3в), вероятно, указывает на возможность быстрой структурной перестройки микробного ценоза, в котором появляются организмы, способные разлагать продукты прижизненных выделений начального бактериального звена. При более длительных

временах экспозиции оптические плотности растворов во всех опытах снижаются и через 112 сут становятся заметно меньше первоначальных (табл.1).

Результаты измерений экстинкции за длительные сроки эксперимента показывают, что на 14-е сутки в экспериментальных сосудах, содержащих и лабильную компоненту, параллельно с несомненно проходящей деструкцией ОВ различной природы еще продолжается накопление продуктов, способных поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра. При этом в контроле

Таблица 1. Оптическая плотность воды лесного болота при различных сроках экспозиции t, сут (прочерк здесь и в табл. 3 - отсутствие данных)

№ опыта	t = 0	2	3	6	14	35	112
1, контроль	0.432	0.432	-	0.436	0.433	0.396	0.395
2	0.431	0.452	0.454	0.431	0.433	0.402	0.377
3	0.432	0.449	0.454	0.458	0.457	0.416	0.386
4	0.433	0.441	0.469	0.470	0.479	0.458	0.384

никаких изменений не происходит. На 35-е сутки эксперимента отмечено существенное понижение экстинкции, значения которой становятся ниже исходных, за исключением случая с максимальным содержанием глюкозы. Только к концу почти четырехмесячных экспериментов во всех случаях с добавками лабильного косубстрата оптическая плотность растворов становится ниже таковой в контрольном опыте, что служит свидетельством развития кометаболических процессов. Масштабы этого процесса при выборе в качестве косубстрата низших представителей класса углеводов не превышают 10%, что вполне согласуется с результатами экспериментов с гумусовыми соединениями, предварительно подвергнутыми жесткой физико-химической обработке [11-14]. Кажущаяся низкая степень соокисления ГВ в присутствии углеводных косубстратов может быть связана с маскирующим действием высокомолекулярных ОВ, образующихся в процессах микробного и ферментативного синтеза из моно- и олигомерных фрагментов сложных молекул, которые резистентны к бактериальному воздействию. Подобный результат может быть обусловлен как маскирующим влиянием анаболических продуктов, так и не очень высоким структурным сходством взятых для изучения рассматриваемого процесса субстратов.

Лесное озеро. В воду лесного озера добавлялось 15 мг/л глюкозы, что примерно в 1.5 раза превышало количество органического С в исходной пробе. Результаты этих опытов принципиально согласуются с результатами пре-

дыдущих экспериментов. Динамика рН и Щ (табл.2) также имеет тенденцию к резкому понижению в начальные периоды, когда микробиологические процессы наиболее интенсивны.

По мере минерализации образовавшихся в процессе начальной трансформации глюкозы (возможно, и гумуса) органических кислот эти показатели

Таблица 2. Химические характеристики воды лесного озера в разные сроки экспозиции в контроле (числитель) и в пробе с добавкой глюкозы (знаменатель). ОП₂₆₀ - оптическая плотность при длине волны 260нм.

t, сут	рН	Щ, мг-экв/л	ХПК, мг О/л	ОП ₂₆₀
0	6.10/6.10	0.090/0.080	20.3 / 56.3	0.359 / 0.360
1	6.21/5.64	0.095/0.058	20.6 / 49.0	0.359 / 0.362
4	6.16 / 4.72	0.09 / 0.024	20.9 / 36.0	0.359 / 0.360
7	6.15 / 4.76	0.094/0.016	20.2 / 32.4	0.359 / 0.364
10	6.10 / 5.10	0.09 / 0.032	19.6 / 29.6	0.353 / 0.336
17	6.15 / 5.35	0.08 / 0.058	18.6 / 25.0	0.344 / 0.290
34	6.12 / 6.15	0.089/0.076	17.9 / 21.0	0.334 / 0.329
61	6.10 / 8.90	0.090/0.320	16.0 / 18.0	0.330 / 0.330
160	6.30	0.090	6.0 / 18.6	0.277 / 0.285

среды выходят на первоначальный уровень и сохраняются в течение длительного периода. Особенность изменения оптической плотности при 260 нм (и других измеренных длинах волн) в основном опыте - существенное понижение ее значений на 10-17-е сутки (табл.2). Это обычно связано с деградацией гумуса в природных экосистемах [16]. Общее содержание ОБ здесь во все сроки экспериментов остается выше, чем в контроле. Постепенное без заметных экстремумов снижение значений ХПК противоречит данным и выводам, полученным на основании измерений оптической плотности растворов. Если полагать, что рассматриваемые метаболические процессы не приводят к полной деградации ОБ (т.е. к образованию в качестве конечных продуктов бактериального окисления CO₂, NH₃, H₂O и подобных им неорганических соединений), а приводят только к внутримолекулярным перестройкам и завершаются на промежуточных стадиях трансформации ОБ с образованием дериватов с меньшим числом хромофорных групп, способных поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра, то указанного выше противоречия не будет. Принципиально не меняет характер процессов и дополнительное введение БЭ в пропорциях, обеспечивающих возможность синтеза большого числа бактериальных клеток среднего состава.

Рыбинское водохранилище. Для экспериментов была взята, выдержанная в темновых условиях в течение нескольких месяцев и профильтрованная через бумажный беззолный фильтр, вода из Моложского плеса Рыбинского водохранилища. После обработки в ней оставалось 12.5 мг/л $C_{орг}$. В принятых экспериментальных условиях как собственное разложение содержащихся в исходной воде нативных ГВ, так и совместная их бактериальная трансформация с добавками глюкозы не приводят к таким заметным изменениям рН среды и щелочности, как это было характерно для вод из болота и лесного озера (табл.3). Это несомненно связано с относительно высокой (на порядки) буферностью системы. Результаты прямых расчетов показывают, что небольшие количества карбоновых и аминокислот, а также диоксида С, которые могут образоваться при разложении имеющихся ОВ не в состоянии заметно изменить буферную емкость рассматриваемого микрокосма и тем самым существенно повлиять на концентрации ингредиентов.

Таблица 3. Химические характеристики воды Рыбинского водохранилища в разные сроки экспозиции в контроле (числитель) и в пробах (знаменатель).

t, сут	pH*	Щ*, мг-экв/л	ОГ ₂₆₀	ХПК, мгО/л	БПК ₅ , мгО/л
0	7.95	1.65	0.431/0.430	25.4	1.1
5	8.12	1.65	0.430/0.432	26.8/55.9	0.93/1.86
11	8.14	1.63	-	25.4/54.3	0.66/3.61
18	8.14	1.63	-	26.4/48.1	0.44/3.40
90	-	-	0.402/0.452	22.5/27.5	0.40/0.90
130	-	-	-	21.8/23.9	0.60/0.70
160	8.10	1.60	0.390/0.433	17.7/19.9	-

* В пробе.

Как в контрольном, так и в основном микрокосме биохимические процессы наиболее интенсивны в начальные сроки эксперимента, и только ближе к концу скорости трансформации ОВ в обоих случаях фактически выравниваются (табл.3). Динамика потребления O_2 в контроле определяется природными гумусоподобными соединениями, и ее характер вполне согласуется с принятыми представлениями о понижении констант скоростей реакции микробильного разложения таких веществ со временем. В основном микрокосме БПК в начальной фазе эксперимента определяется главным образом наличием легко поддающейся микробильному разложению глюкозы. Поэтому между 11-ми и 18-ми сутками общая скорость трансформации водного гумуса и глюкозы, оцениваемая по БПК₅, в 6-8 раз превышает соответствующие скорости распада собственно гумуса (табл.3).

Постепенно снижающееся общее содержание ОВ (по ХПК, табл.3) в основной пробе во все сроки эксперимента остается выше, чем в контроле. Даже на 160-е сутки оно примерно на 10% превышает тот уровень, который характерен для контрольного опыта. Это вполне согласуется с результатами измерений оптической плотности, которые отражают наличие ОВ, придающих желто-коричневый цвет природным водам. Не происходит ожидаемого и действительно имеющего место в контроле понижения цветности жидкой фазы. В некоторые промежуточные сроки экстинкция профильтрованных вод в этом микроскопе заметно превышает не только контрольное, но и исходное значение. Это обстоятельство применительно к болотным и озерным водам прямо свидетельствует о дополнительном образовании окрашенных органических соединений из промежуточных продуктов трансформации глюкозы, которые могут существенно замаскировать процессы бактериального кометаболизма. Тем не менее повышенные по сравнению с контролем общее содержание ОВ и оптическая плотность растворов в конце этого длительного эксперимента не подтверждают развитие процессов кометаболизма и не позволяют оценить их масштабы в природных водных экосистемах, подобных мезотрофному Рыбинскому водохранилищу.

Выводы

Процессы бактериальной трансформации природных ГВ в присутствии высоколабильного органического ко субстрата (глюкозы) ведут к резким изменениям некоторых химических свойств водной среды в лесном болоте и лесном озере - снижению значений рН и Щ. Высокая буферная емкость кальциево-карбонатной системы вод Рыбинского водохранилища препятствует подобным изменениям, и соответствующие показатели качества вод фактически сохраняются на исходном уровне.

Исследования бактериальной трансформации природных ОВ можно и нужно проводить в условиях, исключающих их предварительное искусственное деструктурирование, что неизбежно будет иметь место при попытках выделения чистых препаратов.

Аналитические измерения ХПК и оптической плотности водной фазы: позволяют достоверно обнаружить процессы соокисления природных ГВ с высоколабильным субстратом (глюкозой) только в отдельных специальных случаях и только после длительной экспозиции, когда практически перестает сказываться маскирующее влияние промежуточных высокомолекулярных ОВ, образующихся в процессах микробного и ферментативного синтеза из промежуточных дериватов, а также прижизненных и посмертных выделений всего бактериального ценоза.

Процессы кометаболизма водного гумуса с соединениями типа глюкозы или не играют значительной роли в трофодинамике природных водных экосистем (соокиляется <10% исходного гумуса) или вообще незаметны. При использовании в качестве лабильного ко субстрата простых органических соединений с более высоким структурным сходством к природным ГВ степень соокисления может стать выше.

Список литературы

1. Бикбулатов Э.С. // Химические и микробиологические процессы деструкции органического вещества во внутренних водоемах, Л.: Наука, 1979. С. 151.
2. Бикбулатов Э.С. // Информ. бюл. ИБВВ АН СССР. 1976. № 31. С. 60.
3. Бикбулатов Э.С. // Гидрохимические исследования волжских водохранилищ. Рыбинск, 1982. С. 113.
4. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М. // Химические и микробиологические процессы деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1979. С. 213.
5. Мишустин Е.Н., Никитин Д.И. // Микробиология. 1961. Т. 30. Вып. 5. С. 841.
6. Понтович В.Э. // Микробиология. 1938. Т. 7. Вып. 6. С. 696.
7. Романенко В.И. // Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 294 с.
8. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л.: Наука, 1974. 195 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
10. Скопинцев Б.А., Бикбулатова Е.М. // Гидробиол. журн. 1978. Т.14. № 2. С. 87.
11. Geller A. // *Limnol. Ocean.* 1986. V. 31. № 4. P. 755.
12. Geller A. // *Schweiz. Z. Hydrol.* 1985. B. 47. S. 27.
13. Haan H. // *Freshwater Biol.* 1974. V. 4. P. 301.
14. Haan H. // *Limnol. and Ocean.* 1977. V. 22. № 1. P. 38.
15. Horvath R.S. // *Bacterial Rev.* 1972. V.3. №2. P. 146.
16. Sederholm H., Mauranen A., Montonen L. // *Verh. Int. Verein. Limnol.* 1973. V. 18. №3. P. 1301.
17. Strome D.J., Miller M.C. // *Verh. Int. Verein. Limnol.* 1978. V. 20. №5. P. 1248.

РАСПАД ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СИНЕЗЕЛЕННЫХ
ВОДОРОСЛЕЙ В АЭРОБНЫХ И АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ
(ИБВВ АН СССР)

Изучение распада органического вещества отмершего фитопланктона приобретает особо важное значение в настоящее время. Это было подробно рассмотрено в ранее опубликованной статье [20]. Там же отмечены особенности некоторых результатов аналогичных исследований, проведенных в последние годы [24-26, 29]. Ниже будут описаны результаты некоторых опытов, проведенных нами в аэробных и анаэробных условиях в 1971 - 1973 гг.

Постановка опытов и методика исследования. Опыты ставились на природной воде с исходной цветностью 115 градусов. Вода предварительно длительно отстаивалась в темноте и перед опытом фильтровалась через мембранный фильтр № 2 (размеры пор ~0,5 мк).

Синезеленые водоросли были собраны в Рыбинском водохранилище во время летнего «цветения». Они в основном состояли из двух видов *Microcystis*: *M. Viridis* A. Br. Lemm (~60%), *M. aeruginosa* Kiitz. emend. Elenk (20%) и *Aphanizomenon flos aquae* Kalz. (~10%).

Для отделения крупных механических примесей водоросли сначала пропускали через сито, а для отделения основной массы зоопланктона через мельничный газ № 65. Выделенную таким образом суспензию водорослей (содержащую некоторое количество детрита и бактерий) в аэробном опыте помещали в бутылку с водой объемом 20 л из расчета 700 мг сухого веса на 1 л воды и ставили в темноту. Водоросли специально не убивали, так как проведенные морфологические исследования взвесей показали, что уже на шестой день преобладали мертвые клетки (эти и другие биологические исследования были проведены Г. В. Кузьминым, которому авторы приносят глубокую благодарность). Для поддержания аэробных условий вода в бутылки продувалась со скоростью 200 мл/мин (при помощи компрессора) воздухом, очищенным в поглотителях от аммиака и твердых частичек. Время от времени бутылку с отмершим планктоном встряхивали, так как даже при продувке наблюдалось комкование органической массы и осаждение ее на дно.

В анаэробном опыте к природной воде добавляли сульфат натрия в количестве, достаточном для полного окисления органического вещества планктона в процессе сульфатредукции (за счет кислорода сульфат-иона). Расчет был проведен исходя из средней величины кислородного эквивалента, равной 1,5 [15]. На этой воде в большой бутылки готовили суспензию водорослей

из расчета 720 мг сухого вещества на 1 л воды и разливали ее в восемь темных склянок объемом по 2 л каждая (под пробку). После этого кислород из воды выдували газообразным азотом, склянки закрывали притертыми стеклянными пробками, заливали их парафином и ставили в темноту. Сначала проводили анализы содержимого из одной склянки, а затем последовательно через определенные промежутки времени из других склянок.

В обоих опытах определялись: во взвеси - сухой вес, органические углерод, азот и фосфор, белки, углеводы, липиды; в воде - рН, общая щелочность, органические углерод, азот и фосфор, углеводы, аминокислоты, поглощение света, фосфаты, минеральные соединения азота (в аэробном опыте - аммоний, нитриты и нитраты, в анаэробном - только аммоний). Кроме того, в анаэробном опыте определяли сероводород и органические кислоты.

Для анализа взвешенных частиц последние выделяли из воды путем ее фильтрации через мембранные фильтры № 2 с нанесенным на них прокаленным мелким порошком двуокиси кремния [11]. При определении содержания во взвесах органического фосфора и липидов эти взвеси фильтровали через указанные мембранные фильтры без стеклянного порошка. Фильтры с выделенными взвесями сушили в вакуумном эксикаторе и до анализа хранили в холодильнике.

Для анализа растворенных в воде компонентов последовательно применяли следующие операции: центрифугирование и фильтрацию через мембранные фильтры № 6, 4 и 2 с размерами пор соответственно 3-5; 0,9 и 0,5 мк.

Для анализа химических компонентов применялись следующие методы. Органический углерод определяли во взвеси методом сухого сжигания, а в воде - персульфатным методом [3]; органический азот - несселерацией после разрушения органических веществ серной кислотой по Кьельдалю с окисью селена в качестве катализатора [31] и последующей диффузионной отгонкой аммиака по Конвею [23]; органический фосфор - после разрушения органических веществ персульфатом калия по «молибденовой сини» [4, 5]; белки (во взвеси) - с реактивом Фолина [7]; углеводы - с фенолсерным реактивом [6]. Липиды из взвеси экстрагировали петролейным эфиром в микро-соклете, затем удаляли эфир газообразным азотом при температуре 68оС, сжигая сухой остаток для определения в нем органического углерода, а количество липидов находили путем умножения количества углерода на 1,7 [26]. Аминокислоты в воде находили по нингидриновой реакции [13]. Аммонийный азот определяли с реактивом Несслера, нитритный азот - с реактивом Грисса, нитратный азот - путем восстановления по методу Вуда до нитритов; фосфаты - по образованию «молибденовой сини» [2]. Интенсивность погло-

щения света измеряли на спектрофотометре СФ-4А в кварцевой кювете длиной 1 см.

Естественно, что вследствие продувки воды в аэробном опыте терялась летучая фракция органического вещества; однако, судя по полному балансу всех форм азота и фосфора во все сроки опыта, относительная величина потери была невелика и не могла сказаться на степени распада взвешенного органического вещества.

Специфические определения в анаэробном опыте проводили следующим образом: концентрация водородных ионов определялась со стеклянным электродом; щелочность - методом потенциометрического титрования до $\text{pH}=4,5$; сероводород - иодометрическим методом после предварительного осаждения взвесей гидроокисью алюминия [2]; органические кислоты - путем потенциометрического титрования по предложенному Э. С. Бихбулатовым варианту этого метода.

Перед анализом контролировали наличие в фильтрах искомого компонента для введения соответствующей поправки.

1. Закономерности разложения ОВ в аэробных условиях.

Органические компоненты взвесей. Согласно приведенным в табл. 1 и 2 данным убыль сухого веса остатков отмершего планктона к десятому дню составила 40% исходного; почти также уменьшилось относительное содержание взвешенного органического углерода и углеводов (на 46 и 39%). Эта убыль является следствием протекавшего процесса распада и частичной минерализации органического вещества взвесей в результате жизнедеятельности бактерий. Меньше понизилось за это время содержание органического азота и белков - соответственно на 33 и 30%, а содержание белков спустя первые сутки даже возросло на 5%; количество органического фосфора на первые сутки увеличилось на 14% и на десятые сутки снизилось лишь на 12%.

Такое «поведение» этих компонентов, очевидно, обусловлено продуцированием фитопланктона в первый день опыта за счет имевшихся в воде нитритов и фосфатов, а также развитием в опыте очень большого числа бесцветных жгутиковых организмов (что было установлено Б. Ф. Жуковым) уже на первые сутки; в последующем их численность снижалась, и на шестые сутки встречались лишь единичные экземпляры. Кратковременное развитие названных организмов в данном опыте, как и установленные особенности «поведения» некоторых химических компонентов взвесей, удалось установить в результате ускоренного анализа проб в первое время.

Появление названных организмов, использовавших лабильные органические соединения, приводило в это время к повышению содержания не-

которых компонентов взвешенного органического вещества и маскировало распад исходного отмершего планктона. Меньше всего это сказывалось на органическом углероде.

Таблица 1. Содержание органических компонентов во взвеси в последовательные сроки опыта.

Сроки анализа	Сухой вес		С		N		P	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	700	100	385	100	52	100	3,6	100
1	644	92	370	96	50	96	4,1	114
3	504	72	288	75	44	85	3,6	100
6	462	66	244	63	42	81	3,4	94
10	420	60	207	54	35	67	3,2	88
21	360	52	196	51	27	52	1,8	50
55	280	40	151	39	17	33	1,3	36
195	217	31	115	30	-	-	1,1	31
390	127	18	71	18	-	-	0,8	23

Примечание. Во всех таблицах отсчет дней отбора проб на анализ ведется со дня, следующего за днем постановки опыта.

Таблица 2. Изменение биохимического состава взвесей

Сроки анализа	Углеводы		Белки		Сроки анализа	Углеводы		Белки	
	мг/л	%	мг/л	%		мг/л	%	мг/л	%
0	243	100	284	100	21	124	51	101	35
1	233	96	300	105	55	80	33	49	17
3	185	76	238	84	195	61	25	40	14
6	163	67	230	81	390	36	15	28	10
10	148	61	200	70	-	-	-	-	-

Убыль содержания липидов (установленная в отдельном параллельном опыте) проходила с пониженной интенсивностью (за первые десять дней на 18%).

К 21-му дню опыта интенсивность убыли почти всех изучавшихся компонентов понизилась и их содержание достигло практически одинаковой величины (~50% исходного). Несколько выше была убыль содержания белков и по-прежнему невелик распад липидов (22%). Та же тенденция сохранилась и к 55-му дню, когда степень понижения концентрации большинства органических компонентов составляла 60-65%, белка ~80% и липидов 39%. Убыль последних на 75-е сутки \approx 53%. К 195-му дню продолжалось снижение их содержания, и к концу опыта, длившемуся больше года, степень распада всех изученных компонентов колебалась от 77 до 85%, за исключением белков (90%).

Уменьшение во времени интенсивности распада отмершего планктона обусловлено тем, что сначала распадались в основном лабильные компоненты, а в дальнейшем - устойчивые органические соединения. Но даже к 390-му дню во взвеси были найдены углеводы и белки. Очевидно, это были образовавшиеся при распаде отмершего планктона углеводо- и белковоподобные вещества, которые содержали некоторые функциональные группы, характерные для «истинных» углеводов и белков, которые реагировали с соответствующими реактивами. Эти результаты подтверждают обоснованность применения терминов «углеводоподобные и белковые вещества», предложенных для характеристики соответствующих составляющих органического вещества природных вод [16].

Неоднократно отмечавшаяся выше наибольшая скорость убыли белка во взвесах нашла отражение в данных табл. 3. Относительное содержание углеводов к концу опыта по сравнению с белками изменилось меньше, а, судя по данным, полученным к 55-му дню, относительная убыль липидов должна быть еще меньше.

Таблица 3. Содержание белков и углеводов во взвеси в начале и конце опыта

Компоненты	Содержание белков и углеводов, % сухого веса	
	в начале опыта	на 390-й день
Углеводы	35	28
Белки	40	22

Подобное изменение содержания этих компонентов наблюдалось и во взвесах по вертикали водной толщи Тихого океана [1]: относительное количество белков с глубиной уменьшалось сильно, а углеводов лишь незначительно. Иногда наблюдалось относительное увеличение углеводов, а содержание липидов всегда возрастало.

Растворенные в воде органические компоненты. Судя по содержанию в воде аминокислот и углеводов, растворенное органическое вещество в начале опыта было представлено не только исходными окрашенными гумусовыми соединениями, но и прижизненным выделением водорослей и продуктами распада их отмерших остатков (табл. 4). По результатам определения органического углерода суммарное содержание растворенных органических соединений в первые десять дней претерпевало значительные колебания, что, очевидно, также связано с развитием жгутиковых. Затем концентрация органического углерода убывала и в последний день опыта составляла ~30% исходной. Количества растворенных органического азота и фосфора достигли аналитического нуля уже на шестой день, хотя воды открытых водоемов всегда содержат эти элементы в составе растворенного органического вещества. Их отсутствие уже на шестой день опыта, очевидно, обусловлено использованными (пока единственными) методами их определения: по разности между общим содержанием в воде растворенных азота и фосфора и количеством образовавшихся соответствующих минеральных продуктов распада. Аминокислоты обнаруживались в воде вплоть

Таблица 4

Содержание растворенных в воде органических компонентов, мг/л, в различные сроки опыта

Сроки анализа	Органические			Аминокислоты		Углеводы
	С	N	P	свободные	общие	
0	39	4.2	0.2	0.25	3.12	16.0
1	30	2.6	0.1	0.10	0.56	9.7
3	35	0.5	0.1	-	-	10.4
6	24	0	0	0.03	0.38	13.4
10	29	-	-	-	0.20	15.0
21	27	-	-	0.07	-	14.6
55	27	-	-	0.09	-	24.2
390	12	-	-	-	-	-

Примечание. Аминокислоты выражены в мг N/л.

до 55-го дня. Общая их концентрация, составлявшая в первый день 80% исходного содержания растворенного органического азота, резко снижалась и на десятый день была равна всего 6%. Содержание свободных аминокислот за шесть суток снизилось на порядок и в дальнейшем оставалось на уровне чувствительности метода определения. Интенсивность убыли содержания

аминокислот в воде согласуется с соответствующим понижением растворенного органического азота.

Количество растворенных углеводов также значительно колебалось, в то же время отношение углерода углеводов к общему содержанию растворенного органического углерода к концу опыта возрастало. Такое относительное возрастание содержания растворенных углеводов дает основание полагать, что в них преобладали углеводоподобные соединения, образовавшиеся при распаде сложных углеводов взвесей и входящие в состав растворенных гумусовых веществ исходной воды.

Таким образом, растворенные органические продукты распада отмершего планктона и его остатков являются не только источником образования минеральных биогенных элементов, но и частично трансформируются в биохимически устойчивые органические соединения.

Для оценки возможности применения оптического метода изучения динамики растворенного органического вещества проведены измерения поглощения света в коротковолновой области спектра (рис. 1). Они показали следующее: а) величины экстинкции были наибольшими в первый день, когда вид спектральной кривой 1 на участке от 250 до 290 нм отличался от экспоненциального, характерного для последующих сроков и для исходной воды; б) на 55-й и 210-й день интенсивность поглощения света в опытной воде на участке спектра от 260 до 320 нм была меньше, чем в исходной воде до внесения планктона (кривая 5); наблюдающееся в эти дни резкое возрастание экстинкции для длин волн ~250 нм обусловлено накоплением в воде нитратов (с десятого дня). Очевидно, что на шестой день в опытной воде еще оставались нестойкие органические соединения, которые затем минерализовались. Снижение величин экстинкции на 55-й и 210-й день в значительной степени вызвано уменьшением содержания в воде исходных окрашенных гумусовых веществ; и устойчивых продуктов распада планктона.

Рассмотренные здесь результаты оптических измерений в той части коротковолновой области спектра, где нитраты не поглощают света, дают основание считать этот прием изучения динамики органического вещества при распаде отмершего планктона (и другого материала) перспективным. Приведенные на рис. 2 кривые изменения величин экстинкции со временем при четырех длинах волн наглядно это иллюстрируют, особенно на участке от 260 до 300 нм. Весьма показательны, что наблюдаемое изменение интенсивности поглощения света во времени при этих длинах волн, а также при 365 и 440 нм, имеет общую закономерность. Более ярко эта закономерность проявляется в области самых коротких длин волн в первые 20 дней; при этом в первые

десять дней экстинкция резко понижается, затем несколько возрастает и в последующем медленно уменьшается.

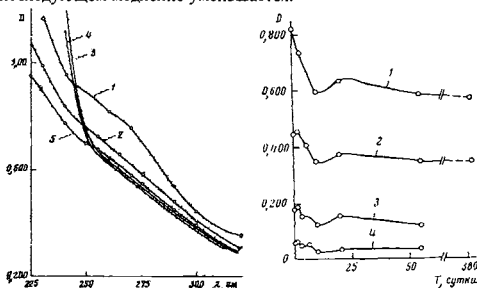


Рис. 1. Спектры поглощения света в ультрафиолетовой области в различные дни опыта. 1 - вода в начале опыта после внесения планктона и фильтрации; 2 - то же, на шестой день; 3 - то же, на 55-й день; 4 - то же, на 210-й день; 5 - исходная вода до внесения планктона (на оси ординат - оптическая плотность D; на оси абсцисс - длина волны)

Рис. 2. Динамика величин экстинкции в опыте с планктоном при различных длинах волн. 1 - при 260нм; 2 - 300нм; 3 - 365нм; 4 - 440нм.

Напомним, что при изучении динамики содержания в опытной воде растворенных органических соединений химическими методами интенсивная убыль их содержания в первое время в последующем сменялась замедленной, так как в это время в воде начинали преобладать устойчивые соединения.

Минеральные соединения (продукты распада растворенных в воде органических компонентов). На рис. 3 представлены результаты изучения динамики органических и минеральных форм азота. Наблюдавшаяся в начале опыта наиболее интенсивная убыль органического азота во взвеси и в воде сопровождалась накоплением аммонийного азота, содержание которого достигало максимума на десятый день. Последующая его убыль была обусловлена образованием нитритов; их максимум приходился на 21-й день, когда наступала вторая фаза нитрификации (накопление нитратов).

Как следует из табл. 2, в это время интенсивность распада белка понижалась, а количество аминокислот (см. табл. 4) практически достигало аналитического нуля. Таким образом, по мере снижения содержания лабильного органического вещества развивался процесс нитрификации. В дальнейшем распадалось в

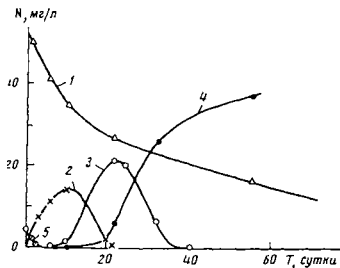


Рис. 3. Динамика содержания форм азота. 1 – органический азот во взвеси; 2 – аммонийный; 3 – нитритный; 4 – нитратный; 5 – органический азот в воде.

основном устойчивое органическое вещество, причем с замедленной скоростью. Это иллюстрируется соответствующими кривыми 1 и 4, отражающими закономерности убыли органического азота во взвеси и накопления нитратов. Таким образом, в этом опыте удалось проследить трансформацию азотсодержащих органических соединений и последовательный ход превращения минеральных форм азота. Достоверность полученных данных подтверждается полным балансом всех форм азота (во взвеси и в воде) от начала до конца опыта. Отметим, что нитраты, имевшиеся в воде в начале опыта (0,5 мг N/л), не были обнаружены на третьи сутки. Очевидно, они были использованы оставшимися живыми водорослями.

Динамика форм фосфора показана на рис. 4, из которого следует, что увеличение содержания органического фосфора во взвеси в первые сутки соответствует уменьшению количества растворенных фосфатов, что, как отмечено выше, было вызвано развитием жгутиковых организмов.

Наиболее интенсивное образование фосфатов и убыль органического фосфора наблюдались в первые 21 сутки. В последующем, когда в составе орга-

нического вещества преобладала устойчивая фракция, скорость протекания обоих указанных процессов замедлялась. Во время опыта наблюдался полный баланс всех исследованных форм как фосфора, так и азота.

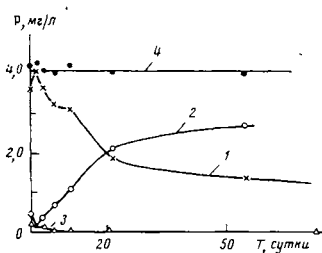


Рис. 4. Динамика содержания форм фосфора. 1 - органический фосфор во взвеси; 2 - ортофосфатный в воде; 3 - органический фосфор в воде; 4 - сумма всех форм.

2. Закономерности разложения ОВ в анаэробных условиях

Распад органического вещества в анаэробных условиях преимущественно протекает по типу метанового брожения, а при наличии в воде сульфатов путем сульфатредукции. Закономерности процесса распада при метановом брожении были установлены при разработке оптимальных условий разложения осадков бытовых сточных вод в метантенках [9,22]. Этот процесс протекает в две фазы. В первой - распадаются легкодоступные органические компоненты осадка (белки, углеводы, жиры) в результате жизнедеятельности распространенных факультативных анаэробных бактерий при pH от 6 до 8. В этом процессе бактерии используют для получения необходимой энергии окислительно-восстановительную перестройку органических соединений. Главные конечные продукты распада CO_2 , NH_3 , жирные кислоты. Во второй фазе метанового брожения происходит расщепление образовавшихся растворенных органических соединений до CH_4 и CO_2 , что осуществляется специфическими метанобразующими бактериями, которые используют CO_2 как основной акцептор водорода; для них оптимальная величина pH от 7 до 8. По данным новых исследований этот оптимум лежит в пределах pH от 6,7 до 7,4 [28].

Согласно Фори и Мак-Карти [24], анаэробный распад отмерших водорослей также протекает в две фазы и при метановом брожении, и при сульфатредукции (в последнем процессе акцептором водорода являются сульфаты). В обоих случаях в первой фазе накапливались жирные кислоты: пропионовая, масляная и в наибольшем количестве уксусная; во второй фазе эти кислоты использовались специфическими анаэробными бактериями, и соответственно образовывались CH_4 и CO_2 , H_2S и CO_2 . Таким образом, можно полагать, что в анаэробных условиях, как и в аэробных [20], закономерности процесса распада планктона и осадков бытовых сточных вод практически одинаковы. Накопление указанных кислот (с преобладанием уксусной) также наблюдали японские исследователи при анаэробном распаде планктона [29]. Однако в их опытах (без сульфатов) за 200 суток содержание органических кислот почти не изменилось, а метан не образовался (по-видимому, в результате большой концентрации кислот, как следствие большой исходной навески водорослей).

Ниже будут рассмотрены результаты проведенного нами одновременного изучения изменения во времени биохимического состава фитопланктона и продуктов его распада (взвешенных и растворенных) при сульфатредукции.

Органические компоненты взвесей. Результаты анализа взвесей приведены в табл. 5-7. Представляет интерес одновременное рассмотрение этих результатов и сопоставление их с соответствующими данными, полученными в аэробном опыте. Согласно табл. 5 и 6, убыль сухого веса и органического углерода, составляющая на 11-й день 39 и 43%, почти равна таковой в аэробном опыте на десятый день, однако убыль органического азота и фосфора в анаэробном опыте оказалась выше - соответственно 41 и 70%.

Таблица 5 Содержание органических компонентов во взвеси в последовательные сроки опыта

Сроки анализа	Сухой вес		С		N		P	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	720	100	380	100	75	100	9.0	100
4	590	82	330	79	59	79	6.0	67
11	400	61	220	57	44	59	2.7	30
25	300	42	173	45	34	45	2.1	23
76	280	41	159	42	25	33	1.9	20
195	252	35	129	34	23	31	1.7	19

То же следует сказать и об убыли углеводов и белка (55 и 50% соответственно) за 11 дней.

На 25-й день в анаэробном опыте убыль сухого веса, органических углеводов, азота и фосфора, углеводов и белков равнялась соответственно 58, 55, 55, 77, 68 и 63%, что несколько больше, чем в аэробном опыте (на 21-й день). На 195-й день в анаэробном опыте убыль названных компонентов соответственно равнялась 65, 66, 69, 81, 72 и 82%, что близко к результатам аэробного опыта для 195-го дня. Очевидно, выравнивание убыли перечисленных компонентов наступило раньше 195-го дня.

Наименее подвержены распаду липиды: их убыль к 76-му дню равнялась 37%, а к концу опыта 53% (в аэробном опыте к 55-му дню убыло ~ 40%). Фори и Мак-Карти [24], изучая распад собранных в пруду водорослей, нашли, что при метановом брожении содержание липидов в конце опыта было в 2 раза меньше, чем при сульфатредукции. В анаэробном опыте Краузе [27] наблюдал довольно быстрый распад взвешенного органического вещества зоопланктона и липидов (в частности, за 30 дней убыль липидов составила 70%). Исходный материал в этой работе предварительно нагревался при температуре 40°C в течение 5 мин, что могло ускорить распад липидов. Однако их относительное содержание во взвешенном веществе увеличилось.

Таблица 6. Изменение биохимического состава взвесей

Сроки анализа	Углеводы		Белки		Липиды	
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	240	100	310	100	63	100
4	116	48	264	85	59	93
11	109	45	154	50	54	85
25	76	32	116	37	50	79
76	70	29	62	20	40	63
195	68	28	57	18	30	47

Согласно данным табл. 7 относительное содержание белков и углеводов в конце анаэробного опыта практически совпадает с таковым в аэробном опыте: количество углеводов во взвеси было меньше количества белков, а количество липидов даже несколько возросло.

Судя по конечным результатам обоих опытов, можно полагать, что закономерности распада органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях подобны таковым в аэробном опыте. За время наблюдения

Таблица 7. Содержание белков, углеводов во взвеси в начале и конце опыта

Компоненты	Содержание компонента, % сухого веса	
	в начале опыта	на 195-й день
Углеводы	33	27
Белки	43	22
Липиды	9	12

в основном убывала лабильная и частично устойчивая фракция отмершего планктона и трансформированных исходных продуктов; в оставшемся органическом веществе взвесей преобладали устойчивые продукты, и, в частности, углеводо-, белково- и липидоподобные соединения.

Имевшее место «отставание» степени распада органического вещества отмершего планктона в аэробном опыте на 11-й и 25-й день (по сравнению с анаэробным), несомненно, связано с развитием в первом жгутиковых организмов.

Растворенные в воде органические компоненты. Начальное содержание растворенного органического углерода, азота и фосфора в этом опыте было выше, чем в аэробном. На фоне имевшихся в исходной воде окрашенных гумусовых веществ появились органические соединения, и в частности углеводы, которые выделились из поврежденных или отмерших клеток водорослей при приготовлении суспензии (табл. 8).

Но если органический фосфор убывал от начала опыта, то содержание органического азота к четвертому дню возросло, а потом стало убывать, что согласуется с динамикой свободных аминокислот. Содержание органического фосфора достигло аналитического нуля значительно раньше, чем содержание органического азота. Совершенно иной была динамика органического углерода: его количество возрастало от начала опыта, и максимум содержания был констатирован на 25-й день, после чего наблюдалась убыль углерода, но и в конце опыта его концентрация была выше, чем в аэробном опыте. Такая динамика растворенного органического углерода коррелирует с динамикой органических кислот, образование и «поведение» которых характерно для распада органического вещества в анаэробных условиях (о чем подробно было сказано ранее). Содержание углеводов в начале этого опыта было выше, чем в аэробном; оно стало примерно одинаковым соответственно на 76-й и 55-й день. Их относительно высокое содержание в эти дни, очевидно, обусловлено образованием углеводоподобных соединений.

Таблица 8. pH, щелочность и растворенные в воде органические компоненты в различные сроки опыта, мг/л

Сроки анали-за	pH	Щелоч-ность, мг-экв/л	Органические			Угле-воды	Органические кислоты ¹⁾		Аминокисло-ты мг N/л
			С	N	P		мг/л	мг-экв/л	
0	7.40	2.45	65.0	10.0	0.95	40.0	30	0.5	0.036
4	5.96	2.65	98.5	12.7	0.20	21.5	150	2.5	0.190
11	5.86	3.66	163	12.0	0.10	25.0	270	4.5	0.114
25	5.88	4.29	206	11.0	0	28.2	300	5.0	0.077
76	6.30	5.60	98.0	4.0	0	30.0	210	3.5	0.052
195	6.55	6.64	62.5	-	0	-	30	0.5	-

¹⁾ В пересчете на уксусную кислоту.

Сопоставление данных о динамике углеводов во взвеси (табл. 6) и органических кислот в воде (табл. 8) дает основание полагать, что образование последних в немалой степени обусловлено расщеплением взвешенных углеводов. Это согласуется с представлением о том, что в результате деятельности бактерий в анаэробных условиях жирные кислоты образуются при разложении белков, жиров и особенно углеводов [10]. На 25-й день, когда концентрация растворенного органического углерода и углерода органических кислот достигла максимума (соответственно 206 и $300 \times 0.4 = 120$ мг/л), на долю углерода органических кислот приходилось ~60%. Наблюдавшаяся в последующее время их убыль связана с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий. Достоверность сульфатредукции в данном опыте подтверждается наличием в воде H₂S. Его количество значительно превышает то, которое согласно расчету образуется при распаде бслка. Несомненно, что одновременно с накоплением органических кислот в первые 25 дней шла и их убыль вследствие сульфатредукции, однако первый процесс преобладал.

Накопление в воде двуокиси углерода и особенно органических кислот привело к снижению величины pH на 25-й день до 5.88. В дальнейшем по мере убывания органических кислот величина pH повышалась (см. табл. 8), но не достигала первоначальной величины.

Из этой таблицы также следует, что щелочность не только возростала до конца опыта, но, судя по динамике величин pH и органических кислот, претерпевала и качественное изменение. Будучи в начале преимущественно карбонатной, она (с накоплением в воде уксусной кислоты) становилась все более ацетатной. По мере убыли в воде органических кислот и накопления сероводорода щелочность вновь стала преимущественно карбонатной и частично сульфидной. Увеличивающееся в воде содержание аммонийного азота

(табл. 9) привело к возрастанию роли NH_4^+ в формировании щелочности. Возрастание щелочности во времени наблюдалось и в опыте по разложению черноморского фитопланктона в анаэробных условиях [18]. В аналогично проведенных опытах в аэробных условиях на черноморском [18] и озерном фитопланктоне [17] щелочность к концу опыта обычно понижалась, что, очевидно, связано с протекавшей нитрификацией.

Таблица 9. Аммонийный азот, фосфатный фосфор и баланс исследованных форм азота и фосфора в различные сроки опыта, мг/л

Сроки анализа	N- NH_4^+	Nорг		Nсум	P- PO_4^{3-}	Pорг		Pсум
		Во взвеси	В растворе			Во взвеси	В растворе	
0	0	75.0	10.0	85.0	0.15	9.0	0.95	10.1
4	13.0	59.0	12.7	84.7	3.7	6.0	0.20	9.9
11	28.5	44.5	12.0	85.0	6.5	2.7	0.10	9.3
25	47.0	34.0	11.0	92.0	7.4	2.1	0	9.5
76	57.0	25.0	4.0	86.0	7.2	1.9	0	9.1
195	59.1	23.0	-	82.1	6.4	1.7	0	8.1

Измерение поглощения света в профильтрованной воде данного опыта, в котором нитрификации не было, позволило выявить максимум поглощения света при длинах волн 610-620 и 270 нм на четвертый день. Это могло быть обусловлено только органическими соединениями (рис. 5 и 6). Максимум в видимой части спектра, по-видимому, обусловлен наличием в воде фикоцианина (пигмента синезеленых водорослей), который поглощает свет в указанной области спектра [14]. Этот пигмент, представляющий собой белковое соединение, быстро разрушается, что и приводит к исчезновению данного максимума к 25-му дню. Характерно, что концентрация свободных аминокислот также была наибольшей на четвертый день (см. табл. 8). Явная корреляция динамики этих двух параметров вполне закономерна. Максимум поглощения света при 270 нм может быть обусловлен такими соединениями, как некоторые ароматические аминокислоты (тирозин и триптофан), пурины (соединения, входящие в состав нуклепротеинов) [8].

Минеральные соединения (продукты распада растворенных в воде органических соединений). Согласно приведенным в табл. 9 данным аммонийный азот наиболее интенсивно накапливался в первые 11-25 дней; во все сроки опыта сохранялся полный баланс всех форм азота.

Образование фосфатов происходило более интенсивно, однако полного баланса всех исследованных форм не было. Обнаружить газообразный фос-

фин в продуктах распада не удалось. Убыль фосфатов имела место и в анаэробном опыте по разложению черноморского планктона [18]. «Не хватало» фосфатов и в глубинных водах таких сероводородсодержащих водоемов, как озеро-фиорд Нитинат [30] и Черное море [19]. Согласно приведенным расчетам фосфаты в этих водах не были в пересыщенном состоянии. Причина «потерь» фосфатов в анаэробных водах пока не выяснена.

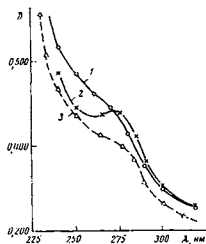
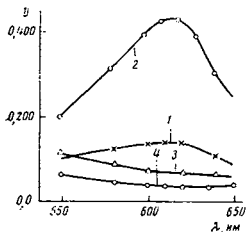


Рис. 5. Спектры поглощения света в видимой области спектра в различные дни опыта. 1 - в начале опыта; 2 - на четвертый день; 3 - на 25-й день; 4 - на 195-й день.

Рис. 6. Спектры поглощения света в ультрафиолетовой области в различные дни опыта. 1 - в начале опыта; 2 - на 25-й день; 3 - на 195-й день.

Особенности распада органического вещества в анаэробных условиях.

К таким особенностям помимо накопления аммонийного азота (при отсутствии нитрификации), образования CH_4 (при метановом брожении), H_2S и убыли сульфатов (при сульфатредукции), а также возрастания щелочности относится повышенное содержание растворенных органических соединений. Последнее иллюстрируется на рис. 7, на котором вертикальные пунктирные линии соответствуют срокам отбора проб воды на анализ; они же являются примерными границами последовательной смены преобладания в опыте одних процессов распада взвешенного и растворенного органических веществ над другими.

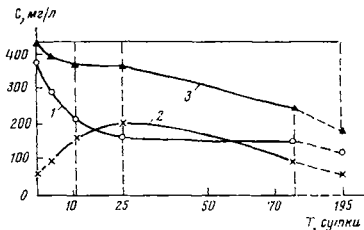


Рис. 7. Динамика содержания органического углерода. 1 – во взвеси; 2 – в воде; 3 – суммарное содержание органического углерода во взвеси и воде.

Для первого периода (от начала до 11-го дня) характерен быстрый распад органического вещества взвесей и накопление растворимой его фракции (преимущественно органических кислот). Во второй период (от 11-го до 25-го дня) убыль взвешенного органического углерода практически равна увеличению концентрации углерода в растворенных соединениях. Интенсивность обоих процессов замедлена, по-видимому, вследствие понижения содержания нестойкого органического вещества во взвесах и смены видового состава бактерий (в связи с накоплением органических кислот). В анаэробной зоне природных водоемов этот период, очевидно, проявляется не столь отчетливо, поскольку в них уже имеется соответствующая микрофлора. В третьем периоде (от 25 до 76 дней) преобладает убыль растворенных органических кислот; в четвертом периоде (за 119 последующих дней) интенсивность всех процессов невелика, поскольку в среде преобладали устойчивые органические соединения. За указанные периоды соответственно минерализовалось следующее количество взвешенного и растворенного органического вещества: 62–4–122–65,5 мгС/л. Полученные нами данные об интенсивности и направленности изменения концентрации взвешенного и растворенного органического вещества согласуются с результатами, полученными Фори и Мак-Карти [24] в опытах по распаду природного смешанного планктона в процессе сульфатредукции и при метановом брожении.

Степень распада органического вещества отмершего фитопланктона в экспериментальных условиях. Согласно данным табл. 1 и 5 степень распада отмершего фитопланктона по убыли сухого веса, органического углерода, азота и фосфора, углеводов и белков в обоих опытах на 195-й день при 20°C была равна ~70% исходного содержания; на 390-й день в аэробном опыте она

составляла ~80%. Эти данные согласуются с результатами аналогичных длительных опытов, выполненных ранее отечественными исследователями [20]. Если же условия проведения опытов значительно отличались от природных, найденная степень разложения органического вещества отмершего планктона была ниже; вероятные причины этого рассмотрены в [20].

В первые 6-10 дней опыта, когда в основном распадаются нестойкие органические соединения, процесс описывается уравнением реакции первого порядка, константы скорости которого $\leq 0,1$ сутки⁻¹, что также согласуется с результатами ранее опубликованных работ [20]. В последующее время величины названных констант уменьшаются, что связано с возрастающей долей участия устойчивых органических соединений в остатках планктона.

Близкая степень распада органического вещества отмершего планктона в рассмотренных опытах, как и в других исследованиях (например, [20]), обусловлена, по-видимому, тем, что в аэробных и анаэробных опытах потребителями пищи (остатков планктона) практически являются только бактерии. Отсутствие зоопланктона приводит к тому, что в аэробных опытах степень распада органического вещества фитопланктона меньше вычисленного для природных водоемов. Согласно расчетам С. И. Кузнецова [10], проведенным по данным Т. А. Сперанской [21] о биохимическом составе органического вещества планктона и поверхностного ила в оз. Белом, в водном слое толщиной ~12 м распадается ~90% вещества, продуцируемого фитопланктоном. Такая же величина принята и для фитопланктона Рыбинского водохранилища [12]. Наблюдаемая в опытах пониженная степень распада органического вещества остатков фитопланктона должна быть присуща сероводородсодержащим водоемам, и в частности тем высокопродуктивным озерам, в донных отложениях которых накапливается сапропель. Классическим примером неполного использования органических остатков планктона является Черное море, где они найдены и в воде сероводородной зоны, и на дне [19].

Имеющаяся в замкнутой системе опытов (особенно в анаэробном) определенная последовательность отдельных стадий общего процесса распада (использования) органического вещества, продуцируемого фитопланктоном, в природных условиях, очевидно, не может проявляться столь отчетливо.

Результаты обоих опытов также дают представление о значительном изменении химического состава воды в период максимального развития фитопланктона.

Поступила 4 V 1976

Литература

1. Агатова А. И., Богданов Ю. А. Биохимический состав взвешенного органического вещества тропической части Тихого океана. *Океанология*, 1972, т. 12, № 2.
2. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973.
3. Бикбулатов Э. С., Скопинцев Б. А. Определение органического углерода в природных водах и взвесьях. В кн.: «Методы анализа природных и сточных вод». М. «Наука», 1977.
4. Бикбулатов Э. С., Бикбулатова Е. М., Григорьева Е. Р. Определение содержания фосфора во взвешенном веществе природных вод. В кн.: «Методы анализа природных и сточных вод». М., «Наука», 1977.
5. Бикбулатов Э. С. О методе определения общего фосфора в природных водах. *Гидрохим. матер.*, 1974, т. 60.
6. Бикбулатов Э. С., Скопинцев Б. А. Определение общего содержания растворенных углеводов в природных водах в присутствии гумусовых веществ. *Гидрохим. матер.*, 1974, т. 60.
7. Богданов Ю. А., Григорович Ю. А., Шапошникова М. Г. Определение белка в водной взвеси. *Океанология*, 1968, т. 8, № 6.
8. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
9. Корольков К. Н. Распад осадка сточной жидкости в анаэробных условиях. Труды совещания по очистке сточных вод, вып. 8. М., 1926.
10. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука», 1970.
11. Ларионов Ю. В. и Скопинцев Б. А. Выделение взвешенных частиц из природных вод для исследования органической фракции. *Гидрохим. матер.*, 1974, т. 60.
12. Рыбнское водохранилище и его жизнь. М., «Наука», 1972.
13. Семенов А. Д., Ивлева И. Н., Дацко В. Г. Концентрирование и определение аминокислот в пресных водах и гидролизатах. В кн.: «Современные методы анализа природных вод». М., Изд-во АН СССР, 1962.
14. Сиренко Л. А., Меницкая И. М., Козицкая В. Н. Исследование «синей» жидкости, образующейся при распаде синезеленых водорослей. В кн. «Цветение воды». Киев, «Наукова думка», 1968.
15. Скопинцев Б. А. О кислородном эквиваленте органических веществ природных вод. Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 9.
16. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. ГОИН, 1950, № 17(29).

17. Скопинцев Б. А. и Крылова Л. П. Результаты изучения некоторых вопросов динамики органического вещества в природных водах. Тр. Всесоюз. гидробиол. о-ва, 1955, т. 6.
 18. Скопинцев Б. А., Любимова Е. М., Тимофеева С. Н. Изучение минерализации органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях. В сб.: «Гидрофизические и гидрохимические исследования». Киев, «Наукова думка», 1965.
 19. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря Л., Гидрометеоздат, 1975.
 20. Скопинцев Б. А. Закономерности разложения (минерализации) органического вещества отмершего планктона. Водные ресурсы, 1976, № 2.
 21. Сперанская Т. А. Данные по изучению органического вещества иловых озерныххотложений. Тр. Лимнол. станции в Косине, 1935, № 20.
 22. Строганов С. Н., Корольков К. Н. Биологическая очистка сточных вод. М., Госстройиздат, 1934.
 23. Трифонова Н. А., Калинина Л. А. Об определении общего азота в воде. Информ. бюл. ИБВВ АН СССР, 1971, № 17.
 24. Foree E. G., McCarty P. L. Anaerobic decomposition of Algae. Environmental Sci. and Technology, 1970, vol. 4, No. 10.
 25. Grill E., Richards F. Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in sea water. J. Marine Res., 1964, vol. 22, No. 1.
 26. Jewell W. J., McCarty P. L. Aerobic decomposition of Algae. Environmental Sci. and Technology, 1971, vol. 5, No. 10.
 27. Krause H. Biochemische Untersuchungen über den postmortalen Abbau von toten plankton unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Archiv. Hydrobiol. Suppl., 1950, Bd 24, Nr 3-4.
 28. McCarty P. L. The methane fermentation. In book: Principles and Applications on aquatic Microbiology. N.-Y., 1964.
 29. Otsuki A., Hanya T. Production of dissolved organic matter from green Algae Cells. I Aerobic microbiol decomposition; II Anaerobic microbial decomposition. Limnology and Oceanography, 1972, vol. 17, No. 2.
 30. Richards F. A., Cline J. D., Broenkow W. W., Atkinson L. P. Some consequences of the decomposition of organic matter in Lake Nitinat an anoxic fjord. Limnology and Oceanography, 1965, vol. 10, Suppl.
 31. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical Handbook of Seawater analysis. Fisheries res. Board of Canada, 1968.
- В работе принимала участие Н. И. Мельникова.

Э.С. Бикбулатов

Цикличность в процессах биохимической трансформации природных органических веществ в статических условиях

Исследовано поведение хлореллы (*Chlorella pyrenoidosa* Chick.), культивируемой на природных водах из различных источников, при многократном долгопериодном (15 сут и более) варьировании освещенности. Фаза длительного естественного чередования светлого и темного времени суток, благоприятствующая размножению клеток, принималась за нормальный «световой» режим, а следующая за ней многодневная фаза полного отсутствия света, способствующая процессам деструкции клеточного материала, считалась «темновой». За ходом процессов следили по изменению содержания основных форм питательных элементов - азота и фосфора, а также по росту и гибели популяции водорослей. Обнаружено, что в условиях статической культуры подобные периодические изменения в степени освещенности приводят только к кратковременным проявлениям цикличности (выдерживается два цикла) в процессах продукции и деструкции органических веществ.

Введение.

Цикличность - характернейшая черта протекания многих природных процессов. В гидросистемах она присуща динамике морфологических, функциональных, популяционных и иных показателей как продуцентов органического вещества, так и организмов - деструкторов [4,5]. Эра периодичности определяется, главным образом, сезонными изменениями освещенности, температуры и количества питательных веществ. Теснейшая связь ритмов развития живых клеток и их гибели с периодичностью изменения климатических условий привела В.Г. Богорова к формулированию учения о биологических сезонах [1]. Хорошо известны и более короткопериодные природные циклические процессы, такие как суточные колебания концентрации кислорода и активности фотосинтезирующих организмов в эвфотических зонах водоемов [1,2,4,6].

В закрытых системах, т.е. системах, фактически не обменивающихся с окружающей средой веществом и энергией, процессы синтеза и деструкции органических веществ протекают существенно в иных условиях и чаще всего ацикличны. Например, широко известный процесс роста статической бактериальной культуры не характеризуется периодичностью [1,7]. В то же время при более длительных сроках экспозиции бактериальных культур после экспоненциальной фазы их отмирания процесс развития оставшихся клеток кратковременно приобретает колебательный характер [2]. Подобного рода

осцилляции вокруг положения равновесия часто наблюдаются и в природных экосистемах [1,4-6].

Автор попытался обнаружить признаки цикличности в отклике наиболее общих и масштабных процессов трансформации природных органических веществ - их синтеза из неорганических продуктов и последующего биохимического разрушения образовавшегося клеточного материала в условиях закрытой системы - на искусственное периодическое варьирование освещенности, одного из главных факторов, определяющих направленность и интенсивность продукционно - деструкционных процессов.

Материал и методы исследования.

В стеклянные сосуды объемом ≈ 20 л загружали по 15 л природной воды, отобранной из четырех различных источников (станции Коприно, Молога, Средний Двор на Рыбинском водохранилище и пруд пос. Борок) в осенне-зимний период, что обеспечивало фактически полное отсутствие вегетирующих клеток планктонных организмов. От взвешенных частиц вода была освобождена предварительным фильтрованием через обеззоленные бумажные фильтры. В каждый из опытных сосудов вносили по 50 мл свежерастившейся на среде Тамия суспензии клеток хлореллы (*Chlorella pyrenoidosa* Chick.), ставили их на хорошо освещенное место, закрывали притертыми стеклянными пробками и длительное время выдерживали в обычных лабораторных условиях при естественном чередовании светлого и темного времени суток. Этот режим культивирования, благоприятствующий развитию популяции, принимали за нормальный «световой» период. Затем сосуды переносили в темное помещение со сходными температурными характеристиками и также выдерживали в течение длительного времени («темновой» период). Такое чередование «световых» и «темновых» условий проводилось многократно. За ходом процессов следили по изменению содержания основных форм питательных элементов - азота и фосфора, определяемых во время смены условий культивирования по обычным методикам [3], а также визуально - по росту и гибели популяции хлореллы. Размножение популяции фиксировали по изменению цвета суспензии от крайне слабозеленого до интенсивно зеленого; гибель - по просветлению среды и концентрации на дне и стенках сосудов бесформенных темнокоричневых хлопьев.

Результаты исследования и их обсуждение.

Предварительными экспериментами установлено, что внесение небольшого количества суспензии клеток хлореллы (1 мл) и последующее их длительное инкубирование (27 сут) при достаточной обеспеченности пищей и световой энергией не приводило к выходу кривой роста на плато. Об этом можно было судить по сохраняющимся в жидкой фазе культуральной среды (при-

родная вода) высоких концентраций неорганических форм биогенных элементов - аммонийного и нитратного азота, ортофосфатов при относительно низкой численности клеток. В этих условиях из-за небольших изменений в концентрациях биогенных элементов в среде трудно следить за ходом процессов, поэтому в каждую опытную склянку дополнительно внесли по 50 мл свежей суспензии водорослей той же самой популяции и продолжили экспонирование, сохранив исходный «световой» режим культивирования. Популяция относительно хорошо развивалась, биомасса клеток быстро росла, и уже спустя 14 сут после внесения основной массы хлореллы в культуральных средах не обнаруживалось аммонийной формы азота, что косвенно свидетельствует о выходе культуры на фазу замедления или стационарную фазу роста (таблица).

Таблица. Динамика биогенных элементов в культуральной жидкости при чередовании световых (С) и темновых (Т) условий. N, P, мкг/л.

Сутки	Условия	Коприно			Средний Двор			Пруд		
		NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
0	С	55	600	60	40	220	40	90	30	32
14	Т	0	250	12	0	0	22	15	100	40
40	С	35	520	26	160	0	30	17	310	62
63	С	0	750	72	0	50	52	0	420	62
97	Т	0	0	17	0	0	30	0	0	2
133	С	0	0	18	90	0	32	0	0	2
166	Т	0	0	8	20	4	10	0	2	3
224	С	10	95	85	260	30	90	65	8	16
258	Т	0	6	28	0	7	22	10	7	5
280	С	0	5	28	0	0	20	0	2	5
357	С	0	0	20	0	0	20	0	0	2

Затем экспериментальные сосуды перенесли в темноту; клетки хлореллы стали быстро отмирать, подвергаться лизису и бактериальным процессам аммонификации, в результате чего в окружающей биоте среде вновь появились ионы аммония. Вследствие растянутости темнового периода (48 сут), выделившийся аммиак не мог постоянно накапливаться в среде и достичь начального уровня, так как, подвергаясь нитрификации, в конечном счете переходил в нитратную форму азота (см. рисунок). Последующее многократное чередование темновых и световых условий не выявило присутствия

заметных количеств аммонийного азота в культуральной жидкости (таблица).

Таким образом, поведение этой формы неорганического азота в чередующихся условиях преобладания то продукционных, то деструкционных процессов не проявляет ни строгой цикличности, ни даже аperiodического колебательного характера. Одной из основных причин подобного поведения иона аммония в статической культуре, в отличие от открытых природных экосистем, может быть то, что появившиеся в экспериментальной среде бактерии-нитрификаторы сохраняют свою высокую активность в течение всех последующих сроков инкубации и мгновенно вовлекают выделяющийся при аммонификации ион аммония в процессы нитрификации, не позволяя ему накапливаться в аналитически ощутимых количествах. В условиях достаточной освещенности большая часть нитратного азота также потребляется активно растущими водорослями за первые 14 сут эксперимента (рисунок). Небольшой остаток ростового субстрата к этому времени свидетельствует о нахождении культуры клеток в фазе замедления роста. Более длительное выдерживание их в условиях, благоприятствующих производству первичной продукции, очевидно, привело бы к полному исчерпанию нитратов, в чем непосредственно убеждают нижеприведенные результаты. При помещении водорослей в темноту они начинают отмирать и подвергаться микробиологической деструкции. Клеточный (в основном белковый) азот, трансформируется по широко известной схеме и приводит (при отсутствии условий для денитрификации) к накоплению в среде только нитратной формы, на что указывает и настоящий эксперимент, в котором к

Клетки образующейся хлореллы, хотя и отличаются по своей размерной структуре от первоначальных (они мельче), активно развиваются, что хорошо фиксируется невооруженным глазом по явному постепенному усилению степени позеленения содержимого экспериментальных сосудов и подтверждается аналитически по потреблению нитратного азота вплоть до полного его исчезновения из культуральной среды (табл., рис.). Дальнейшее чередование световых и темновых условий не приводит к соответствующему периодическому возрождению жизнеспособности клеток хлореллы и их гибели.

К аналогичным выводам приводит и анализ поведения фосфатов в окружающей биоту среде. Здесь также после второго цикла (через 127 сут после начала эксперимента) в водной фазе сохраняются на постоянном уровне лишь небольшие количества ортофосфатов, которые принципиально не могли быть вовлечены в фотосинтез из-за его лимитирования соединениями азота.

Причиной утери способности спорных образований или покоящихся клеток, выполняющих функцию сохранения популяции в неблагоприятных условиях, к воссозданию полноценных вегетирующих клеток, как часто полагают, может быть и отравление их продуктами собственного метаболизма, вспышка вирусных заболеваний, крайне неблагоприятные для жизнедеятельности физико-химические условия среды и множество других внутренних и внешних причин. Однако подавляющее большинство подобных факторов должно было бы приводить к лизису клеток и сопутствующему этому

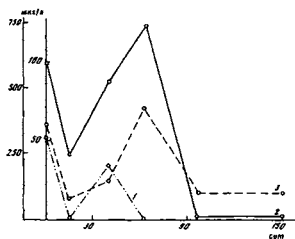


Рисунок. Динамика неорганических азот- и фосфорсодержащих компонентов в культуральной жидкости: 1 – аммонийный азот; 2 – нитратный азот (левая шкала ординат); 3 – ортофосфатный фосфор (правая шкала ординат).

процессу выделению в окружающую среду неорганических форм биогенных элементов. Фактически полное отсутствие их в культуральной среде, за исключением небольшой избыточной концентрации фосфатов, в промежутке между 97-ми и 224-ми сутками экспозиции, несмотря на большую длительность (> 90 сут) содержания экспериментальных культур в темноте, т.е. в условиях, благоприятствующих деструкции живых и мертвых органических веществ, ставит перед фактом, который трудно поддается объяснению на основе существующих представлений. По крайней мере, под знак вопроса сразу нужно вынести гипотезы, связанные с попытками объяснить подобное явление через широко известные и перечисленные выше некоторые причины. Наиболее логичная интерпретация полученных экспериментальных фактов заключается в возможности образования в процессе повторной темновой трансформации клеточного материала чрезвычайно трудно поддающихся бактериальной деградации азот и фосфорсодержащих органических соеди-

нений типа почвенного или водного гумуса. В пользу такого заключения свидетельствует появление и сохранение в экспериментальных сосудах значительного количества бесформенного темноокрашенного взвешенного материала, который большей частью накапливается на дне сосудов.

Водная фаза, приобретающая в условиях статической культуры весьма неблагоприятный для нормального функционирования фитопланктонных организмов характер, сохраняет этот статус в течение довольно длительного времени. Внесение в такую среду свежих водорослевых клеток (после 250 сут экспозиции) (см. таблицу) приводит к быстрой их гибели, хотя они и успевают включить в фотосинтез небольшие, внесенные с суспензией, количества неорганических форм биогенных элементов. Продолжение экспонирования экспериментальных сосудов в световых условиях вплоть до 357 суток (табл.) не приводит к появлению в жидкой фазе культуры ощутимых количеств минеральных форм биогенных элементов. Однако к концу эксперимента на дне сосудов обнаруживаются заметные количества других видов фитопланктонных организмов. Микроскопический анализ показал, что они представлены исключительно аборигенными видами диатомовых и зеленых, доминировавшими в водоемах в период отбора проб. Небольшая их часть могла пройти через поры бумажного фильтра, использованного для предварительной фильтрации, сохранить способность к размножению даже в условиях, токсичных для хлореллы, и начать развиваться при изменении этих условий в более благоприятную сторону. Такая ситуация могла возникнуть как за счет медленного микробияльного, так и фотохимического разрушения части токсических веществ, выделяемых популяцией хлореллы. Однако общая численность этих видов несравнима с численностью исходной популяции хлореллы и поэтому не может сколь-нибудь серьезным образом сказаться на проявлениях цикличности в ее развитии и отмирании.

Выводы. В условиях статической культуры долгопериодные изменения в степени освещенности приводят только к кратковременным проявлениям цикличности в процессах продукции и деструкции органических веществ. После прохождения двух циклов среда становится неблагоприятной для жизнедеятельности не только продуцентов, но в значительной степени и организмов-деструкторов, в силу чего не только обрывается периодичность процессов, но отсутствуют даже осцилляции вокруг некоего положения равновесия.

В процессе деструкции клеточного материала хлореллы образуется трудно поддающееся бактериальной атаке органическое вещество типа почвенного или водного гумуса, находящееся во взвешенном состоянии.

Отдельные клетки некоторых видов диатомовых и зеленых могут сохранять способность к вегетации даже в среде, токсичной для культуры *Chlorella pyrenoidosa*.

Автор приносит благодарность альгологу В.А. Елизаровой за проведенный микроскопический анализ водорослей.

Список литературы

1. Константинов А.С. Общая гидробиология. М.: Высшая школа, 1972. 472 с.
2. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 294 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
4. Секи Х. Органические вещества в водных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 200с.
5. Страшкраба М., Гнаук А. Пресноводные экосистемы. М.: Мир, 1989. 374 с.
6. Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х.Р. Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 279 с.
7. Чурбанова И.Н. Микробиология. М.: Высшая школа, 1987. 239с.

E.S. Bikbulatov. Cyclicity in processes of biochemical transformation of natural organic substances under static conditions

Institute for Biology of Inland Waters RAS, 152742, Borok, Russia

This research was performed to investigate the behaviour of *Chlorella pyrenoidosa* Chick. culture in media of natural water from various sources under multiple long-term (15-30 days) artificial variation of lighting conditions ranging from a phase of long natural alternation of day and night-time favourable for cells reproduction up to a period of complete darkness promoting the processes of cell material destruction. The processes have been monitored by changes in contents of the main forms of nutrients - nitrogen and phosphorus, as well as by the cells growth and destruction. It is shown that under conditions of static culture regardless of chemical composition of natural waters the given periodic changes in light intensity cause only short-term cyclicity (2 cycles) in the processes of organic matter production and destruction.

Глава 3. Биогенная нагрузка на водоемы.

КРИТИЧЕСКИЕ УРОВНИ НАГРУЗОК БИОГЕННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ВОДОЕМОВ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ И ПРИЛЕГАЮЩИХ СТРАН СНГ (БЫВШЕГО СССР)

Э.С. Бикбулатов

Негативный процесс антропогенного эвтрофирования приобрел настолько широкий размах, что человечество вынуждено тратить огромные ресурсы на восстановление или хотя бы частичное улучшение состояния водных объектов. Для оптимизации затрат на такого рода работы необходимо знать допустимые уровни нагрузок. Чтобы количественно оценить критическую нагрузку, которая определяется как уровень нагрузки, превышение которой ведет к эвтрофикации, Волленвайдер предложил простое уравнение, основанное на морфометрических и воднобалансовых характеристиках хорошо изученных водоемов. Хотя изначально понятия «критическая» и «допустимая» нагрузки с границами 10 и 20 мкг/л фосфора были основаны на лимнологических фактах, выведенных из ограниченного круга данных, они обеспечили отправные точки, которые в дальнейшем были проверены и улучшены. Несмотря на все налагаемые ограничения, предложенный им путь установления критических нагрузок до сих пор остается единственным практически приемлемым и научно обоснованным методом. Мы применили концепцию Волленвайдера к оценке критических нагрузок по фосфору водоемов Европейской части бывшего СССР, базируясь также на лимнохимической зональности, разработанной Барановым И.В., который выделяет 4 зоны.

Огромное количество озер, преимущественно небольших и неглубоких, рассеяно по обширным пространствам тундр Крайнего Севера. Сведения о них крайне скудны, особенно по химическому составу вод, поэтому для них не имеется никаких исходных данных, пригодных для соответствующих расчетов. В первую же зону входят водоемы Карелии и Вологодской области. Рассчитанные нами по воднобалансовым и морфометрическим характеристикам возможные критические нагрузки по фосфору оказались весьма низкими, менее 100 мг/л м² год. Для оз. Белое (составной части Шекснинского водохранилища) оцененная по немногим экспериментальным данным фосфорная нагрузка уже превысила допустимый уровень и его современное состояние оценивается как эвтрофное. По-видимому, далеко от критического состояния озера Кубенское, Лача, Воже (Вологодская область), хотя некоторые исследователи относят их к мезотрофным водоемам. Для такого крупного водоема, как оз. Ладожское, критический уровень нагрузки на отдельных участках может быть достигнут значительно раньше, чем для водоема в целом. В частности это касается его северного шхерного региона.

Более благоприятный температурный и биогенный режим определяют повышенный биопродукционный потенциал водоемов 2-ой зоны. В озерах Латвии, расположенных вблизи верхней границы зоны, существующая фосфорная нагрузка часто в несколько раз превышает рассчитанный нами критический уровень. В озере Нарочь (Белоруссия) расчетная критическая нагрузка фосфором очень близка к существующей и, по мнению Остапени А.П., при сохранении ее на прежнем уровне озеро может перейти в разряд эвтрофных уже через 7 лет. Превышена критическая нагрузка в оз. Плещево (Ярославская обл.)

В третьей лимнохимической зоне, занимающей обширные равнинные районы лесостепи, в связи с сухостью климата, озер немного. Большинство из них практически не исследовались в отношении режима биогенных элементов.

К 4-ой зоне относятся водоемы в пределах обширных районов Приазово-Манычской и Прикаспийской низменностей. Здесь формируются в основном соляные и самоосадочные озера. В условиях аридного климата пресные озера редки. Водоемы этой зоны, хотя и привлекали пристальное внимание в качестве источника сырья для химической промышленности, но биогенный режим их практически не изучен, в том числе и такой жемчужины, как оз. Иссык-куль.

Эвтрофирование водохранилищ обладает рядом особенностей. Оценка трофического статуса водохранилищ Днепровского и Волжского каскадов, Подмосковья и Верхневолжья, проведенная Даценко Ю.С. в соответствии со схемой Волленвайдера, показала, что они все должны быть отнесены к разряду эвтрофных, т.е. критическая фосфорная нагрузка для них давно достигнута. То же касается водохранилищ бассейнов рек Дона, Днестра, Альгетти и Куры. Однако необходимо учитывать, что эти расчеты были сделаны на основании данных по общему фосфору, тогда как правильнее их делать по ортофосфатам, содержание которых существенно меньше и хорошо известно, что в этих водохранилищах первичная продукция лимитирована по фосфору. Проведенные соответствующие расчеты в совокупности с другими гидробиологическими показателями позволяют относить их к разряду мезотрофных водоемов, биогенная нагрузка в которых пока еще не превышает допустимых пределов.

© Актуальные экологические проблемы республики Татарстан. Материалы 4 республиканской научной конференции. 2000. Казань. Из-во Новое знание. С. 96-97.

Э.С. Бикбулатов, И.Э. Степанова

Оценка трофности Рыбинского водохранилища с помощью потенциала регенерации биогенных элементов

Анализируются методы определения трофического статуса водоемов по азот- и фосфорсодержащим соединениям. Предлагается оценивать трофическое состояние водоемов по сумме среднегодовых концентраций минеральных и лабильных органических форм фосфора или азота. Отмечается, что дополнительный учет потенциала регенерации этих элементов не выводит водные массы Рыбинского водохранилища за границы мезотрофии.

Рыбинское водохранилище - один из крупнейших искусственных водоемов европейской части России. Оно обеспечивает нужды транспорта, энергетики и рыбного хозяйства, служит стратегическим источником водоснабжения и популярным местом отдыха населения. По многим показателям это в целом мезотрофный водоем с удовлетворительным качеством воды [7,15]. Однако отдельные участки водохранилища подвергаются значительному антропогенному воздействию, что способствует повышению уровня трофности водных масс. Биогенные элементы (БЭ), активно участвуя в биопродукционных процессах, определяют интенсивность развития первичных продуцентов и трофность водоема. Априори можно полагать, что трофность водоема определяется не только имеющимися легко доступными биоте минеральными формами N и P, но и органическими соединениями, которые при своей биохимической трансформации способны обеспечивать окружающую среду легко утилизируемыми планктоном формами БЭ. Очевидно, не весь связанный в живом и «косном» органическом материале N и P может быть выделен в окружающую среду в результате биохимических деструкционных процессов в минеральной форме. Об этом свидетельствует содержание в водных экосистемах гумусовой компоненты, которая с большим трудом поддается бактериальному воздействию и сохраняет в своем составе значительные количества рассматриваемых БЭ [16]. В водах Рыбинского водохранилища отмечены высокие концентрации (до 15-20 мг C/л) органических веществ (ОВ), в частности, органических N и P. Однако не ясно, какое количество БЭ, содержащихся в воде водоема, действительно способно вступать в биотический круговорот, каким образом можно установить эту величину и насколько этот пул БЭ может сказаться на продукции фитопланктона и оценке трофического статуса Рыбинского водохранилища. Только при изучении кинетики трансформации природных азот- и фосфорсодержащих органических соединений можно получить ответы на эти вопросы.

Отобранные в разные сезоны на различных участках Рыбинского водохранилища пробы воды без какой-либо предварительной обработки помещали в склянки из темного стекла объемом 5 л и на 30 сут ставили в темное помещение, в котором поддерживали температуру $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Для предотвращения возникновения анаэробных условий склянку ежедневно насыщали воздухом. В разное время из каждой склянки отбирали образцы, которые анализировали стандартными методами [14] в лаборатории, прошедшей государственную аккредитацию. Содержание $P_{\text{обн}}$ определяли персульфатным методом [1].

Результаты показывают, что на первой стадии биохимической деструкции азотсодержащих органических соединений происходит аммонификация, за которой следует первая стадия нитрификации, сопровождающаяся накоплением NO_2^- , и, наконец, наступает вторая стадия нитрификации, характеризующаяся бактериальным преобразованием NO_2^- в NO_3^- (рис.1). Интенсивность и масштабы этих процессов в различных водных массах Рыбинского водохранилища существенно различаются, прямо указывая на различия в генезисе исходного органического субстрата (рис. 2). Аналогичная ситуация характерна и для микробной деструкции фосфорсодержащих веществ (рис.2).

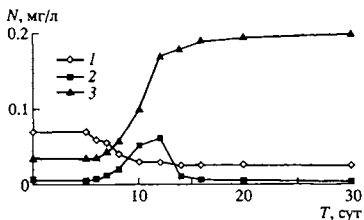


Рис.1. Динамика неорганических форм азота в воде ст. Коприно. 1- 3 - NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- соответственно.

Согласно рис. 2 через 2-3 недели (максимум 25 сут) экспозиции кривые накопления конечных продуктов (нитратов и фосфатов) практически выходят на плато, свидетельствуя о сильном замедлении и чуть ли не завершении рассматриваемых биохимических процессов. Это подтверждается и результатами других исследований трансформации природных ОВ, в том числе установления полного БПК [3,16], что позволяет ограничить длительность

экспериментов по определению лабильной части азот- и фосфорсодержащих ОБ 30 сут.

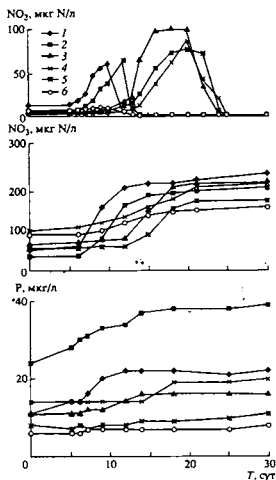


Рис.2. Динамика NO_2^- , NO_3^- и PO_4^{3-} в опытных микрокосмах с водой. 1 - Молога, 2 - Коприно, 3 - Брейтово, 4 - Средний Двор, 5 - Наволок, 6 - Измайлово.

Соответствующие эксперименты, проведенные с пробами натуральной воды, отобранной 10.07.1997 с различных участков Рыбинского водохранилища, показывают, что в принятых за стандартные условия (отсутствие света, температура 20°C , 30 сут экспозиция) способно подвергаться нитрификации от 8 (ст. Измайлово) до 22 % (ст. Молога) $\text{N}_{\text{орг}}$. Отметим, что NO_2^- в исходной воде, как NO_2^- и NH_4^+ в конце эксперимента практически отсутствовали (Табл.1). Эти лабильные компоненты органических азотсодержащих соединений составляют потенциальный источник N для развития первичных продуцентов. В натуральных условиях они способны к относительно легкой регенерации и при недостатке в среде минеральных форм поддерживать жизнедеятельность бноты. Поэтому для краткости в дальнейшем эта доля называется

регенерационным потенциалом природных вод по азоту (RPN). Летом в Рыбинском водохранилище $RPN = 0.04 - 0.14$ мг N/л (табл.1). Опираясь на эти значения и соотношение Редфилда для ОВ фитопланктона (C:N:P = 106:16:1[2]), можно оценить биомассу первичных продуцентов, которая может синтезироваться из этого количества N, т.е. исключительно за счет регенерационного потенциала. Соответствующие расчеты показывают, что RPN может способствовать созданию до 1 мг C/л сухой (без учета зольности) или до 15 мг/л сырой биомассы, что заметно превышает среднее значение биомассы фитопланктона Рыбинского водохранилища [15].

Таблица 1. Результаты трансформации азотсодержащих компонентов воды Рыбинского водохранилища, мкг N/л

Станция	Исходное содержание				после 30 сут			
	NH_4^+	NO_3^-	$N_{орг}$	$N_{общ}$	NO_3^-	RPN	RPN*	RPN/ NO_3^-
Колрино	70	37	673	780	216	109	16	50
Молога	62	53	605	720	248	133	22	54
Наволоч	35	100	565	700	224	89	16	40
Измайлово	35	90	485	610	164	39	8	24
Средний Двор	30	58	552	640	175	87	16	50
Брейтово	30	62	648	740	230	138	21	60

*. RPN в % от исходного содержания $N_{орг}$.

Параллельно были проведены анализы и фосфорсодержащих соединений (табл. 2). Лабильную часть органических соединений P в различных водных массах летом составляет 27-47%. Поздней осенью и зимой их практически невозможно обнаружить вследствие прошедшей к этому времени деструкции ОВ. Регенерационный потенциал по фосфору (RPP) варьирует от 4 до 15 мкг P/л. Этого количества фосфатов достаточно для синтеза 0.1-0.6 мг C/л сухой или 8 мг/л сырой биомассы первичных продуцентов. Сравнение этих значений с соответствующими данными, основанными на расчетах по RPN указывает на возможное лимитирование продукции водорослей по P, что для Рыбинского водохранилища другими методами было установлено ранее [15].

Таблица 2. Результаты трансформации фосфорсодержащих компонентов, мкг P/л. (числитель и знаменатель - в июле и октябре 1997 г., в скобках - в январе 1998 г.)

Станция	Исходное содержание			После 30 сут			
	PO ₄ ³⁻	P _{орг}	P _{общ}	PO ₄ ³⁻	RPP	RPP,%	RPP/PO ₄ ,%
Коприно	25/89	32/10	57/99	34/88	9/0	28/0	27/0
Молога	11/32	33/32	44/64	21/32	10/0	30/0	48/0
Наволоч	7/20	17/45	24/65	12/20	5/0	29/0	42/0
Измай- лово	7/18	13/45	20/63	12/18	5/0	39/0	42/0
Средний Двор	12/20	12/49	24/69	17/23	5/3	42/6	29/13
Брейтово	11/22 (20)	21/25 (14)	32/47 (34)	24/22 (21)	13/0 (1)	62/0 (7)	54/0 (5)

Количество способного к регенерации Р в притоках Рыбинского водохранилища еще более значимо. Так, для р. Суда RPP = 71% доступного фитопланктону количества Р_{мин}. Это означает, что количество регенерированного Р в 2.5 раза превышает наличное количество Р_{мин} в реке [3]. Зимой эти потенциалы в исследованных притоках не превышают 20% Р_{общ}. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о значительных пространственных и временных вариациях регенерационных потенциалов вод притоков и основных водных масс Рыбинского водохранилища. Пространственные вариации связаны в основном с различиями в генезисе ОВ, что подтверждается значениями N:P в распавшейся за 30 сут экспериментов лабильной фракции ОВ. Это соотношение летом по акватории водохранилища изменяется от 9.3 (ст. Коприно) до 28 (ст. Брейтово). Так как для фитопланктона среднего состава N:P = 7.2 [2], можно полагать, что на ст. Коприно преобладает деструкция автохтонной органики. В то же время высокие значения N:P на ст. Брейтово свидетельствуют о преимущественном разложении аллохтонной гумусной органики. Полученные значения RPN и RPP позволяют перейти к оценке трофического статуса водоемов.

Из множества индикаторов, которыми можно охарактеризовать трофическое состояние водоемов, наиболее приемлемыми считаются: годовая первичная продукция планктонных организмов, устанавливаемая по ассимиляции С или концентрации Хл «а»; прозрачность воды, измеренная по глубине видимости диска Секки; интенсивность убыли О₂ в гипolimнионе (для стратифицированных водоемов); биогенная нагрузка и наконец концентрация БЭ [20, 22]. В этих обобщающих работах, опирающихся на результаты исследований водоемов с довольно сильными различиями в морфометрии, гидрологии, биогенной нагрузке, трофическом статусе и местоположении, сделан

вывод, что в большинстве случаев Р оказывается элементом, лимитирующим развитие водорослей. Поэтому за развитием эвтрофирования водоема можно следить по динамике его соединений. Несмотря на возникающие противоречия при определении трофического статуса любого водоема по одному критерию, наличие тесной корреляционной связи между концентрацией Р и многими другими показателями [21,24], а также относительная легкость его определения позволили рассматривать этот элемент в качестве главного индикатора трофности [22]. Существование в природных водах многочисленных форм Р, различающихся как химическими, так и биологическими свойствами, а также отсутствие единой общепринятой классификации (только в [20] представлены восемь возможных моделей разделения Р на различные формы) значительно усложняют выбор конкретной формы Р для установления статуса водоема и проведения прогностических расчетов.

В лимнологии за меру степени трофии принимают содержание $P_{\text{общ}}$ или $N_{\text{общ}}$ в водоеме [22, 25], общую фосфорную нагрузку (поверхностную или объемную) [9, 25], концентрацию растворимого реакционноспособного Р [23], содержание $P_{\text{мин}}$ в период весеннего перемешивания [22] или биологически доступного Р, определенного очень специфическим способом [19]. Использование в качестве критерия содержания $P_{\text{мин}}$ априори может приводить к занижению степени трофии, поскольку известно, что многие природные органические соединения при своей биохимической трансформации в природных условиях способны поставлять легко утилизируемые фосфорсодержащие компоненты в окружающую водную среду [3, 4, 16]. Доказано также, что не весь связанный в живом и «косном» органическом материале Р будет трансформироваться до такой степени, что сможет утилизироваться планктонным сообществом. Поэтому в общем случае применение в качестве меры трофии концентрации $P_{\text{общ}}$ должно приводить к завышению соответствующих оценок.

Несмотря на ясное понимание того, что использование в качестве меры трофии биологически доступного Р может улучшить качество связей фосфорная нагрузка - трофический отклик [22], в подавляющем большинстве случаев этот показатель не может быть внедрен в широкую практику из-за методических и методологических трудностей. Кроме того, сам термин «биологически доступный фосфор» во многих случаях все еще остается неопределенным, поскольку разные методы его определения приводят к различным результатам [19-22]. Предлагаемый здесь подход к определению доли БЭ, входящих в состав лабильных органических веществ, которые потенциально могут быть вовлечены в биотический круговорот в качестве конструкционного и энергетического материала для первичных продуцентов, мо-

жет помочь в установлении истинного трофического статуса водоемов, в том числе Рыбинского водохранилища и его отдельных водных масс.

В водоемах умеренных и высоких широт в подледный период практическое прекращение фотосинтеза зимой (за редким исключением случаев подледного фотосинтеза) приводит к значительному преобладанию деструкционных процессов, в результате которых образуются минеральные вещества. Об этом свидетельствуют не только многочисленные данные, характеризующие сезонную динамику различных форм N и P, но и результаты параллельных прямых измерений соотношения продукционно-деструкционных процессов [7, 14, 18]. За продолжительное время пребывания ОВ подо льдом в условиях отсутствия света и низкой температуры создается запас БЭ в легкодоступной фотосинтетикам форме. В последующем (обычно весной) при возникновении благоприятных условий сформировавшийся зимой пул минеральных форм БЭ сильно сказывается на интенсивности развития первичных продуцентов, а значит, и трофности водоема.

Микробальная деструкция природных ОВ в водоемах (при отсутствии условий образования анаэробной среды) за длительный срок их пребывания в практически полной темноте зимой, по всей вероятности, мало отличается от таковой в соответствующих опытных микрокосмах. Среди экологических факторов температура сильнее всего влияет на жизнедеятельность микроорганизмов. Свет, элементы питания, солевой состав среды, осмотическое давление, поверхностное натяжение, кислотность среды и другие факторы в сравнимых экосистемах практически одинаковы. Микроорганизмы не обладают способностью к терморегуляции, поэтому понижение температуры в водоеме зимой (практически до 0°C) приводит к существенному снижению обмена веществ и численности микроорганизмов, в том числе осуществляющих трансформацию ОВ [6,8,10,11,13,17]. Можно полагать, что продолжительность подледного периода в умеренных и высоких широтах (для Рыбинского водохранилища - несколько месяцев) может компенсировать (полностью или частично, различия в степени деструкции органических фосфорсодержащих соединений, обусловленных температурными различиями зимней естественной среды и опытного микрокосма. Действительно, за большую часть подледного периода (декабрь-март) в Моложском плесе Рыбинского водохранилища отношение $P_{\text{мин}}/P_{\text{орг}} \approx 3:1$ [5, 15], т.е. ~30% $P_{\text{общ}}$ практически не подвергается бактериальной деструкции и не может впоследствии принимать участие в формировании первичной продукции. Значит эта часть $P_{\text{общ}}$ не должна учитываться при оценке трофности водоемов. Для других водоемов или отдельных водных масс эти цифры могут быть иными [7, 18], и в каждом случае они должны устанавливаться отдельно. Такого же порядка значения с известным разбросом в ту или иную сторону фиксируются и при длительных

экспериментах по деструкции ОВ в лабораторных условиях [16]. Следовательно и направленность процессов трансформации ОВ и степень их деструкции в экспериментальном микрокосме согласуются с природными явлениями.

Количество $P_{мин}$ поступившее в водную фазу за 30 сут экспозиции в результате процессов бактериальной деструкции органических фосфорсодержащих компонентов, очевидно, можно определить по разности между его содержанием в конце и начале эксперимента. Полученное значение будет определять потенциальные возможности природных ОВ к пополнению водных масс биологически легко доступной формой элемента. Таким образом, для главного индикатора трофического состояния водных экосистем - (P) [20,22] можно записать: $P_k - P_n = RPP$, где P_k и P_n - соответственно конечная и начальная концентрации ортофосфатного фосфора.

Из этого простейшего балансового уравнения следует, что получающееся в конце экспозиции при заданных фиксированных условиях эксперимента значение легко аналитически определяемого параметра P_k , представляет сумму исходного и способного дополнительно выделиться в результате биохимической трансформации ОВ концентраций $P_{мин}$. Получающаяся в экспериментах с образцами природных вод из водоемов с установившимся водным и химическим режимом значение P_k должно быть близким к равновесным концентрациям $P_{мин}$, которые только и определяют последующий уровень развития первичных продуцентов. Поэтому именно P_k может и должна играть роль базовой при установлении трофического статуса водоемов по фосфору. Для водоемов лимитированных по азоту подходы могут аналогичными. Только вместо P нужно рассматривать соединения N.

Исследование процессов фосфатофикации в соответствии с изложенной методологией - первый шаг на пути установления истинного трофического статуса водоемов, а в дальнейшем и экологических ПДК элементов и соединений.

Характер питания и особенности морфометрии Рыбинского водохранилища определяют пространственную и временную неоднородность содержания многих компонентов в его водных массах. Фосфорсодержащие органические соединения даже летом в основном (38 - 72%) представлены относительно стабильными, почти не поддающимися бактериальной атаке формами типа гумусовых веществ (табл. 2). В пробах, отобранных поздней осенью и зимой, они фактически составляют 100% суммы органических соединений P. Значение стабильной компоненты для оценки трофического статуса Рыбинского водохранилища (и других подобных водоемов) невелико, и только в болотных экосистемах она может играть первые роли. Лабильные органические соединения P в больших количествах встречаются только в периоды интен-

сивного цветения водорослей. В это время они потенциально способны поставлять в окружающую среду количества фосфатов (26-54%), сравнимые или в отдельных случаях даже превышающие исходные концентрации Р_{мин}.

В лимнологии за границу перехода водоема из мезотрофного состояния в эвтрофное (при использовании фиксированных границ) принята концентрация Р_{общ} 35 мкг Р/л [20,22]. Это значение рекомендовано большой группой авторитетных лимнологов из 18 стран, в течение многих лет при содействии Организации экономического развития и кооперации работавших по единой Международной программе по мониторингу внутренних вод и контролю эвтрофирования водоемов. В Рыбинском водохранилище среднегодовые концентрации фосфатов и Р_{общ} составляют соответственно 16 и 41 мкг Р/л. [14]. Следовательно, данный водоем эвтрофный. Однако, как уже неоднократно подчеркивалось, в составе Р_{общ} имеется значительная фракция, которая не может принимать участия в формировании первичной продукции и поэтому не должна учитываться при оценке трофности водоема. Так как из 25 мкг/л Р_{орг} (Р_{общ} - Р_{мин}) только примерно половина представлена лабильными формами (как в экспериментах при 30 сут экспозиции), то биологически доступно не более 28 мкг Р/л. Тогда трофическое состояние Рыбинского водохранилища должно считаться мезотрофным. Только отдельные водные массы (ст. Коприно, осень 1997 г., табл. 2) в некоторые периоды можно охарактеризовать как эвтрофные.

Это справедливо при сохранении приведенного выше пограничного уровня 35 мкг Р/л, для (Р_{мин} + RPP), который определяет максимальный уровень первичной продукции, а не для Р_{общ}. В то же время для волжских водохранилищ в качестве классификационной границы между мезотрофным и эвтрофным состояниями предложено использовать значение рыбохозяйственной ПДК (150 мкг/л фосфатного фосфора) [12]. Биомасса водорослей, которая может в благоприятных климатических условиях образоваться из данного количества Р_{мин} может превышать 80 мг/л (сырой вес). Такое значение биомассы слишком велико для волжских водохранилищ и скорее характерно для сильно эвтрофных водоемов. Кроме того, на примере 50 озер умеренной зоны, включая европейские озера, озера Канады, США и СССР, было показано, что оценочной границей между мезотрофным и эвтрофным состояниями водоемов может служить поступление в них 100 мкг/л Р_{общ} из всех внешних источников [9]. Учитывая, что средняя концентрация Р в озерной воде почти всегда меньше средневзвешенной концентрации Р во внешних источниках (следствие седиментационных процессов), можно полагать, что нужны дополнительные исследования, чтобы в качестве классификационной границы принять Р_{мин} = 150 мкг/л, рекомендованную в [12].

Аналогичная ситуация складывается и при выборе в качестве классификационного параметра соединений N. В соответствии с международными рекомендациями при концентрации $N_{\text{общ}} < 0.3$ мг N/л водоем относится к мезотрофному типу, а при $N_{\text{общ}} \geq 0.3$ мг N/л к эвтрофному [20, 22]. В Рыбинском водохранилище концентрация $N_{\text{общ}}$ в 1965 г. во все сезоны была выше 0.8 мг N/л [15]. Летом 1997 г. она составляла 0.61- 0.78 мг N/л (табл.1). Во всех случаях она в 2 раза и более превышала значение, допустимое для мезотрофного водоема. Сумма RPN и содержания неорганических форм этого элемента в исходной воде < 0.25 мг N/л (табл.1). Следовательно, Рыбинское водохранилище попадает в класс мезотрофных водоемов только при условии, что рекомендованное международным сообществом значение верхней границы мезотрофии относится не к $N_{\text{общ}}$, а $N_{\text{мин}}$ с учетом RPN. В таком случае оценки трофности водоема по P и N будут совпадать.

Поскольку трофность водоема - важная характеристика при выборе путей оздоровления (профилактические меры, реставрация, реконструкция), то значительные расхождения в оценках рассматриваемого параметра могут привести к неоправданным издержкам или излишнему оптимизму при планировании конкретных хозяйственных мероприятий на их акваториях и водосборах. Чтобы не допустить подобных ситуаций предлагается в качестве меры трофии водоема использовать среднегодовые данные по сумме минеральных компонентов и RPP и (или) RPN.

Список литературы

1. Бикбулатов Э.С. // Гидрохим. материалы. 1974. Т.60. С. 167.
2. Бикбулатов Э.С. // Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л.: Наука, 1979. С. 151.
3. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М. // Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. Л.: Наука, 1979. С. 213.
4. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е.М. // Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 111.
5. Былинкина А.А., Лапинова Т.Б., Петухова Л.А., Калинина Л.А. // Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 150.
6. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. М.: Высш. шк., 1979. 342 с.
7. Волга и ее жизнь. Л.: Наука, 1978. 352 с.
8. Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И. Экология водных микроорганизмов. М.: Наука, 1977. 288 с.

9. Гусаков В.Л. // Элементы круговорота фосфора в водоемах. Л.: Наука, 1987. С.7.
10. Константинов А.С. Общая гидробиология. М.: Высш. шк, 1972. 472 с.
11. Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
12. Мосияш С.С., Котляр С.Г., Мосияш С.А. // Тез. докл. Междунар. конф. Экологические проблемы бассейнов крупных рек - 2. Тольятти, 1998. С. 150.
13. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 295 с.
14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши (под ред. Семенова А.Д.). Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
15. Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1972. 364 с.
16. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Л.: Гидрометеиздат, 1950. 290 с.
17. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. М.: Высш. шк., 1983. 280с.
18. Трансформация органических и биогенных веществ при антропогенном эвтрофировании озер. Л.: Наука, 1989. 272 с.
19. Трегубова Т.М. // Элементы круговорота фосфора в водоемах. Л.: Наука, 1987. С.73.
20. Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х.Р. Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 280 с.
21. Dillon P.J., Rigler F.H. // J. Fish. Res. Bd. Canada. 1974. V.31. №8. P. 1771.
22. Eutrophication of waters. Monitoring, assesment and control. OESD. Paris, 1982. 159p.
23. Robarts R. D. // Int. J. Environ. Studies. 1985. V.25. №2, P. 167.
24. Sakamoto M. // Arch. Hydrobiol. 1966. V.62. P.1.
25. Vollenweider R.A. // Schweiz. Z. Hydrol. 1975. V.37. №8. P. 53.

Э.С. Бикбулатов

Модифицированная модель внешнего баланса веществ в водоемах
Балансовый подход является методологической основой моделирования процессов эвтрофирования водных экосистем и служит действенным инструментом для долгосрочного прогнозирования качества природных вод.

Модели балансового типа базируются на ряде гипотез, среди которых особое значение придается пространственной однородности и виду зависимости седиментационного члена в исходном уравнении. Гипотеза пространственной однородности неизбежно водит к положению, по которому концентрация вещества в выходном потоке равна его концентрации в водоеме (модель полностью перемешиваемого реактора). Седиментацию для реактивных элементов (наиболее общий случай) полагают пропорциональной первой степени концентрации вещества в водоеме, а для консервативных элементов - нулевой. Считается, что уравнение баланса масс не имеет аналитического решения в других случаях.

Цель настоящей работы - показать еще одно такое решение и одновременно избежать недостаточно обоснованной гипотезы о пространственной однородности.

Запишем уравнение материального баланса в виде:

$$dC/dt = \rho C_{\text{вх}} - \frac{1}{\tau_0} C - \sigma C^2,$$

где $\tau_0 = \tau_0 C / C_{\text{вх}}$ - среднее время пребывания элемента в водоеме. Оно определено через время водообмена (τ_0) и соответствующие концентрации; $1/\tau_0$ и ρ соответственно коэффициенты водообмена и седиментации; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$, C - средние концентрации веществ во входном и выходном потоках и непосредственно в водоеме. Интегрирование этого уравнения приводит к трем решениям. Два из них не имеют физического смысла. Третье решение для стационарных условий ($C_{\text{ст}}$) выглядит следующим образом:

$$C_{\text{ст}} = \frac{\sqrt{1 + 4\rho\sigma\tau_0^2 C_{\text{вх}}} - 1}{2\sigma\tau_0}.$$

Оно лишено ряда недостатков известных моделей и позволяет более адекватно предсказывать стационарную концентрацию веществ в водоемах после изменений внешней нагрузки.

© Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши. 1987. Тез. докл. 29 Всесоюзного гидрохимического совещания. Ростов-на-Дону. С. 345-346.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОКАЗАТЕЛЯМИ УДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОЕМАХ

Прогнозирование содержания питательных веществ в зависимости от приложенных внутренней и внешней нагрузок является одной из важнейших задач при исследовании лимнических систем. Для решения этой прогностической задачи было предложено простое дифференциальное уравнение, в которое для учета и оценки неконсервативности химических элементов различными исследователями введены такие параметры как коэффициент седиментации (σ), коэффициент удержания (R) и время удержания (τ).

Первые два из них получили широкую известность благодаря многочисленным работам Волленвайдера, Диллона, Риглера и их последователей. Однако, отсутствие, а точнее невыясненность связей между перечисленными параметрами препятствует глубокому пониманию гипотез, заложенных в основу концепции биогенной нагрузки, и тем самым сдерживает дальнейшее развитие этого ценного направления изучения природных гидроэкосистем.

На основе детального анализа исходного балансового уравнения и различных посылок, при которых становится возможным его теоретическое решение нами показано, что между приведенными выше тремя параметрами существует простая функциональная связь, отражаемая формулой:

$$R = \sigma \times \tau$$

Это обстоятельство позволяет устранить ряд разногласий относительно применимости того или иного показателя в конкретных ситуациях, способствует выявлению таких ситуаций и дает методическую основу для таких оценок. В частности, для водоемов Волжского каскада во многих случаях более приемлемыми оказываются оценки биогенудерживающей способности водоемов по времени удержания и коэффициенту удержания, которые можно рассчитать на базе более легкодоступных данных по сравнению с коэффициентом седиментации.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ПРОГНОЗАХ СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОЕМЕ

Five types of equations for prediction intake phosphorus concentrations, were tested on the group of 67 lakes in USA. Using the numerical parameters and outflows characteristics together with inflows ones significantly improved the accordance of results of calculations with the obtained data.

Важной задачей исследования лимнических систем является прогнозирование уровня трофии водоема. Одним из самостоятельных методов решения этой задачи является разработка простых эмпирических и полуэмпирических зависимостей, связывающих концентрацию лимитирующего биогенного элемента с его поступлением в водоем. Большие трудности в непосредственном определении коэффициентов седиментации и удержания, используемых в модели Волленвейдера [3], привели к разработке простых зависимостей, не содержащих показателей удержания биогенных элементов. К таким зависимостям можно отнести формулу Волленвейдера [3]:

$$P_{\text{ос}} = P_{\text{вх}} / (1 + \sqrt{T_w}), \quad (1)$$

где $P_{\text{ос}}$ - среднегодовая концентрация общего фосфора в водоеме, мг/л; $P_{\text{вх}}$ - среднегодовая концентрация общего фосфора в поступающих водах, мг/л; T_w - время водообмена, годы.

В работе С. В. Багоцкого и др. [1] было предложено 6 формул, подобных формуле (1), но с различными численными коэффициентами при $P_{\text{вх}}$, T_w и с введением дополнительного параметра - средней глубины водоема. Выбор численных значений коэффициентов производился при минимальной среднеквадратической ошибке (S1). Для решения задачи использовались данные по водно-балансовым характеристикам, нагрузкам и концентрациям общего фосфора по 74 озерам США, 43 озерам Канады и 27 Альпийским озерам. По сравнению с вышеприведенной формулой Волленвейдера все 6 модификаций улучшали совпадение расчетных и экспериментальных концентраций фосфора в водоеме. Наилучшее совпадение результатов расчета с реальными характеристиками было достигнуто в подгруппе Американских озер, S1 менялась от 0.38 до 0.39. Для групп Канадских и Альпийских озер минимальная оценка S1 = 0.58. По формуле Волленвейдера S1 составляет 0.75 для озер США и доходит до 300 для таковых Канады, что свидетельствует о полной неприменимости данной формулы к последней группе озер. Во всех 6 модификациях уравнения использовалась лишь входная концентрация общего фосфора. Между тем очевидно, что введение выходных концентраций долж-

но улучшить соответствие расчетных и экспериментальных данных, так как концентрация общего фосфора на выходе из водоема косвенно должна учитывать весь спектр происходящих в водоеме процессов, включая седиментацию.

В настоящей работе была сделана попытка проверить, насколько это предположение соответствует истине. Были использованы данные по одному и тому же массиву озер США, что и в работах [1, 2]. Мы исключили из анализа озера с неизвестными данными по времени водообмена, внешней нагрузке, коэффициенту удержания. Затем были произведены расчеты по выборке из 67 озер (см. таблицу). Необходимо отметить, что в 1982 г. [4] были проверены 4-я и 5-я формулы, которые включают или входную или выходную концентрацию фосфора. Мы попытались наряду с введением дополнительных параметров (выходная концентрация фосфора, внешняя нагрузка) в формулу (1) найти их комбинации, наилучшим образом описывающие реальные данные. Ниже даются результаты расчетов лишь по 2 новым (2-й и 3-й) формулам:

$$P_{от} = a(P_{вх}P_{вых}/(1 + \sqrt{Tw}))^b, \quad (2)$$

$$P_{от} = a((P_{вх} + P_{вых})/(1 + \sqrt{Tw}))^b, \quad (3)$$

где $P_{вых}$ - выходная концентрация общего фосфора, мг/л. Эти формулы дают максимальные коэффициенты корреляции и минимальные среднеквадратические ошибки (см. таблицу). Для сравнения также приведены результаты наших расчетов для этой выборки по формулам (1), (4), (5), которые имеются в работах соответственно Волленвейдера [3], Багоцкого и др. [1] и OECD [4]:

$$P_{от} = a(P_{вх}/(1 + \sqrt{Tw}))^b, \quad (4)$$

$$P_{от} = a P_{вых}^b. \quad (5)$$

Несмотря на некоторое различие выборок (74 озера в работе [1] и 67 в наших расчетах), для формулы (4) получены одинаковые значения $S1 - 0.39$. Величины коэффициентов a и b отличаются также незначительно - соответственно 1.03 и 0.85 в работе [1] и 1.09 и 0.91 по расчетам. Лучшие результаты получаются при использовании формул (2) и (3), в которых представлено произведение или сумма входных и выходных концентраций; они дают мало отличающиеся оптимальные параметры a и b и практически идентичные значения коэффициентов корреляции и среднеквадратической ошибки. В сравнении с формулой (4) коэффициенты корреляции возрастают от 0.95 до 0.96,

Таблица. Результаты расчета оптимальных параметров эмпирических формул

Уравнение	r	SE	N	R ²	a	b	Sl
1	-	-	67	-	1	1	0.750
2	0.96	0.134	67	92.90	0.78	0.50	0.336
3	0.96	0.137	67	92.56	0.71	0.91	0.341
4	0.95	0.156	67	90.34	1.09	0.91	0.386
5	0.95	0.150	67	91.13	0.63	1.07	0.415

Примечание, r - коэффициент корреляции; SE - стандартная ошибка уравнения регрессии; N - объем выборки; R² - описываемая дисперсия, %; a, b - эмпирические коэффициенты.

среднеквадратическая ошибка уменьшается с 0.39 до 0.34. Уравнение регрессии, рассчитанное по 67 озерам с 95 %-ными доверительными интервалами и пределами предсказания модели, судя по минимальной среднеквадратической ошибке, максимальным коэффициентам корреляции и проценту описываемой дисперсии, более приближено к экспериментальным данным (см. рисунок).

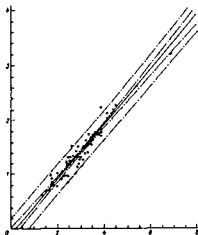


Рисунок. Зависимость между средней по озеру концентрацией общего фосфора и произведением входной и выходной концентраций (формула 3). По оси ординат – $\lg(P_{\text{ос}})$, по оси абсцисс – $\lg(a) + b \left((P_{\text{вх}} P_{\text{вых}}) / (1 + \sqrt{TW}) \right)$.

Таким образом, использование предлагаемых полуэмпирических формул, учитывающих дополнительно концентрации фосфора в стоке водоемов, а тем самым косвенно и процессы его осаждения, дает значительно более точные оценки реально существующих концентраций.

Литература

1. Багоцкий С В., Вавилин В. А., Остащенко М. М. Проверка эмпирических зависимостей между поступлением биогенного элемента и его содержанием в водоеме // Вод. ресурсы. 1985. № 3.
2. Schnoor J. L., O'Connor D. J. A steady state eutrophication model for lakes // Water Res. 1980. Vol. 14, N 11.
3. Vollenweider R. A. Advanced in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication // Idrobiol. 1976. Vol. 33.
4. Vollenweider R. A., Kerekes J. Eutrophication of waters, monitoring, assesment and control // Technical Report DAS/CSI/. Paris, 1982.

Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН

© Биология внутренних вод. Информ. Бюл. ИБВВ АН СССР. 1995. Л.: Наука. №98. С. 45-48.

Глава 4. Методологические и методические проблемы анализа биоорганических компонентов в природных водах.

Э.С. Бикбулатов

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕСА РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Единственный прямой путь определения веса органического вещества (ОВ) природных вод - упаривание воды досуха и нахождение потери при прокаливании [5]. Однако существенное влияние на его величину оказывают неорганические соединения, разлагающиеся при высоких температурах, гигроскопическая влага и др. Учет улетучивающихся при нагревании и прокаливании сухого остатка ряда минеральных соединений увеличивает трудоемкость определения из-за необходимости предварительного установления солевого состава исследуемых вод. С другой стороны происходит занижение веса за счет потери некоторой части органического вещества при упаривании воды досуха. Для подземных вод и атмосферных осадков такие потери достигают значительных величин (до 40%) [6]. Поэтому чаще прибегают к определению веса косвенным путем [5]. Какие же из предложенных приближенных методов дают наиболее адекватное представление об истинном весе органического вещества природных вод?

Нередко полагают, что органический углерод (С) составляет определенную долю веса (G) вещества, и тогда $G = kC$. Численное значение коэффициента перевода $k \approx 2$ установлено на основании усреднения многочисленных анализов органических соединений, выделенных из воды и почв [5, 10]. Можно предполагать, что величины, полученные с его помощью, близки к истинным значениям; ошибки расчета веса по формуле, как правило, не превышают 10%. Несколько большие ошибки получаются для фульво- и гуминовых кислот почв (см. таблицу), однако для последних можно использовать отдельные коэффициенты, исходя из их среднего состава: для фульвокислот $k = 2.26$, для гуминовых - $k = 1.80$. Тогда ошибки определения будут лежать в интервале от +11 до -7% для фульвокислот и $\pm 6\%$ для гуминовых кислот всех типов почв. (Данные для расчетов заимствованы у Д.С. Орлова [3]). Еще лучшие результаты получаются, если использовать дифференцированные коэффициенты для различных типов почв: получение и применение таких коэффициентов в гидрохимии - задача будущего.

Таблица. Вес некоторых веществ, выделенных из воды и почв (% от истинной навески)

Вещества	Вес, рассчитанный при условии:			
	C=50%	H=4.5%	KЭ=1.33	C=12ХПК/32
Валовое ОВ некоторых рек и озер Финляндии [5]	97.6	99.4	89.5	89.5
Креновая кислота р. Невы	99.2	44.4	115	115
Гуминолименная кислота [9]	109	82.6	112	112
Фульвокислоты рек болотного питания [7]	99.4	86.0	97.0	97.0
Фульвокислоты почв [3]	88.4	100	75.0	75.0
Гуминовые кислоты почв [3]	111	100	107	107

C и H - соответственно содержание углерода и водорода в органическом веществе, КЭ - средний кислородный эквивалент ОВ, ХПК - бихроматная окисляемость.

По-видимому, можно попытаться задаться другим способом вычисления веса органического вещества, например предположив, что содержание водорода в нем является величиной постоянной. На эту возможность указывает тот факт, что в фульво- и гуминовых кислотах почв содержание водорода мало варьирует: в гуминовых кислотах, по данным 247 аналитических определений, оно составляет 4.6% от веса вещества (при крайних значениях 3.4 и 5.6%), а в фульвокислотах - 4.5% (при крайних 3.5 и 5.0%) [3]. Так как в природных водах преобладают фульвокислоты, то, вероятно, в качестве стандартного можно взять значение H=4.5%. Однако иногда рассчитанный в таком предположении вес органических соединений, выделенных из воды, получается даже меньше веса углерода в них (см. таблицу), что, конечно, невозможно.

Такие же явления можно наблюдать, если заранее задаться определенным содержанием в органическом веществе азота. Значительные погрешности получаются и в случае, когда в качестве исходного параметра принят какой-либо определенный процент содержания кислорода (O₂): как правило, эти ошибки существенно превосходят те, которые характерны для случая вычисления веса вещества по формуле $G = k C$.

Отметим также, что к совершенно нереальным величинам (встречаются даже отрицательные значения) приводят и попытки вычисления веса исходя из условия $C+O=92\%$. Такая попытка была предпринята в связи с тем, что существует высокая корреляция ($r=0.83$) между содержанием углерода и кислорода в гумусовых кислотах почв [3]. Можно было предположить примерно такую же связь и для органического вещества природных вод.

Часто рекомендуют использовать данные по бихроматной окисляемости (ХПК) сначала для ориентировочного вычисления содержания органического углерода, а в последующем, применяя коэффициент $k = 2.0$, для расчета веса органического вещества [1]. Если проделать часть вычислений до непосредственного расчета веса, то можно прийти к выражению $G = 0.75 \text{ ХПК}$. Полученные таким образом веса некоторых фракций органических веществ показывают, что ошибки в большинстве случаев превышают таковые по расчету веса по углероду: они особенно значительны для почвенных фульвокислот (см. таблицу).

Существует способ вычисления веса, основанный на среднем кислородном эквиваленте [8]. Значение его для приведенных в таблице веществ равно 1.33. Подставляя это значение КЭ в формулу, которая следует непосредственно из самого определения кислородного эквивалента, $KЭ = \text{ХПК}/G$, приходим к выражению $G = 0.75 \text{ ХПК}$, которое в точности совпадает с вышеприведенной формулой. Такое совпадение не может быть случайным. Оно объясняется тем, что в обоих методах в качестве исходного параметра принято химическое потребление кислорода: в первом случае оно входит в расчетное уравнение в явном виде, во втором - скрыто под определением кислородного эквивалента. Коэффициент перехода от ХПК к весу, равный 0.75, с давних пор использовался при исследованиях озерного сестона [2], но последующие более обширные исследования показали, что для сестона эта величина несколько завышена: она должна составлять 0.7 [8]. Ошибки расчетов в этом случае, по порядку, будут такого же порядка, как и при расчете веса растворенного, органического вещества.

Таким образом, в подавляющем большинстве случаев наилучшие результаты достигаются при определении веса растворенного органического вещества по содержанию органического углерода по формуле $G = 2C$. При наличии только данных по ХПК можно использовать формулу $G = 0.75 \text{ ХПК}$. Ошибки в последнем случае будут несколько выше, но ненамного.

Литература

1. Алекин О. А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., 1973. 270 с.
2. Винберг Г.Г. Количественные данные по биомассе планктона озер Белоруссии. - Учен. зап. Белорус. гос. ун-та. Сер. биол., 1964, № 17, с. 20-37.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974. 332 с.
4. Пономарева В.В., Эттингер А.И. О природе органических веществ, растворенных в невской воде. - ДАН СССР, 1958, т. 88, №1, с. 105-108.
5. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). - Тр. ГОИН, 1950, 17(29), 290 с.
6. Скопинцев Б.А., Бакулина А.Г. Оценка размеров потерь органического вещества при выпаривании природных вод. - Гидробиол. ж., 1971, т. 7, № 6, с. 13-18.
7. Фотиев А.В. О природе гумусовых веществ воды. - ДАН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 443-446.
8. Maciolec J. A. Limnological organic analyses by quantitative dichromate oxidation. Research report 60, Bureau of sport Fisheries and Wildlife, Washington, 1962, 61 p.
9. Shapiro J. Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. - Limnol. and Oceanogr., 1957, vol. 11, N 3, p. 161-179.
10. Strickland J.D.H. Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain. In: Chemic. Oceanogr. London, 1964, vol. 1, p. 478-610.

© Биология внутренних вод. Информ. Бюл. ИБВВ АН СССР. 1980. Л.: Наука. №45. С. 63-66.

Э. С. БИКБУЛАТОВ

ПРИМЕНИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Для установления большинства важнейших характеристик органического вещества (ОВ) природных вод необходимо знать его элементный состав. Особенное внимание при этом должно быть уделено углероду, так как многие показатели ОВ могут оцениваться с его помощью даже без привлечения данных по содержанию других элементов.

В частности, количество растворенного ОВ в водоемах легко вычисляется на основе простого соотношения $G = 2 C$, где G - вес органического вещества, мг/л, C - органический углерод, мг/л. Ошибка при такого рода расчетах в подавляющем большинстве случаев не превышает $\pm 5\%$ [5, 18], что вполне удовлетворяет запросам практики гидрохимического анализа. По этой же причине результаты определений G или C можно считать равноценными.

Предложено немало методов определения органического углерода (а значит и органического вещества), которые могут быть подразделены на прямые и косвенные. К косвенным относятся методы, основанные на определении перманганатной и бихроматной окисляемости, измерений оптической плотности проб воды в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Применение и довольно широкое распространение их вызвано многими факторами, в первую очередь, быстротой и низкой стоимостью анализа.

В последние годы появилось значительное число работ, посвященных исследованию связи между оптической плотностью (ОП) и содержанием органического углерода. Чрезвычайная простота метода, возможность полной автоматизации и постоянного контроля в совокупности с низкой стоимостью привлекает к нему все большее внимание. Однако существуют разногласия в оценке применимости метода, что заставляет остановиться на нем подробнее.

Ряд исследователей склонен полагать, что измерения экстинкции не дают возможности судить о концентрации растворенного органического углерода [10, 19]. Для прибрежных морских вод получена невысокая корреляция (коэффициент корреляции равен 0.594) между ОП и перманганатной окисляемостью [17]; в то же время обнаружена удовлетворительная для многих целей корреляция между этими величинами для вод Боденского озера [8] и вод незагрязненных рек, преимущественно с очень низкой концентрацией гумусовых веществ [15]. И, наконец, некоторыми исследователями найдена практически функциональная связь между ОП и C во многих типах вод [3, 7, 13, 14], что позволило рекомендовать приемы постоянного автоматического контроля за содержанием в них органического вещества по результатам измерения поглощения света в ультрафиолетовой области спектра [3, 9, 12, 16].

Рассмотрим факты, положенные в основу этого приема. Показано, что органические вещества, выделенные из морской воды диализом, а также озерные гумусовые вещества планктонной природы имеют практически постоянное соотношение между оптической плотностью при 220 нм, измеренной в 1 сантиметровых кварцевых кюветах (E_{220}^1), и содержанием органического углерода (С), равное 0.02 [17], т. е.

$$E_{220}^1/C = 0.02 \text{ или } C = 50 E_{220}^1. \quad (1)$$

Здесь и далее верхний индекс при E обозначает длину кюветы, а нижний - использованную при измерениях длину волны.

По А. В. Фотиеву [7] аналогичное отношение для растворенного органического вещества малых рек и рек Невы, Москвы, Мологи, Волги имеет вид: $E_{225}^1/G = 0.028$

Принимая в этом уравнении $G = 2C$ и приведя к виду, удобному для прямых вычислений, получим

$$C = 17.8 E_{225}^1. \quad (2)$$

К. М. Хайлов и З. Н. Бурлакова [11] полагают, что удовлетворительные результаты для морской воды могут быть получены при измерении ее светопоглощения при длине волны 260 нм и последующем использовании простого уравнения, которое в пересчете на углерод (С) может быть записано как

$$C = 50 E_{260}^1. \quad (3)$$

Для вычисления содержания растворенного органического углерода (С) в пресных водах по оптической плотности относительно пустой кюветы (во всех остальных случаях измерения проводились относительно дистиллированной воды) предложено [13] также общее уравнение, применимое при любых длинах волн (λ), однако дающее более достоверные результаты в области 300-360 нм

$$C = \frac{10^3}{(697 - 1.66\lambda)} E_{\lambda}^{10} + \frac{0.90 \exp(36.4 - 0.121\lambda) + 2.47}{1 + \exp(36.4 - 0.121\lambda)}$$

Для $\lambda = 300$ нм громоздкое выражение, предложенное авторами, можно преобразовать в достаточно простую форму:

$$C = 5E_{260}^{10} + 1.7. \quad (4)$$

Установленная связь между содержанием органического углерода, определенным фотохимическим методом, и светопоглощением воды при 260 нм в 5-сантиметровых кюветах для воды р. Аксай выглядит следующим образом [3]:

$$E_{260}^5/C = K = 0.13 \text{ или } C = 7.7 E_{260}^5. \quad (5)$$

где K - менялось от 0.10 до 0.15. Пределы колебания K установлены путем непрерывных наблюдений в течение 2 недель: при этом средняя суточная

величина ее варьировала меньше - от 0.12 до 0.14. Проведенные нами одно-временные измерения экстинкций области длин 220-500 нм и содержания органического углерода персульфатным методом [1] позволяют оценить применимость формул (1- 5) для вод Шекснинского, Рыбинского водохранилищ и водоемов Северо-Двинской системы (табл. 1). Вычисленное по формуле (2) содержание органического углерода в абсолютном большинстве случаев ниже результатов прямого экспериментального определения. Нбольшие отклонения в сторону завышения на станциях 23-25 находятся в пределах ошибки эксперимента. Только на станциях 1 и 3 имеются значимые превышения вычисленных данных над опытными. Они частично могут быть объяснены влиянием нитратов, которые приводят к дополнительному светопоглощению, а также частично могут быть обусловлены влиянием бесцветного лабильного органического вещества, особенно значительное содержание которого имеет место на ст. 1. Выше результаты, полученные с применением формулы (4): при сопоставлении с результатами расчета по формуле (2) наблюдается превышение в среднем на 20%. Здесь следует учесть то обстоятельство, что при выведении формулы (4) использовались результаты измерения оптической плотности проб относительно пустой кюветы. Очевидно, при проведении измерений относительно дистиллированной воды, которая сама поглощает свет в ультрафиолетовой части спектра, будет наблюдаться более тесное совпадение сравниваемых величин.

Существенное, практически систематическое отклонение результатов от экспериментальных имеет место в случае использования формулы (5): полученные расчетом величины в абсолютном большинстве случаев заметно выше содержания органического углерода. Не согласуются результаты и при проведении расчетов с применением более высоких значений K (в пределах рекомендованных авторами формулы значений). K совершенно неприемлемым результатам, превышающим на 300% экспериментальные значения, приводит для пресных вод применение формулы (1). Еще более высокие значения получаются при использовании уравнения (3).

Очевидно причиной существенных расхождений результатов при вычислениях органического углерода по величине светопоглощения в соответствии с рекомендациями разных авторов, является различная природа органического вещества в этих водоемах. В морских водах основная масса РОВ представлена бесцветным органическим веществом планктонного происхождения. Напротив, большинство типов пресных вод содержит РОВ в виде окрашенных веществ гумусовой природы (гуминовых и фульвокислот). Эти отличия должны накладывать своеобразный отпечаток на спектры поглощения вод.

Таблица 1. Содержание органического углерода в соответствии с вычислениями по результатам измерения экстинкции в водоемах Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем.

№№	ЦВ, град.	Органический углерод									
		Экспе римент	Вычисленный по экстинкции с использованием формул:								
			$C=17.8 E_{225}^1$		$C=5 E_{300}^{10}+1.7$		$C=7.7 E_{260}^5$		$C=27E_{260}$		
мг/л	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%			
1	105	18.9	31.5	100	21.7	69	30.6	97	21.5	68	
2	60	-	14.6	100	15.7	107	-	-	-	-	
3	50	15.3	17.4	100	21.0	120	25.0	143	17.5	100	
4	100	17.7	12.9	100	13.7	106	16.5	128	11.6	90	
5	90	17.2	17.2	100	18.7	108	25.0	145	17.5	102	
6	90	18.4	14.9	100	18.7	125	22.3	149	15.7	105	
7	90	19.0	16.0	100	19.4	121	23.5	147	16.5	103	
8	90	19.2	14.8	100	18.0	121	22.0	148	15.4	104	
9	100	16.2	14.5	100	17.5	120	21.2	146	14.8	102	
10	80	13.6	11.0	100	13.7	124	16.9	153	11.9	108	
11	50	11.2	7.3	100	8.8	120	11.2	153	7.8	107	
12	110	14.2	13.1	100	16.0	122	19.6	149	13.8	105	
13	100	15.5	12.1	100	15.0	124	18.3	151	12.8	106	
14	65	15.3	10.4	100	12.8	123	15.7	151	11.0	106	
15	50	9.6	8.2	100	9.7	118	12.1	148	8.2	100	
16	55	9.7	8.3	100	9.9	119	12.5	151	8.7	105	
17	65	9.9	9.1	100	10.9	120	13.7	151	9.7	106	
18	70	12.4	10.2	100	12.3	120	15.3	150	10.6	104	
19	110	14.4	12.8	100	16.4	128	19.0	148	13.3	104	
20	55	13.4	9.4	100	11.8	125	13.5	144	9.5	101	
21	150	30.7	20.8	100	25.2	121	29.6	142	20.9	100	
22	240	28.2	27.6	100	33.7	122	40.5	147	28.3	102	
23	-	19.8	23.0	100	27.2	118	34.0	147	23.7	103	
24	240	22.7	23.0	100	27.0	117	34.0	147	23.7	103	
25	160	20.4	21.4	100	25.1	117	31.6	147	22.1	103	
26	120	20.1	18.2	100	20.7	114	26.2	144	18.3	100	
27	65	13.2	10.8	100	12.3	114	15.7	145	11.0	102	
28	30	6.8	5.9	100	-	-	8.3	141	5.8	98	
29	-	7.0	5.7	100	6.5	114	7.9	139	5.6	98	
30	-	7.2	6.4	100	6.3	99	7.7	120	5.4	85	

Действительно, спектры поглощения РОВ, выделившихся в результате краткосрочного лизиса синезеленых водорослей, на участке 250-290 нм отличаются от экспоненциального вида, характерного для гумуса исходной воды [2]. Сопоставления одновременно проведенных нами определений содержания органического углерода персульфатным методом и светопоглоще-

ния до и после внесения планктона показали, что соотношение между C и E_{260}^1 для исходной воды равно 35, что близко к численному значению коэффициента формулы (6), а аналогичное отношение для планктонного РОВ равно 95, т. е. почти в 3 раза выше. Еще более высокие значения «К» получены нами при изучении распада водорослей, внесенных в бесцветную артезианскую воду (табл. 2); в этом случае водоросли до опыта относительно долго (30 сут) хранились в холодильнике при температуре порядка 2°. Сходные результаты получены К. М. Хайловым и З. Н. Бурлаковой [11], которые работали с прибрежными морскими водами и с растворами, содержащими в основном внешние метаболиты водорослей. По Хайлову и Бурлаковой [11] отношение C/E_{260}^5 равно 50, что очевидно, тождественно соотношению $C/E_{260}^1 = 250$ (по закону Бугера-Ламберта-Бэра), т. е. $K=250$.

В наших опытах в начальный период распада сине-зеленых водорослей значения K равнялись 170-180 (табл. 2), что лишь на 30% отличается от результата упомянутых авторов.

Однако, даже для бесцветных продуктов лизиса отмерших организмов и, по-видимому, для внешних метаболитов водорослей коэффициент пересчета экстинкции на органический углерод не остается постоянным (табл. 2), меняясь в довольно широких пределах в зависимости от характера и направленности протекающих процессов.

Таблица 2. Соотношение между органическим углеродом и светопоглощением растворимых продуктов лизиса синезеленых водорослей

Сроки наблюдения, дни	C , мг/л	E_{260}^1	K
Начало	114	0.680	167
1	98	0.540	180
3	37.3	0.330	113
6	36.8	0.340	108
33	27.1	0.235	115
335	2.3	0.220	11

Меньше вариации рассматриваемого коэффициента для природных устойчивых органических веществ: в почвах они определяются главным образом относительным вкладом гуминовых и фульвокислот в общую экстинкцию выделенного щелочного раствора и, кроме того, их степень окисленности. Тем не менее, широта колебания относительного содержания гуминовых и фульвокислот в почвах разного генезиса не позволяет почвоведом рекомендовать единый коэффициент для пересчета экстинкции в органический углерод [4].

Органическое вещество во многих типах природных вод представлено в основном фульвокислотами: вариации «К» здесь не так значительны, что дает нам право в водоемах с существенным преобладанием гумусовых веществ с большой долей уверенности рассчитывать содержание органического углерода по результатам измерения экстинкции. В частности, для исследованных нами вод (табл. 1) вполне реальные результаты дает соотношение (2). Однако при использовании длин волн в интервале 220-250 нм остается опасность внесения дополнительных ошибок, связанных с возможным присутствием неорганических соединений (нитратов, бромидов и др.), поглощающих свет в указанном диапазоне. Поэтому для оценки содержания растворенного органического углерода должна быть использована более длинноволновая область (255, 260-300 нм и выше). Так как предложенные ранее соотношения для этой области дают завышенные результаты, то нами предпринята попытка привести их в соответствие с результатами вычислений по формуле (2). Последнее соотношение выбрано нами в качестве исходного во-первых потому, что при его установлении использовался раствор природного органического вещества выделенного предварительно одним из наиболее мягких, практически не нарушающих структуру РОВ, способом концентрирования - вымораживанием пробы воды. Во-вторых, соотношение (2) получено для стойкого окрашенного органического вещества терригенной природы - главной компоненты РОВ многих типов природных вод. Таким образом, есть все основания считать, что результаты измерения экстинкции при 225 нм (в отсутствие нитратов, бромидов) при использовании пересчетного коэффициента $K=17.8$ дают возможность удовлетворительно оценить содержание органического вещества в вышеуказанных природных водах. Чтобы проводить такую оценку по результатам измерения экстинкции при длине волны 260 нм, где практически нет влияния неорганических соединений, мы привели в соответствие расчетные результаты при 225 нм и 260 нм. Для этого из приведенного в табл. 1 списка выбрали несколько проб воды, не содержащей нитратов. Имея для одних и тех же проб экспериментальные значения E_{225}^1 и E_{260}^1 н, полагая для них одновременно справедливыми соотношения: $C = 17.8 E_{225}^1$ и $C = K E_{260}^1$, находим нужный пересчетный коэффициент (К). В итоге приходим к формуле

$$C = 27 E_{260}^1, \quad (6)$$

где С - содержание органического углерода, мгС/л и E_{260}^1 - оптическая плотность при 260 нм, измеренная в 1-сантиметровых кварцевых кюветках. На большинстве станций оно дает практически те же результаты, что и соотношение (2) (табл. 1) и, очевидно, также позволяет оценивать содержание органических веществ в исследованных водах. На станциях 1,4,31 применение соотношения (6) приводит, по-видимому, к более реальным результатам, чем

использование формулы (2), так как при 260 нм не сказывается влияние питр-ов: последние на этих станциях содержатся в значительных количествах.

Таким образом, чтобы оценить содержание РОВ по величине светопоглощения в ультрафиолетовой области спектра для каждого отдельного водоема (или группы однотипных водоемов), необходимо заранее установить соотношение между данными характеристиками. Следует учитывать также, что оно не остается строго постоянным в различные сезоны года и может меняться даже в течение суток. Эти колебания, по-видимому, связаны с планктонными организмами, выделяющими в окружающую среду как продукты своей жизнедеятельности, так и растворимые органические соединения из лизирующихся клеток отмерших водорослей. Поступающие в воду органические соединения планктонной природы имеют существенно более высокий коэффициент преломления оптической плотности в органический углерод, чем терригенные гумусовые вещества. Этот экспериментальный факт, по-видимому, может быть использован для суждения о природе исследуемого РОВ в различных водоемах, как это было показано ранее по соотношению «цветность: углерод органический» [5] и K_{436}/C [6].

Проведенные сопоставления показывают, что в общем случае измерения оптической плотности (особенно с применением какого-либо единого коэффициента) не позволяют судить об абсолютной концентрации РОВ, а только дают возможность наблюдать за его относительными изменениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бикбулатов Э. С. Простой способ окисления органического вещества для определения углерода. Гидрохим. матер. 1974, т. 60, с. 174-178.
2. Бикбулатова Е. М., Скопинцев Б. А., Бикбулатов Э. С. Распад органического вещества синезеленых водорослей в аэробных и анаэробных условиях при комнатной температуре. Водные ресурсы. 1977, № 6. с. 132-147.
3. Назарова А. А., Страдомский В. Б., Телегина Л. Н. Исследование светопоглощения природных вод методом УФ-спектрофотометрии в целях автоматизации определения в них органического углерода. Гидрохим. матер., 1977, т. 65, с. 102-108.
4. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М, 1974. 332 с.
5. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1950, вып. 17(29). 290 с
6. Скопинцев Б. А., Крылова Л. П. Оптические свойства органического вещества - водного гумуса поверхностных вод суши. Гидрохим матер. 1955, т. 23, с. 31-36.
7. Фотиев А. В. К природе водного гумуса ДАН СССР 1971, т. 199, № 1, с. 198-201.

8. Banoub M. W. Ultraviolet absorbtions as a measure of organic matter in natural waters in Bodensee. Arch. Hydrobiol., 1973. H. 2, S. 159-165.
9. Dobbs R. A., Wise R. H., Dean R. B. The use of ultraviolet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and waste water. Water Res., 1972, vol. 6, N 10, p. 1173-1180.
10. Foster R., Morris A. W. The use of ultraviolet absorbtion measurements for the estimation of organic pollution in inshore sea waters. Water Res., 1971, vol. 5, N 1, p. 19-27.
11. Khailov K. H., Burlakova Z. P. Release of dissolved organic matter by marine seaweeds and distribution of their total organic production to inshore communities. Limnol. and Oceanogr., 1969, vol. 14, N 4, p. 521-527.
12. Kulkarni R. N. Ultraviolet absorbtion method applied to organic matter in sea water. Water, Air and Soil Pollut., 1975, vol. 5, N 2, p. 231-237.
13. Lewis W. M., Tyburczy J. A. Amount and spectral properties of dissolved organic compounds from some freshwaters of southeastern U. S. Arch. Hydrobiol., 1974, Bd. 74, H. 1, S. 8-17.
14. Mattson J. S., Smith C. A., Jones T. T., Gerchakov S. M., Epstein B. D. Continuous monitoring of dissolved organic matter by UV-visible photometry. Limnol. and Oceanogr., 1974, vol. 19, N 3, p. 530-535.
15. Mrkva M. Investigation of organic pollution of surface waters by ultraviolet spectrophotometry. J. Water Pollut. Control. Federat., 1969, vol. 41, p. 1923-1931.
16. Mrkva M. Automatic UV-control system for relative evolution of organic water pollution. Water Res. 1970, vol. 9, N 5/6, p. 587-589.
17. Ogura N., Hanya T. Ultraviolet absorbance as an index of the pollution of sea-water. J. Water Pollut. Control., Federat., 1968, vol. 40, N 3, p. 464-467.
18. Strickland J. D. H. Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain. In: Chemical Oceanography. L., 1964, vol.1, p. 478-610.
19. Wheeler J. R. Dissolved organic carbon. Spectral relationships in coastal waters. Limnol. and Oceanogr., 1977, vol. 22, N 3, p. 573-575.

Э. С. Бикбулатов

ВЛИЯНИЕ pH НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ВОД

Цветность воды - одна из важных характеристик природных вод. Она позволяет получить представление о приближенном содержании органических веществ гумусовой природы незагрязненных водоемов, а также судить об их трофности. Данные по цветности служат также хорошим показателем для выделения и характеристики водных масс.

Наиболее широко используется визуальный метод измерения цветности по сравнению окрасок природных вод со стандартными шкалами, приготовленными из окрашенных неорганических соединений [1, 9]. Наряду с ним применяются и фотометрические методы измерения цветности [2, 7]. Использование этих методов показало, что цветность природных вод зависит от концентрации водородных ионов. Для некоторых вод при изменении pH на 3-4 единицы интенсивность поглощения света в области длин волн 400-700 нм может изменяться на 30-40% [3, 4]. С другой стороны, измерения, проведенные только при коротких длинах волн, практически не обнаруживают изменения интенсивности проходящего света в зависимости от pH [5, 6]. Эти частные исследования не позволили выявить характер зависимости цветности от pH для одних и тех же проб природных вод на всем интервале длин волн, доступных современным спектрофотометрам.

Для установления этой зависимости пробы природной воды фильтровались через мембранный фильтр с размером пор около 0.5 мкм. Концентрацию водородных ионов в фильтрованных образцах доводили до определенного значения растворами HCl и NaOH так, чтобы разбавление проб после прибавления реактивов не превышало 0.5%. Измерения оптической плотности и pH проводили соответственно на спектрофотометре СФ-4А и потенциометре pH-340 со стеклянным электродом.

Исследовано несколько образцов природных вод с различной цветностью. Концентрацию водородных ионов в пробах каждого исходного образца воды доводили до определенного значения и снимали спектры поглощения в коротковолновой и видимой областях при трех значениях pH - 6.0, 7.7, 9.0, наиболее характерных для природных вод. Из-за экспоненциального вида кривой поглощения невозможно проведение количественных измерений с достаточной степенью точности во всей области длин волн в кюветах одного размера. Поэтому использовали кюветы длиной 1 см для коротких длин волн и длиной 5 см для ближней ультрафиолетовой и видимой областей спектра.

Выяснилось, что изменения оптической плотности при переходе от более низких значений рН к более высоким незначительны как в ультрафиолетовой области спектра (225-300 нм), так и в длинноволновой (> 550 нм). Однако они существенны между этими областями, причем переход от максимального изменения к минимальному происходит постепенно. Это особенно хорошо видно на рисунке, где в качестве ординаты выбрана функция $y = (1 - D_6/D_9)100$,

характеризующая относительное увеличение экстинкции пробы воды в процентах при изменении рН от 6 до 9 единиц. (D_6 - оптическая плотность пробы воды при рН=6.0, D_9 - оптическая плотность пробы той же воды при рН=9.0). Наибольшее изменение цветности наблюдается в интервале длин волн 380-500нм с максимумом при 420-460 нм. Если же построить аналогичные графики для отношений $D_6/D_{7.7}$ и $D_9/D_{7.7}$, т. е. значений экстинкции при рН=6.0 и рН=9.0 к значению экстинкции при каком-либо промежуточном значении рН (например, при рН=7.7), то получим кривую в виде двояковыпуклой линзы. Максимальная ширина ее также будет приходиться на длины волн 420-460 нм. Аналогичные результаты получены и на других природных водах.

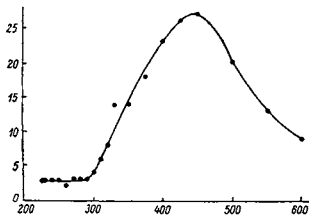


Рисунок. Относительное увеличение экстинкции пробы воды из лесного бота при измерении рН от 6 до 9 единиц. По оси ординат - относительное увеличение экстинкции пробы воды ($1 - D_6/D_9$), по оси абсцисс - длина волны (λ), нм.

Обычно практические измерения цветности на фотоэлектроколориметрах проводят с синим светофильтром [3], где поглощение света «желтым веществом» природных вод наибольшее для данного типа приборов, т. е. в интервале длин волн, очень близких к тем, для которых наблюдаются максимальные изменения цветности от рН. Поэтому возможны большие раз-

личия в величинах цветности, полученных для проб природных вод с одним и тем же содержанием окрашенных органических веществ, но имеющих разные рН.

По-видимому, такие измерения необходимо проводить в предварительно забуференных водах, т. е. при фиксированной величине рН. Таким образом можно снять «индикаторный эффект» окрашенных веществ природных вод.

Другим способом исключения влияния рН при определении цветности воды может быть проведение измерений в узком диапазоне длин волн (260-300 нм), где не обнаружено значительных изменений оптической плотности. Причем проведение измерений в этой области элиминирует также влияние на величину экстинкции неорганических соединений, таких как нитриты, нитраты и бром [8].

Литература

1. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., 1973.
2. Ершов В. С., Гороновский Н. Т. Методы и приборы для определения цветности воды. - В кн.: Водоподготовка и очистка промышленных стоков. Киев, 1972, 9.
3. Ларионов Ю. В. Влияние рН на некоторые свойства окрашенных органических соединений природных вод. - Информ. бюлл. Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, 1972, 16.
4. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Тр. ГОИН, 1950, 17 (29).
5. Фотиев А. В. К природе водного гумуса. - ДАН СССР, 1971, 199, 1.
6. Black A. P., Christman R. F. Characteristics of colored surface waters. - J. AWWA, 1963, 55, 6.
7. Foster P., Morris A. W. The use of ultraviolet absorption measurements for the estimation of organic pollution in inshore sea waters. - Water Research, 1971, 5.
8. Ogura N., Hanya T. Ultraviolet absorption of sea water, in relation to organic and inorganic matters. - Internat. J. oceanol. and limnol., 1967, 1, 2.
9. Standard methods for the examination of water and wastewater. N.-J., APHA, 1960.

ПРОСТОЙ СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИРОДНЫХ ВОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА

Несмотря на то, что известно большое число методов определения органического углерода в природных водах [1-5], ежегодно на страницах отечественных и зарубежных изданий продолжают появляться работы, посвященные разработке новых или усовершенствованию существующих методов [6-11]. Это свидетельствует о том, что в настоящее время нет способа определения органического углерода, полностью удовлетворяющего гидрохимиков.

Применение инфракрасных газоанализаторов [12-15] позволило значительно ускорить и автоматизировать определение конечного продукта разложения органического вещества (ОВ) - двуокиси углерода. Стало возможным анализировать большие объемы газа с различным содержанием CO_2 за короткое время (1-5 мин) с высокой чувствительностью. Окисление же ОВ проводится различными окислителями [8-10,13,16] и при различных условиях [12,13, 16-18]. Процедура эта длительна и для разных методов мнется от нескольких десятков минут до нескольких часов. Жесткое соединение приборов, в которых проводится окисление, с высокопроизводительными детекторами двуокиси углерода обычно не позволяет использовать возможности последних. В единственном методе с такой компоновкой частей установки для определения органического углерода исследователи вынуждены пользоваться очень малыми объемами воды (сотыми долями миллилитра), что снижает точность и чувствительность анализа. Нижний предел определяемых концентраций составляет всего 1 - 2 мгС/л.

По-видимому, нужно сократить время, затрачиваемое на окисление одного образца. Этого можно добиться, если окисление проводить одновременно в нескольких реакционных сосудах, которые изолированы от внешней среды и отделены от детектора. Непременным условием такого метода окисления является простота конструкции реакционных приборов.

Известно два таких метода. По одному из них [13] окисление проводят в автоклаве в запаянных ампулах при температуре 130-140°C и давлении около двух атмосфер. В качестве окислителя используют персульфат калия. Такой прием позволяет обрабатывать сотни образцов одновременно. Он получил широкое распространение при исследовании морских вод и рекомендован для массовых анализов

[19]. Однако необходимость применения автоклава и потребность в газообразном азоте и кислороде создают некоторые трудности при проведении анализа. Кроме того, часть органических веществ может теряться при выдувании неорганического углерода азотом из подкисленных проб воды, особенно с предварительно внесенным в пробу окислителем.

В некоторых вариантах второго метода - фотохимического разложения ОВ [6, 20] - исследователи также были вынуждены встать на путь автоматизации процесса окисления для сокращения времени, требующегося на полное превращение углерода ОВ в CO_2 одной пробы. К недостаткам его нужно отнести специфичность применяемой аппаратуры и невозможность получения результатов за короткий срок после начала окисления.

Автор предлагаемой статьи попытался устранить некоторые недостатки, присущие методам окисления ОВ в замкнутых реакционных сосудах.

Методика окисления. В качестве реакционного сосуда использована пробирка из молибденового стекла объемом около 35-40 мл с пришлифованной пробкой (рис. 1). Пробка имеет два отростка, один из которых доходит до дна и служит для подвода газа-носителя, другой — для вывода смеси газов и подачи их на дальнейшую обработку. На оба отростка надеты короткие трубки из вакуумной резины. Винтовые зажимы позволяют изолировать сосуд от внешней среды.



Рис. 1. Реакционный сосуд для окисления органического вещества природных вод.

В предварительно продутой очищенным от двуокси углерода и органических веществ воздухом реакционный сосуд пипеткой быстро вносят необходимый объем (обычно 5-10 мл) воды. В наклонном по-

ложении на стенку сосуда прокаленной ложечкой насыпают приблизительно 500 мг перекристаллизованного персульфата калия. Очистка его производилась способом, описанным в статье [18]. Другой пипеткой на ту же стенку, но выше персульфата, наносят 1-2 капли концентрированной фосфорной кислоты и такой же кислотой сразу смазывают шлифы. Сосуд немедленно закрывают и основание с пробкой стягивают стальными пружинками. Важно при внесении персульфата и кислоты не допустить их попадания в пробу воды до полной герметизации сосуда. Смешивают реактивы с исследуемой пробой воды. Таким же образом пробами воды и реактивами загружают и остальные сосуды. Операции по подготовке одного образца занимают не более 2 мин.

Подготовленные сосуды помещают в кипящую водяную баню так, чтобы часть пробирки, занятая анализируемым образцом воды, подвергалась непосредственному нагреву. Для охлаждения шлифов немедленно включают настольный вентилятор. Обычно при этом охлаждается и водяная баня, поэтому необходимо заранее отрегулировать нагрев ее так, чтобы температура не падала ниже 95°C за все время окисления; 10-15-минутная выдержка при этих условиях обеспечивала полное превращение ОВ исследованных вод в газообразные продукты разложения. По истечении этого времени сосуды с окисленными пробами быстро охлаждают струей холодной воды. Пробы готовы к непосредственному определению в них двуокиси углерода. Необходимо отметить, что обработка проб окислителем и определение CO_2 должны быть проведены в один день из-за возможной медленной утечки двуокиси углерода через шлифы. Поэтому одновременно следует окислять только такое количество проб, в которых в тот же день может быть определена CO_2 имеющийся в распоряжении аналитика детектором, хотя описанный способ позволяет за нормальный рабочий день окислять более 100 образцов воды.

Количественное определение углерода после окисления ОВ может быть осуществлено на любой установке по определению органического вещества. Используемая в данной работе аппаратура представлена на рис. 2. Микрокомпрессор 1 типа МК-2 подает воздух через блок очистки от CO_2 и органических загрязнений на винтовой зажим 3 для регулирования скорости подачи воздуха и далее на вход реакционного сосуда 4. В кварцевой трубке 5 с платиновым катализатором при температуре 700°C, создаваемой электрической микрорешеткой 6, происходит дополнительное сжигание образовавшихся летучих органических продуктов. Непосредственно за трубкой расположен поглотитель 7 с подкислен-

ным раствором гипофосфита бария и иодида калия для поглощения хлора, окислов серы и некоторых других кислых продуктов реакции отличных от CO_2 . (Такой состав поглощающего раствора предложен С.В. Люцаревым [10].) За ним следует поглотитель 8, заполненный раствором сернистого серебра в концентрированной серной кислоте для удаления хлористого водорода. Для улавливания двуокиси углерода применен 0.02н. раствор гидроокиси бария, т. е. использован объемный метод детектирования.

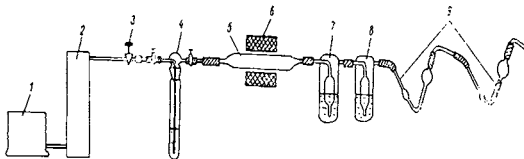


Рис.2. Установка для определения органического углерода.

Сосуд с окисленной пробой под соединяют при помощи стеклянных переходников к чистой установке между винтовым зажимом 3 и кварцевой трубкой 5. Последовательно ослабляют зажимы на сосудах и регулируют поток воздуха так, чтобы скорость не превышала 10 мл/мин. Около часа времени достаточно, чтобы полностью удалить из сосуда и поглотить всю двуокись углерода. Такое длительное время необходимо для устранения потерь, связанных с проскоком части CO_2 при больших скоростях прохода газа через поглотители с баритом 9; при использовании приборных методов детектирования CO_2 оно, безусловно, должно резко сократиться. Для введения поправок на загрязнение реактивов органическими веществами поступают следующим образом: в сосуд с отработанной пробой воды, т. е. в котором уже проведено определение углерода, сразу после его отключения от установки добавляют реактивы в количествах, взятых для основного определения. Затем проводят окисление в тех же условиях и, подключив сосуд к установке, определяют количество образовавшейся двуокиси углерода. Вычитая эту величину из общей суммы, получают истинную величину содержания углерода в исследуемых пробах.

Как видно, при такой постановке опытов определяется содержание в пробах суммы неорганического и органического углерода. Так как основное внимание в этой работе уделено проверке полноты окисления в

сконструированных сосудах при подобранных условиях, то можно полагать, что даже определение суммарного углерода позволит решить задачу достаточно полно. Это тем более справедливо, что для анализа брались пробы природных вод с заметной цветностью.

Чтобы проверить полноту окисления ОВ природных вод в замкнутых реакционных сосудах предлагаемой конструкции в подобранных условиях, параллельно проведено определение суммарного углерода в тех же образцах воды длительным сожжением персульфатом калия в открытых реакционных сосудах при более низкой температуре. Как показано ранее, такой метод обеспечивал полноту окисления ОВ природных вод [18]. Полученные результаты (см. табл.) свидетельствуют о хорошем согласии данных, полученных обоими методами. Таким образом, можно полагать, что предлагаемый метод также будет обеспечивать полноту окисления ОВ, содержащихся в водах пресных водоемов.

Таблица. Результаты проверки полноты окисления ОВ природных вод и сахарозы в замкнутых C_1 и открытых C_2 реакционных сосудах, мкг в пробе.

Источник пробы воды	Суммарный углерод		$C_1/C_2, \%$
	C_1	C_2	
	Рыбинское водохранилище		
Коприно	82.2	81.6	100
Наволоч	197	199	100
	Иваньковское водохранилище		
Конаково	150	153	98
Пруд в пос. Борок	131	130	101
Аквариум	433	432	100
Раствор сахарозы	205	206	100

Выводы

Предлагаемый новый прибор и подобранные условия (нагревание на водяной бане при температуре 95-100°C в течение 10-15 мин) обеспечивают полное окисление органического вещества пресных природных вод персульфатом калия. Простота конструкции прибора и малое число операций на нем при проведении анализов позволяют рекомендовать данный метод окисления для массовых определений органического углерода в природных водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Труды ГОИН, вып.17(29), 1950. 290с.
2. Riley J. R. Analytical Chemistry of sea water. In: Chemical Oceanography», v. 2, pp. 394-398, 1965.
3. Szekiielda K-H. Methods for the determination of particulate and dissolved carbon in aqueous solution (Lit. review). In: Chemical environment in the aquatic habitat. Amsterdam. pp. 150-157, 1967.
4. Семенов А. Д. Методы исследования органического вещества природных вод. // Гидрохим. матер. т. 45, 1967, с. 173-188.
5. Люцарев С. В. Методы определения углерода органических веществ в морской воде (обзор литературы). В кн.: Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований. ч. 2, 1968, с. 13-34.
6. Armstrong F. A. J., Tibbits S. Photochemical combustion of organic matter in sea water for nitrogen, phosphorus and carbon determination. J. marine biol. association, v. 48, N 1, 1968.
7. Lisy I., Nelson K.H. and Newton P. R. Determination of the organic carbon of natural waters by a rapid methods. Water Research. V. 2. pp. 233 – 241.1968.
8. Бакулина А. Г., Скопинцев Б.А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом сухого сжигания. // Гидрохим. матер., т. 52, 1969, с. 133-141.
9. Ehrhardt M. A new method for the automatic measurement of dissolved organic carbon in sea water. // Deep-sea Research, v. 16, N 4, pp. 393-397, 1963.
10. Люцарев С. В. Автоматизированный прибор для определения углерода органических веществ в природных водах. // Гидрохим. матер., т. 49. 1969, с. 207-214.
11. Сойер В.Г., Семенов А.Д. Фотохимический метод определения органического углерода. // Гидрохим. материалы, т. 56, 1971, с. 111-119.
12. Van Hall C.E., Safranco J., and Stenger V.A. Rapid combustion method for the determination of organic substances in aqueous solutions. Analyt. Chem., v. 35, 1963.
13. Menzel D.W. and Vaccaro R. F. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water. // Limnology and Oceanography. v. 9, N. 1, pp. 138-142, 1964.
14. Schaffer R. B., van Hall C.E., McDermott G.N., Barth D., Stenger V.A., Sebesta S.J. and Griggs S.H. Application of carbon analyzer in waste treatment. // J. Water Pollution Control Federation. v. 37(11), p. 1545, 1965.

15. Van Hall C.E., and Stenger V. A. An instrumental method for rapid determination of carbonate and total carbon in solutions. *Analyt. Chem.* v. 39, N. 4, pp. 503-507, 1967.
16. Бейсова М. П., Крюков П.А. Кондуктометрический метод определения органического углерода в природных водах. // *Гидрохим. матер.*, т. 32, 1961, с. 171-184.
17. Battley E.H. Carbon determination with alkaline persulfate in the Warburg manometer. // *J. biol. chemistry*, v. 226, N 1, pp. 237-240, 1957.
18. Бикбулатов Э.С., Скопинцев Б.А., Бикбулатова Е.М. Определение органического углерода в пресных водах персульфатным методом. - В кн. *Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах.* Рыбинск, 1969, с. 147-155.
19. Strickland J.D.H. and Parsons T.R. *A practical handbook of sea water analysis.* Ottawa, 1968.
20. Бикбулатова Е.М., Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. Определение валового органического углерода в пресных водах фотохимическим методом. В кн. *Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах.* Рыбинск, 1969, с. 140-146.

© Гидрохимические материалы. 1974. Т. 60. С.174-178.

Э. С. БИКБУЛАТОВ, Б. А. СКОПИНЦЕВ**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

При определении углерода, входящего в состав растворенного органического вещества (РОВ) природных вод, главной задачей является окисление его до двуокиси углерода. Для этого предложен ряд методов (основанных на различных принципах), используемых в различных вариантах. При методе сухого сжигания пробу воды упаривают в замкнутой системе; образующиеся при этом пары воды и летучие органические соединения проходят через трубку (обогреваемую печью), где последние окисляются. Органические вещества в сухом остатке (после упаривания) окисляют путем сжигания при высокой температуре [1-4]. В методе мокрого сжигания для окисления РОВ применяют сильные окислители, например бихромат калия [5-7], персульфат калия [8-13]. Заслуженное признание получил и фотохимический метод окисления РОВ, основанный на использовании УФ-облучения [11, 14-16].

Чувствительность метода сухого сжигания в варианте, пригодном для массовых определений, составляет ~1-2мг С/л. Следовательно, возможность его применения при определении органического вещества в атмосферных и морских водах ограничена. Но принципиально этот метод сохраняет свое значение в качестве эталонного, о чем свидетельствуют недавно опубликованные работы, посвященные оценке методов определения органического углерода в морских водах [17, 18].

Неоднократно проведенные сравнительные определения органического углерода в природных водах по методам сухого сжигания и персульфатному дали практически одинаковые результаты. Необходимо отметить, что и при использовании персульфатного метода продукты сгорания перед определением двуокиси углерода проходят через обогреваемую кварцевую трубку. Применение фотохимического метода окисления РОВ требует значительного времени и специфической аппаратуры. Необходимо отметить, что возможности этого метода до конца еще не выявлены. Окисление персульфатом калия имеет большие преимущества при проведении массовых анализов. В работах [10, 13] окисляют РОВ в десятках проб воды в течение рабочего дня. При применении высокопроизводительного аппарата для определения двуокиси углерода в указанное время могут быть проведены обе последовательные операции: окисление РОВ и определение двуокиси углерода в самых различных природных водах.

Как известно, для учета двуокиси углерода, образующейся при сжигании РОВ природных вод, применяют титриметрические [4, 12, 13], кондуктометрические [9] и кулонометрические [6, 7] методы и метод ИК-спектроскопии [1, 2, 10]. Титриметрические методы обладают наибольшей точностью. Методы, использующие специфическое поглощение двуокисью углерода определенного участка спектра ИК-излучения, являются наиболее производительными. В настоящей работе использованы как персульфатный метод окисления РОВ природных вод, так и метод определения двуокиси углерода с помощью инфракрасного газоанализатора. Это сочетание потребовало перестройки всей схемы анализа с использованием газоанализатора. Кроме того, рассмотрена возможность применения установки (см. рисунок) для определения органического углерода во взвешенных частицах из природных вод. Аппаратура и техника окисления описаны в работе [13].

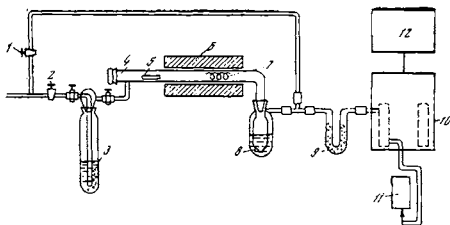


Рисунок. Схема установки для определения органического углерода в природных водах и взвешенных частицах

1 - кран для установления скорости подачи воздуха в газоанализатор; 2 - кран для регулирования подачи воздуха в реакционный сосуд; 3 - сосуд для окисления органических веществ персульфатом калия; 4 - кварцевая трубка; 5 - кварцевая лодочка для сжигания взвесей; 6 - электрическая микروطча; 7 - платиновый катализатор; 8 - поглотительный сосуд с гипофосфитом бария и йодистым калием; 9 - поглотитель с ангидроном; 10 - инфракрасный газоанализатор марки ОА-5501; 11 - ротаметр; 12 - самописец.

Чувствительность газоанализатора столь высока, что прямая подача продуктов сжигания из реакционного сосуда в датчик газоанализатора возможна только в случае достаточно малых концентраций двуокиси угле-

рода. При анализе большинства вод суши концентрация образующейся двуокиси углерода намного выше верхнего предела шкалы (1 - 10-а% CO_2) измерительного прибора. Поэтому необходимо разбавлять образующуюся двуокиси углерода или брать для анализа очень небольшие объемы пробы — сотые доли миллиметра. Последний прием резко уменьшает точность анализа, так как вводимая поправка может быть больше содержания двуокиси углерода в исследуемой пробе воды.

Авторы работы рекомендуют разбавлять газообразные продукты сожжения воздухом, очищенным от двуокиси углерода и органических веществ. Такой прием еще пока никем не был использован.

Для этого перед реакционным сосудом воздух разделяют на два потока: один проходит в сосуд для окисления органических веществ 3, кварцевую трубку 4 с лодочкой 5 и платиновым катализатором 7 и служит для выноса газообразных продуктов реакции, анализируемых ИК-детектором 10. Результаты измерений регистрируются самописцем 12. Другой поток через кран 1 направляется в обход сосуда 3 и печи 6 и попадает между поглотителями 8 и 9 для разбавления. Регулируя краном 1 подачу воздуха, можно установить любую скорость прохождения его через реакционный сосуд, измеряемую ротаметром 11, и, следовательно, любую степень разбавления пробы при постоянном общем расходе газа через газоанализатор.

Постоянство общей скорости потока газовой смеси устанавливают перед началом работ с помощью зажима на выходе из микрокомпрессора, причем необходимо, чтобы даже при закрытом кране 2 через кран 1 проходило такое же количество очищенного воздуха, как и при одновременно полностью открытых кранах 2 и 1. Для уменьшения времени анализа общая скорость прохождения воздуха должна быть достаточно высокой (300-500 $\text{см}^3/\text{мин}$; устанавливают по шкале ротаметра), но, повторим, она должна быть строго постоянной для каждого конкретного случая использования газоанализатора. Это необходимо для последующего интегрирования кривых, получаемых на самописце прибора.

Газоанализатор необходимо откалибровать. Сначала по эталонной газовой смеси, поставляемой заводом изготовителем, устанавливают пределы шкалы по самописцу газоанализатора. Для непосредственной калибровки мы использовали раствор карбоната натрия, приготовленный на дистиллированной воде, не содержащей свободной двуокиси углерода; концентрация раствора карбоната по углероду равна 10 мг $\text{C}/\text{л}$. На основании полученных данных строили калибровочный график в координатах: площадь, ограниченная кривой, и содержание углерода; прямая, связывающая эти параметры, проходит через начало координат. По пло-

щади легко подсчитать содержание органического углерода в пробах природных вод.

Для дополнительной поправки на полноту окисления и для проверки правильности изложенной схемы было определено содержание органического углерода в нескольких индивидуальных соединениях известного состава с различными типами связи: углерод-углерод и углерод-азот. Во всех случаях (см. таблицу) выход органического углерода весьма близок

Таблица. Результаты определения органического углерода на инфракрасном газоанализаторе марки ОА-5501

Вещество	Взято	Получено	%
	мкг С		
Мочевина	93.0	88.8	96
	93.0	89.7	
	93.0	89.7	
Солянокислый гистидин	74.0	73.0	101
	74.0	76.0	
Триптофан	60.0	59.4	99
	60.0	60.6	
	60.0	58.4	
Сорбоза	73.5	70.4	98
	73.5	74.0	
	73.5	73.0	
Лимонная кислота	69.0	66.0	98
	69.0	69.4	
8-Оксихинолин	110.0	107.6	98
	110.0	108.2	

к теоретическому, причем отклонения отдельных результатов определения от среднего всегда были меньше 5%. Это позволяет утверждать, что широкий класс органических веществ окисляется с достаточной для гидрхимических анализов полнотой.

Отдельно было проведено определение органического углерода в пробе природной воды, в которой содержание неорганического углерода (17,4 мкг) во много раз больше органического углерода (1,1 мкг). Определение выполнено двумя способами: по разности между общим содер-

жанием углерода в пробе и отдельно определенным количеством неорганического углерода, а также прямым определением органического углерода после предварительного удаления неорганического углерода продувкой воздухом подкисленной пробы воды. Полученные результаты практически совпадают, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости и точности определений. Однако при наличии в воде легколетучих органических соединений последний способ может привести к заниженным данным о содержании органического углерода. Метод позволяет обнаружить 3-5 мкг С. Практически удобнее работать с пробами, содержащими от 30 до 100 мкг С. Время определения двуокиси углерода (при содержании ~50 мкг С в пробе) составляет 4-5 мин.; при больших количествах углерода соответственно больше.

Предложенную схему применяют также при определении неорганического углерода и органического вещества во взвешенных частицах природных вод. В установке предусмотрена возможность ввода взвеси непосредственно в кварцевую трубку 4. Предварительно взвешенные частицы выдслиают из определенного объема природной воды с помощью насадки из двуокиси кремния, помещенной в мембранный фильтр № 2 [19]. Двуокись кремния с осевшей на ней взвесью после высушивания под вакуумом легко отделяется от фильтра. Взвесь осторожно, прокаленным шпателем, переносят в кварцевую лодочку 5, вводят в кварцевую трубку 4 и сжигают в токе воздуха с помощью газовой горелки или дополнительной микроречи, следя за тем, чтобы самописец 12 не превышал нормы. Расчеты содержания углерода во взвеси проводятся так же, как и при определении РОВ природных вод.

Метод можно рекомендовать для серийных определений органического углерода в природных водах и взвешенных частицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Van Hall, V. Stenger. *Water and Sewage Works*, 111, 266 (1964).
2. К.-Н Szekiela. *Chemical environment in the aquatic habitat*. Amsterdam, 1967, p. 150.
3. Н. Montgomery, N. Thom. *Analyst*, 87, 1038 (1962).
4. А. Г. Бакулина, Б. А. Скопинцев. *Гидрохимические материалы*, 52, 104 (1969).
5. А. Krogh, A. Keys. *Biol. Bull*, 67, 226 (1934).
6. E. Duursma. *Netherlands journal of sea research*, 1, N 1-2, 1 (1961).
7. С. В. Люцарев. Сб. «Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований», ч. 2. М., изд. ВНИРО, 1968, стр. 35.

8. E. Battley. *J. Biol. Chem.*, 226, 237 (1957).
9. М. П. Бейсова, П. А. Крюков. *Гидрохимические материалы*, 32, 171 (1961).
10. D. Menzel, R. Vaccaro. *Limnology and Oceans.*, 9, 138 (1964).
11. P. Williams. *Limnology and Oceans.*, 14, 297 (1969).
12. Э. С. Бикбулатов, Б. А. Скопинцев, Е. М. Бикбулатова. Сб. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах». Рыбинск, изд. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, 1969, стр. 147.
13. Э. С. Бикбулатов. *Гидрохимические материалы*, 60, 18 (1974).
14. F. Armstrong, P. Williams, J. Strickland. *Nature*, 22, 481 (1966).
15. Е. М. Бикбулатова, Б. А. Скопинцев, Э. С. Бикбулатов. Сб. «Материалы к совещанию по прогнозированию содержания биогенных элементов и органического вещества в водохранилищах». Рыбинск, изд. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, 1969, стр. 140.
16. В. Г. Сойер, А. Д. Семенов. *Гидрохимические материалы*, 56, 111 (1971).
17. I. Sharp. *Marine Chemistry*, 1, 211 (1973).
18. D. Gordon, W. Sutcliffe. *Ibid.*, 231.
19. Ю. В. Ларионов, Б. А. Скопинцев. *Гидрохимические материалы*, 60, 20 (1974).

© Проблемы аналитической химии. Т.5. Методы анализа природных и сточных вод. 1977. М. Наука. С. 171-176.

Б.А. СКОПИНЦЕВ, Э.С. БИКБУЛАТОВ, Н.И. МЕЛЬНИКОВА

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПЕРСУЛЬФАТНЫМ МЕТОДОМ В ВОДАХ, БОГАТЫХ ХЛОРИДАМИ

Органическое вещество вод суши, включая окрашенные гумусовые соединения, полностью окисляется персульфатом калия. При удалении из подкисленной воды минеральной CO_2 путем продувки азотом в присутствии персульфата часть органического вещества теряется; потеря возрастает с удлинением времени продувки. В присутствии NaCl (при хлорности 19‰) органическое вещество вод суши полностью не окисляется; введение в воду сернокислого серебра (в эквивалентном, по Cl^- , количестве) обеспечивает полное окисление органики.

Неоднократно в отечественной и зарубежной литературе [10, 12] отмечалось большое (в 2-3 раза) расхождение результатов определений органического углерода в водах океанов, выполненных в нашей стране по методу сухого сжигания в сухих остатках от упаривания воды [8] и за рубежом - по методу сжигания с персульфатом [18], который принят как стандартный [20]. Некоторые из наших оппонентов объясняли такое расхождение загрязнением проб воды во время подготовки их к анализу; несостоятельность такого объяснения очевидна [12]. В табл. 1 приведены, сведенные Стариковой [13] отечественные данные по содержанию органического углерода в водах трех океанов; для Атлантического океана они дополнены новыми данными [9].

Обращает внимание близость результатов, хотя пробы воды были отобраны, подготовлены и анализированы разными лицами, работавшими на разных кораблях, в разных океанах и в разных лабораториях. Определения углерода, проводившиеся в Атлантике в нефилтрованных пробах, мало отличались от результатов анализов, выполненных в филтрованных водах других океанов. Скорее можно было ожидать, что отечественные данные несколько занижены, поскольку определение проводилось в сухих остатках выпаренной слабоподкисленной воды, что должно было приводить к потере летучей органики.

Опубликованные Гордоном и др. [16] результаты определения органического С в нефилтрованных водах Западной Атлантики практически совпадают с отечественными [9]; уже упомянутые канадские ис-

следователи применили новый метод сухого сжигания, в котором испарение воды проводилось путем лиофильной сушки.

Таблица 1. Среднее содержание органического углерода в водах, мг/л. (н.ф.) – нефилтрованная вода, (ф) - профильтрованная через стеклянный фильтр со слоем BaSO₄ вода. В скобках – число станций.

Глубина, м	Атлантический (н.ф)	Тихий (ф)	Индийский (ф)
0-200	1.85 (15)	1.79 (7)	1.73 (10)
200-2000	1.59 (15)	1.45 (7)	1.57 (10)
2000-4000	1.44 (10)	1.26 (6)	1.37 (8)

Возможно, что одной из причин пониженных результатов определения углерода персульфатным методом является предложенное авторами этого метода удаление CO₂ из подкисленной воды продувкой азотом в присутствии персульфата. Согласно нашим наблюдениям [2], при трехминутной продувке со скоростью 250 мл/мин подкисленной пробы воды с внесенным в нее персульфатом окисляется несколько процентов исходного органического вещества. При увеличении времени продувки до 20 мин среднее содержание органического углерода в исследованных нескольких пробах разбавленной дистиллятом речной воды равнялось 1.51 мг/л вместо 2.15 мг/л в тех пробах, в которых персульфат калия вносился после продувки. В другой речной воде соответственное среднее содержание органического углерода составляло 1.01 мг/л вместо 2.21 мг/л. Таким образом, намечившаяся сравнительно небольшая потеря органического углерода при пятиминутной продувке возросла до 30% при четырехкратном увеличении времени этой операции в присутствии персульфата. Это обстоятельство в свою очередь подтверждает высокие окислительные свойства персульфата. Во всех наших определениях органического углерода по персульфатному методу персульфат вносился после удаления CO₂.

Шарпом [19] был предложен новый вариант высокотемпературного метода определения органического углерода в морской воде, в котором: 1) CO₂ выдувалось азотом из 30 мл подкисленной воды; 2) 0.1 мл подготовленной воды впрыскивали в трубку для сжигания, которая нагревалась до 900°C. Параллельно проводилось определение органического С в той же подготовленной пробе воды по персульфатному стандартному методу; несмотря на то, что CO₂ выдува-

лось до внесения персульфата, среднее количество найденного углерода составляло в среднем только 78% по сравнению с найденным его содержанием по высокотемпературному методу. Это было объяснено наличием в морской воде органических соединений, устойчивых по отношению к такому сильному окислителю, как персульфат. Результаты определения органического углерода по методу Шарпа [19] в среднем на 25% меньше данных, полученных в том же районе Гордоном и др. [16]. Последние полагают, что такое различие обусловлено не свойствами органического вещества, а методическими причинами: возможно, что энергичная продувка 30 мл подкисленной воды азотом приводит к концентрированию органики в склянке на поверхности раздела вода - воздух, что не может быть устранено при отборе на анализ воды в объеме 0.1 мл.

Во время экспедиционных работ на Волге [11] на судне проводилось сравнительное определение органического углерода в свежееотобраных нефилترованных пробах воды тремя методами; путем сухого сжигания по Крыловой [6] и разработанными вариантами методов персульфатного [3] и фотохимического окисления [4]. В нашем первом варианте персульфатного метода [2] продукты окисления, вытесняемые из аппаратуры воздухом, очищенным от органических примесей и CO_2 , сперва проходили через нагретую до высокой температуры кварцевую трубку с катализатором для дожига летучих продуктов неполного окисления органических веществ. Проведенные на разных водах параллельные определения органического углерода по данному варианту и без дожига возможных летучих органических соединений показали, что персульфат полностью окисляет органическое вещество исследованных пресных вод до CO_2 (см. табл. 2). Поэтому в дальнейших работах такой дожиг продуктов окисления был исключен.

Ввиду относительно высокого содержания органического вещества в воде Волги и ее притоков проводилось определение: 1) суммы минерального и органического углерода и 2) отдельно минерального углерода. По разности находили содержание органического углерода. Как показали результаты анализа 25 проб исследованных вод, содержание органического углерода, определенного персульфатным методом, составляло от 92 до 110 и в среднем 100.4% от его количества определенного фотохимическим методом.

Таблица 2. Результаты определения органического углерода в природных водах различными вариантами персульфатного метода, мг С/л

Исследуемая вода	Вариант метода	
	с дожигом	без дожига
Водохранилища:		
Шекснинское	10.5	10.3
Рыбинское	15.8	15.4
Иваньковское	14.4	14.6
Реки:		
Орша	95.8	97.9
Шуморовка	14.5	13.9
Волга	11.7	12.2
Ельня	21.4	21.8
Другие водные источники:		
Аквариум №1	4.5	4.6
Аквариум №2	30.6	30.4
Торфяная вытяжка	41.5	41.6
Снег	2.2	2.0

Оба эти метода оказались пригодными для экспедиционных исследований и давали практически одинаковые величины. Результаты определения методом сухого сжигания в выпаренных пробах воды колебались (82-101%) и по сравнению со средним содержанием органического углерода, определенного двумя вышеназванными методами мокрого сжигания, естественно, составляли меньшую величину, а именно 97%. Таким образом, согласно этим данным, полученным на пресных водах со значительным содержанием окрашенных гумусовых веществ болотного происхождения (цветность от 25 до 62°), персульфатный метод обеспечивает практически полное окисление стойкого природного органического вещества.

Было необходимо проверить влияние Cl^- . Для этого было проведено многократное (в разные сезоны) определение органического углерода в ряде природных вод Ярославской области с добавкой в них хлорида натрия (соль предварительно длительно нагревалась при 600°C) и без ее добавки. Концентрация Cl^- в этих водах равнялась около 19 г/л. Вероятность окисления Cl^- персульфатом очевидна, что и предусмотрено авторами этого метода [20], рекомендовавшими пропускать газообразные продукты окисления через поглотитель, содержащий подкисленный раствор KI.

Техника нашего исследования заключалась в следующем. В качестве реакционного сосуда применялась пробирка из молибденового стекла объемом около 35-40 мл с шлифованной пробкой [1]. В пробке имеется две трубки, одна из них доходит до дна и служит для ввода газа-носителя, другая - для вывода смеси газов и подачи их в последующую аппаратуру. На обе трубки надеты короткие куски вакуумной резины с винтовыми зажимами. Исследуемую воду (а) натуральную и (б) с добавкой NaCl в объеме 5 мл вносили в такие пробирки, добавляли 1-2 капли концентрированной фосфорной кислоты и продували для удаления CO_2 в течение 10 мин азотом, очищенным от органических примесей. После этого на стенку сосуда, поставленного в наклонном положении (при постоянном токе азота), осторожно насыпали прокаленной ложечкой около 0.5 г перекристаллизованного персульфата калия. Сосуд в таком же положении немедленно стягивали стальными пружинками и реактив смешивали с исследуемой водой. Подготовленные таким образом несколько сосудов погружали в кипящую водяную баню до уровня воды, находящейся в сосуде; для охлаждения шлифов немедленно включался вентилятор. При этом необходимо следить за тем, чтобы не охлаждалась и сама водяная баня, 15-минутное нагревание обеспечивает полное окисление органики до CO_2 . По истечении этого времени сосуды охлаждали струей холодной воды и для последующего определения CO_2 их поочередно подключали к соответствующей системе, обеспечивающей очистку CO_2 от примесей и ее измерение.

При наличии в исследуемой воде хлоридов во время окисления воздушное пространство над слоем жидкости имело желтоватый оттенок от образовавшегося газообразного хлора. Его присутствие было обнаружено в контрольных определениях по специфическому запаху. Газообразные продукты окисления органического вещества вытеснялись из реакционного сосуда током воздуха, очищенного от CO_2 ; для освобождения от хлора и окислов серы, далее они поступали в два поглотителя, содержащие подкисленный раствор гипофосфита бария и иодида калия [7], затем для контроля - в поглотитель с насыщенным раствором сернистого серебра в концентрированной серной кислоте и, наконец, в два поглотителя с 0,02н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таким образом, при введении значительного количества хлоридов в пресную воду определяемое содержание органического углерода снижается. По-видимому, это обусловлено частичной затратой персуль-

фата на окисление хлоридов; относительное снижение тем больше, чем меньше исходное содержание органического углерода. Если бы

Таблица 3. Результаты определения органического углерода в разбавленных дистиллированной водой пресных водах персульфатным методом в присутствии большого количества хлоридов, мг С/л. В скобках - %.

Пункт взятия проб воды	Без добавки NaCl		С добавкой NaCl	
	Крайние	Средние	Крайние	Средние
р. Сунога	1.86-2.61	2.15	0.72-1.23	0.95(44)
р. Шуморовка	2.12-2.32	2.21	1.20-1.48	
ст. Коприно. Рыбинское в-ще	2.94-3.16	3.02	2.55-2.66	1.36(60)
г.Конаково. Иваньковское в-ще	3.94-4.03	3.98	2.98-3.15	3.05(82)
оз. Неро	3.94-4.03	3.98	3.10	3.10(76)

количество внесенного персульфата составляло 0.1-0.2г, то «нехватка» углерода в анализируемых пробах была бы выше. Согласно расчету, на полное окисление хлоридов, находящихся в 5 мл морской воды (при ее хлорности около 19%), требуется 0,4 г персульфата калия (расход персульфата на окисление углерода в 5 мл морской воды ≈0,4 мг). Становится очевидным, что и при персульфатном методе определения органического углерода в водах с большим содержанием хлоридов необходимо устранять их влияние. По-видимому, этого можно было бы достичь путем увеличения дозы вводимого персульфата калия; однако такой прием увеличивает поправку на загрязнение. Более рационален тот путь, по которому пошли в свое время Крог и Кейс [17] при сернохромовом методе определения органического углерода в морских водах: предварительное выделение из воды Cl^- путем внесения в воду очищенного сульфата таллия. Дацко [5] для этого применил сернокислосеребро; окисление органического вещества проводилось без отделения образующегося осадка. При определении бихроматной окисляемости в соленых водах рекомендовалось вводить в испытываемую воду сернокислую соль окиси ртути [15]; образующееся при этом комплексное соединение очень мало диссоциировано.

Модификация этого метода была использована Юрковским [14] для определения бихроматной окисляемости в водах Балтийского моря. Предпринятая нами попытка применить этот метод для устранения ве-

ростного влияния хлоридов на определение органического углерода персульфатным методом была неуспешной, так как не удалось полностью очистить серноокислую ртуть от имевшейся примеси органического вещества.

В то же время серноокисное серебро (как и NaCl) целиком очищалось от этой примеси путем семичасового выдерживания в муфтеле при 600°C. Проведенные контрольные определения органического углерода на бидистиллированной воде вышеописанным вариантом персульфатного метода без внесения этих двух реактивов и в их присутствии дали практически одинаковые величины.

Испытание эффективности использования серноокислого серебра для устранения влияния хлоридов проводилось на водопроводной воде, содержащей около 2 мгС/л. Результаты этих опытов приведены в табл.4. Эти исследования в свою очередь подтвердили действительность влияния хлоридов на точность определения органического углерода в морской воде персульфатным методом.

Таблица 4. Влияние добавки Ag_2SO_4 на результаты определения органического углерода персульфатным методом в водопроводной воде, содержащей хлориды, мгС/л

Водопроводная вода		
Исходная	+ NaCl	+NaCl и Ag_2SO_4
1.6-1.8-1.9	1.2-0.5-0.9	1.6-1.2-1.7

Нам представляется, что результаты проведенного исследования могут послужить основой для разработки такого варианта персульфатного метода Мензеля-Ваккаро, который сохранил бы многие преимущества данного метода, среди которых особо следует отметить устранение необходимости специального консервирования проб воды, сравнительную простоту подготовки к анализу, высокую производительность и достаточную точность.

В новом варианте следует исключить влияние хлоридов путем превращения их в труднорастворимые соединения ($AgCl$ или $TiCl_3$) или в комплексные соединения хлоридов с серноокислой окисью ртути. Понятно, что все эти реагенты не должны содержать примеси органического вещества.

Литература

1. Бикбулатов Э.С. 1974. Простой способ окисления органического

- вещества природных вод для определения углерода. Гидрохимические материалы, т. 60.
2. Бикбулатов Э.С., Скопинцев Б.А. 1972. О возможности применения видоизмененного метода Мензеля-Вакарро к определению органического углерода в пресных водах, Информ. Бюл. Ин-та биол. Внутр. Вод АН СССР, 14.
 3. Бикбулатов Э.С., Скопинцев Б.А., Бикбулатова Е.М. 1969. Определение органического углерода в пресных водах персульфатным методом. Материалы совещ. по прогнозированию органического вещества и биогенных элементов в водохранилищах. Изд. Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, Рыбинск.
 4. Бикбулатова Е. М., Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. 1969. Определение валового органического углерода в пресных водах фотохимическим методом. Там же.
 5. Дацко В. Г. Органическое вещество в воде некоторых морей. Докл. АН СССР, 24, № 3.
 6. Крылова Л.П. 1957. Определенис углерода органического вещества природных вод. Гидрохимические материалы, 26.
 7. Люцарев С.В. 1969. Автоматизированный прибор для определении углерода органических веществ в природных водах. Гидрохимические материалы, 49.
 8. Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1961. Применение метода сухого сжжения, предложенного Л. П. Крыловой, к определению органического углерода в морских водах. Гидрохимические материалы, 32.
 9. Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Вершинина О. А. 1966. Органический углерод в водах приэкваториальной и южной части Атлантического океана, Океанология, 6, вып. 2.
 10. Скопинцев Б. А. 1971. Современные достижения в изучении органического вещества вод океанов. Океанология, 11, вып. 6.
 11. Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Бикбулатова Е. М., Кудрявцева Н. А., Мельникова Н. И. 1972. Органическое вещество в воде Волги и ее водохранилищ в июне 1966 г. и июле 1969 г. Тр. Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, №23 (26).
 12. Скопинцев Б. А. 1975. Потребление кислорода в глубинных водах океанов. Океанология, XV, вып. 5.
 13. Химия Тихого океана. 1966, гл. X. Раствореннос органическое вещество (Н. Д. Старикова). «Наука», М.
 14. Юрковский А. К. 1973. О бихроматном методе определения ХПК в солоноватых водах. Гидрохимические материалы, 57.

15. Cripps J. and Jenkins D. 1964. A COD method suitable for the analysis of highly saline waters. *J. Water Pollution Control Federat.*, 36, No. 10.
16. Gordon D., Sutcliffe V. 1973. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in Sea water. *Marine Chem.*, 1, No. 3.
17. Krogh A. and Keys A. 1934. Methods for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in Sea water. *Biol. Bull.*, 67, No. 1.
18. Menzel D. W., Vaccaro R. 1964. The measurement of dissolved organic and particulate Carbon in Sea water. *Limnol. and Oceanogr.*, 9, No. 1.
19. Sharp J. 1973. Total organic Carbon in Sea water - comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Marine Chem.*, 1, No. 3.
20. Strickland J. and Parsons T. 1968. A practical handbook of Sea water analysis. Ottawa. Fish. Res. Board Canada.

В.А. СКОПИТСЕВ, Е. С. БИКБУЛАТОВ, Н.И. МЕЛНИКОВА
ON THE DETERMINATION OF ORGANIC CARBON BY THE PERSULPHATE METHOD IN CHLORIDE-RICH WATER

Summary

Organic matter in the land water, including coloured humic compounds, is completely oxidized by potassium persulphate. In the removal of CO₂ from acidified water by means of nitrogen blow in the presence of persulphate, part of organic matter is lost; the loss increases with increasing of the blow time. In the presence of NaCl (at chlorinity ≈19‰) organic matter in the land water is not oxidized completely; silver sulphate introduction (in equivalent, by Cl⁻, quantity) results in a complete oxidation of organic matter.

© Океанология. 1976. Т.16. Вып.6. С.1109-1114.

Э.С.БИКБУЛАТОВ
О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В ПРИРОДНЫХ
ВОДАХ

Известно, что операция разложения органического вещества (ОВ) при определении общего содержания фосфора в природных водах является наиболее длительной стадией анализа. До недавнего времени основным был метод разрушения ОВ серной кислотой в колбах Кьельдаля [1] или в автоклаве [2]. В 1966 г. Ф. Армстронг с сотрудниками [3] и К. Грасскоф [4] предложили использовать для этой цели ультрафиолетовое излучение. Последний метод быстро вошел в практику анализа природных вод как при определении суммы ортофосфатов и органического фосфора без учета неорганических полифосфатов [5], так и при определении содержания общего фосфора (ортофосфаты плюс неорганические полифосфаты плюс органический фосфор [6-8]). В этом случае окисление проводится в невопаренных пробах воды и проходит значительно быстрее, чем при использовании методов сожжения серной кислотой. Несмотря на большие достоинства, фотохимический метод разложения ОВ в ряде случаев не может удовлетворить гидрохимиков из-за специфичности применяемой аппаратуры и невозможности его использования в полевых условиях.

Для разрушения ОВ при определении в природных водах органического углерода успешно применяется один из самых сильных окислителей - персульфат калия. Возможность его использования при анализе морских вод для определения содержания в них общего фосфора была установлена еще в 1965 г. [9]. Другая группа исследователей применила персульфат калия при анализе пресных вод и пришла к аналогичному выводу [10]. К сожалению, этот простой и изящный метод не привлек сразу должного внимания. Только в 1971 г. А. Хенриксен сообщил, что при проведении сравнительного изучения методов определения общего фосфора, применяемых в лабораториях Скандинавских стран, для окисления ОВ сточных вод был использован и персульфат калия [11]. Нами проведено прямое сравнение одного из вариантов фотохимического метода с персульфатным. В последний метод внесены некоторые изменения, облегчающие технику проведения анализов. Кроме того, было обращено внимание на ряд факторов, оказывающих влияние на чувствительность и точность определения ортофосфатов после проведенного окисления.

Методы окисления органических веществ.

Фотохимический метод. В несколько кварцевых конических колбочек с притертыми пробками объемом около 100 мл вносят по 25 мл испытуемого раствора или пробы воды, подкисляют 2 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и выдерживают в термостате 45 мин при 95°C. Пробы охла-

ждают и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака по 4-динитрофенолу. Затем содержимое колбочек снова подкисляют 0,2 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и ставят на облучение под ртутно кварцевую лампу ПРК-2 на 1ч. Колбочки располагают на расстоянии примерно 10 см от лампы.

Персульфатный метод. В несколько кварцевых пробирок объемом около 40 мл мерной ложечкой вносят по $0,6 \pm 0,1$ г персульфата калия. Наливают по 25 мл исследуемого раствора или пробы воды и подкисляют 0,5 мл разбавленной серной кислоты. Пробирки помещают в интенсивно кипящую водяную баню и выдерживают 1ч.

Обработка проб после окисления (определение ортофосфатов)

Пробы охлаждают, переносят в мерные колбы на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. В каждую колбу с пробой после фотохимического окисления прибавляют 0,3 мл разбавленного раствора (1:1) серной кислоты и 1,5 мл кислого раствора молибдата аммония. Последний готовят смешением разбавленного раствора (1:1) серной кислоты с 10%-ным раствором гептамолибдата аммония в отношении 2:1. В мерные колбы, содержащие пробы после персульфатного окисления, добавляют только по 1,5 мл кислого раствора молибдата. После перемешивания в каждую колбу вносят по 3-4 капли смешанного раствора двухлористого олова с гидразинсульфатом, энергично перемешивают и оставляют на 15-20 мин при комнатной температуре. Измеряют оптическую плотность образовавшейся «молибденовой сини» на фотозлектроколориметре ФЭК-М с красным светофильтром в 5-сантиметровых кюветках. Содержание фосфора в пробах рассчитывают по калибровочным кривым, построенным для каждого метода окисления по стандартным растворам однозамещенного фосфата калия, обработанным аналогично исследуемым образцам.

Результаты и их обсуждение

Для сравнения с предлагаемым методом нами выбран один из вариантов фотохимического метода. Прямым сравнением с методами сожжения ОВ серной кислотой в колбах Кьельдаля и в автоклаве было показано, что этот вариант обеспечивает полный выход органического фосфора [8]. Как было уже отмечено, нам известны только две работы по применению персульфата калия для окисления органического вещества природных вод. Д. Мензел и Н. Корвин использовали для окисления ОВ в 50 мл морской воды 8 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора персульфата калия. Реакцию проводили в 125-миллилитровых колбах, помещая их в автоклав на 30 мин или выдерживая 1ч на кипящей водяной бане [9]. М. Джэйлс и др. [10] провели подробное исследование влияния времени ки-

печения и количества взятого персульфата на определение фосфора. Они нашли оптимальные условия и показали, что для испытанных ими веществ кипячение в колбах Эрленмейера в течение 30 мин проб воды объемом 50 мл с 0,4 г персульфата дает хорошие результаты.

Проведение окисления ОВ в пробирках представляется нам более удобным, так как одновременно можно окислять большее число проб чем при использовании колб, что важно при массовых анализах. Персульфат калия квалификации ч.д.а. практически не загрязнен соединениями фосфора, поэтому нет необходимости брать точные навески, тем более ежедневно готовить неустойчивые растворы. Лучше для этой цели иметь специальную мерную ложечку.

Предварительные опыты показали, что необходимо увеличить время кипячения проб с персульфатом на водяной бане, так как получаса, рекомендованного М. Джэйлсом и др. [10], оказалось недостаточно для полного разрушения взятого количества персульфата, что в последующем сказывалось на колориметрическом определении фосфатов по образованию молибденовой сини. Но такое увеличение времени окисления практически не влияет на длительность одного определения, поскольку одновременно окисляется большое количество проб.

Выбор восстановителя. При колориметрическом микроопределении фосфора в природных водах используют обычно реакцию образования фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая при последующем восстановлении в соответствующих условиях дает окрашенное в интенсивный синий цвет соединение. Чувствительность и точность определения, а также удобство работы во многом зависят от используемого восстановителя [12]. Джэйлс и др. [10] восстановление проводили двухлористым оловом в среде 0,34н. серной кислоты и измеряли оптическую плотность молибденовой сини при длине волны 650 нм. Д. Мензел и Н. Корвин [9] применили метод Д. Морфи и Д. Райли [13], основанный на образовании фосфорно-молибденово-сурьмяной кислоты, восстановлении ее аскорбиновой кислотой и измерении оптической плотности при 880 нм. Последний метод из-за незначительных солевых и температурных поправок получил распространение при определении фосфора в морских водах. Необходимость использования спектрофотометров и ежедневного обновления рабочих растворов аскорбиновой кислоты несколько снижают достоинства этого метода.

Наибольшую чувствительность определения фосфора обеспечивает восстановление фосфорно-молибденовой кислоты двухлористым оловом [12, 14]. Но из-за неустойчивости его растворов, а также неустойчивости окраски молибденовой сини, получающейся при использовании этого

реактива, что вынуждает проводить измерения через строго определенные промежутки времени, двуххлористое олово считается одним из самых неудобных в работе восстановителей.

В 1971 г. М. Л. Цап и др. [15] для определения фосфора в почвах предложили использовать смесь солянокислого раствора двуххлористого олова и сульфата гидразина, что позволило устранить один из главных недостатков двуххлористого олова как восстановителя. Они работали только со свежеприготовленными растворами и установили, что образующаяся окраска молибденовой сини сохраняется в течение суток. В своих опытах мы не смогли добиться такой продолжительной устойчивости окраски, возможно, из-за некоторого изменения рецепта приготовления восстановителя. Последнее было вызвано стремлением приблизить концентрацию и количество используемого раствора двуххлористого олова к обычно применяемому при определении фосфора в природных водах. После 3-4 ч интенсивность окраски молибденовой сини начинала снижаться. Но выяснилось другое очень существенное свойство такой смеси: оказалось, что серноокислый гидразин стабилизирует растворы двуххлористого олова. Такая смесь (пропись будет приведена ниже) сохраняет восстановительные свойства по крайней мере в течение двух месяцев после приготовления при условии хранения ее в холодильнике. Хотя при этом устойчивость получаемой окраски молибденовой сини снижается до 40 мин, она все же позволяет проводить сразу серию измерений. Восстановитель был приготовлен смешиванием равных количеств двух растворов: 4%-ного раствора гидразинсульфата и раствора двуххлористого олова полученного растворением 1г металлического олова в виде стружки в 10мл концентрированной соляной кислоты с последующим разбавлением дистиллированной водой до 100мл.

Калибровочная кривая. Полученные на стандартных растворах однозамещенного фосфата калия, подвергнутых всем операциям обработки аналогично исследуемым образцам природных вод, калибровочные кривые приведены на рис. 1 (кривые 1 и 2). Как видно, они не совпадают. Относительная разность между ними составляет около 27% на всем интервале приведенных концентраций. Какими же причинами это вызвано? Для выяснения этого вопроса была построена другая калибровочная кривая (кривая 3, рис.1). Она строилась на растворах фосфатов без введения персульфата калия и нагревания на водяной бане, но с сохранением количества всех остальных реактивов, необходимых при определении ортофосфатов после персульфатного разложения органического вещества.

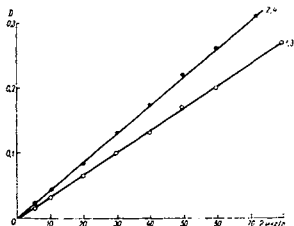


Рис. 1. Калибровочные кривые для определения общего фосфора по стандартным растворам однозамещенного фосфата калия. 1 - растворы обработаны персульфатом калия аналогично исследуемым образцам; 2 - растворы подвергнуты всем операциям использованного варианта фотохимического окисления; 3 - растворы не подвергнуты никакой предварительной обработке; 4 - в растворы введены все реактивы, необходимые для фотохимического окисления и последующего определения фосфора.

Полученная кривая полностью совпала с кривой 1. Это позволяет говорить о том, что обработка стандартных растворов персульфатом калия практически не влияет на последующее определение фосфора. Поэтому при использовании этого метода нет необходимости подвергать стандартные растворы окислению персульфатом. Отсюда же следует, что причина отмеченного различия между двумя калибровочными кривыми заключается в использованном варианте фотохимического метода.

Чтобы точно установить причину повышенной оптической плотности растворов молибденовой сини, получающихся при использовании последнего метода, нами была построена еще одна калибровочная кривая (кривая 4, рис. 1). При построении этой кривой в стандартные растворы фосфатов вводили все реактивы, использовавшиеся при основном определении фотохимическим методом. Термостатирование и ультрафиолетовое облучение не проводили. Полученная кривая совпадала с кривой 2 рис. 1. Это свидетельствует о том, что отмеченное расхождение кривых 1 и 2 вызвано влиянием на интенсивность окраски молибденовой сини дополнительных, по сравнению с персульфатным методом, реактивов. Такими реактивами в использованном нами варианте фотохимического метода являются большие количества серной кислоты, аммиак и индикатор, т. е. в растворе содержатся сульфат аммония и инди-

катор. Эти реактивы в тех же самых количествах рекомендуют применять и при определении общего фосфора в природных водах сожжением ОВ серной кислотой в колбах Кьельдала и антоклаве [16-18]. Поэтому и в этих случаях может ожидать подобный гиперхромный эффект. О том, что отмеченное явление связано только с усилением окраски молибденовой сини, а не со сдвигом максимума ее кривой поглощения (последнее может дать подобный эффект при работе на фотоэлектроколориметре с полосой пропускания светофильтра, не захватывающей весь спектр определяемого соединения), свидетельствуют и приведенные на рис. 2 спектральные кривые.

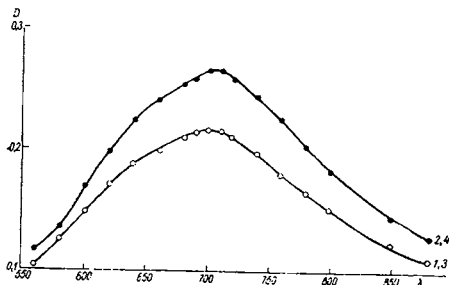


Рис. 2. Спектры поглощения «молибденовой сини» при различных способах обработки стандартных растворов фосфатов. 1, 2, 3, 4-спектральные кривые при концентрации фосфора 50 мкгР/л; обработка растворов проводилась таким же образом, как при построении калибровочных кривых соответственно 1, 2, 3, 4 (см. рис. 1).

Они получены для одной и той же концентрации фосфатов (50 мкгР/л) и соответствуют рассмотренным выше четырем способам построения калибровочных кривых. Как видно, максимумы всех спектральных кривых находятся на длине волны 700 нм.

Таким образом, при использовании фотохимического метода построение калибровочной кривой можно проводить без термостатирования и ультрафиолетового облучения стандартных растворов фосфатов, но обязательно добавлять в них все реактивы, вводимые в пробы природных вод как для окисления ОВ, так и для непосредственного определения ортофосфатов в уже окисленных образцах.

Такой прием, очевидно, можно применять не во всех методах определения общего фосфора, так как при обработке проб в жестких условиях, что обычно имеет место при разрушении ОВ природных вод, возможны потери или изменения форм некоторых компонентов. Это может сказаться на оптических свойствах исследуемых растворов и, в конечном счете, на результатах определения фосфора. Так, Д. Стрикленд и Д. Парсонс [5], проводя кипячение стандартных растворов фосфатов с хлорной кислотой, как и при определении общего фосфора в морской воде, обнаружили, что часть фосфора (до 15%) не учитывается. Такие потери они объясняют возможной частичной полимеризацией ортофосфатов до полифосфатов при такой обработке, которые не реагируют с молибдатом и поэтому не обнаруживаются. Б. А. Скопинцев и др. [16] отмечают потерю ионов хлора из проб морской воды при выдерживании их в автоклаве с серной кислотой при определении общего фосфора. Подобные изменения, по-видимому, могут происходить и в некоторых других компонентах. Поэтому построению калибровочной кривой должно уделяться серьезное внимание, особенно при разработке новых методов или усовершенствовании уже существующих, что не всегда имело место [17, 18]. Сравнение результатов определения. Описанными выше методами проведено окисление ОВ в нескольких образцах природных вод и растворах органических фосфорсодержащих соединений определенного состава. В них определено содержание фосфора колориметрическим методом по интенсивности образовавшейся молибденовой сини после восстановления фосфорно-молибденовой гетерополиоксидной кислотой раствором двуххлористого олова, стабилизированного гидразинсульфатом. Для расчета были использованы соответствующие калибровочные кривые: при фотохимическом методе - кривая 2. при персульфатном - кривая 1 (см. рис. 1). Полученные результаты (см. таблицу) показывают, что оба метода приводят к близким результатам при анализе исследованных природных вод.

Однако использованный вариант фотохимического метода не всегда обеспечивает полное окисление некоторых органических веществ. Возможно, при проведении окисления с помощью ультрафиолетового излучения в более жестких условиях (при увеличении мощности источника излучения или увеличении времени окисления при той же мощности ртутно-кварцевой лампы) удастся достичь полноты окисления всех органических соединений.

Таблица. Результаты определения общего фосфора путем разложения ОВ персульфатным и фотохимическим методами.

Источник пробы	Р мкг/л	
	фотохимический	персульфатный
Природная вода:		
оз. Плещеево	210	203
лесное болото	58	59
р. Сунога	42	48
Водопроводная вода	136	132
Органические соединения:		
аденозинтрифосфат ¹	55	61
дифосфопиридиннуклеотид ²	21	39

¹Взят раствор аденозинтрифосфата с концентрацией 62,0 мкг/л.

²Взят раствор дифосфопиридиннуклеотида с концентрацией 41,2 мкг/л.

В таблице приведены средние результаты трех параллельных определений. Ни в одном случае отклонения от средних не превышали 5%. Экстинкция холостого опыта (поправка на загрязнение реактивов фосфором) низка и стабильна, составляя 0.008-0.010 единиц шкалы фотоэлектроколориметра.

Опыт работы показал простоту и несомненные преимущества персульфатного метода окисления ОВ перед фотохимическим методом.

Выводы

1. Прямое сравнение методов окисления органического вещества персульфатом калия и путем ультрафиолетового облучения для последующего определения общего фосфора показало, что для вод с различным содержанием органического вещества оба метода приводят к одинаковым результатам. Примененный вариант фотохимического метода не позволяет полностью окислять аденозинтрифосфат и дифосфопиридиннуклеотид: для дифосфопиридиннуклеотида выход фосфора составляет немногим более 50%.

2. Метод разложения органического вещества персульфатом калия прост, удобен и доступен для любой аналитической лаборатории. Он может быть рекомендован для повседневных анализов как в стационарных, так и в полевых условиях.

Институт биологии внутренних вод АН СССР. Борок, Ярославской области. Поступило 13/X 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дацко В. Г., Семенов А. Д. Ускоренное определение общего содержания фосфора. - В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 112-114.
2. Harvey H. W. The estimation of phosphate and total phosphorus in sea water. *J. Marine Biol. Ass.*, v. 27, pp. 337-359, 1948.
3. Armstrong F. A. J., Williams P. M. and Strickland J. D. H. Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation: analytical and other applications. *Nature*, v. 211, N 5048, 1966, pp. 481-484.
4. Grasshoff K. Über eine Methode zur automatischen Bestimmung von Gesamtphosphat in Meerwasser durch Aufschluss mit ultravioleten Licht. *Analit. Chemie*, Bd. 220. N 2, 1966.
5. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of sea water analysis. Ottawa, 1968.
6. Armstrong F. A. J., Tibbits S. Photochemical combustion of organic matter in sea water for nitrogen, phosphorus and carbon determination. *J. Marine Biol. Ass.*, v. 48, N1, pp. 143-152, 1968.
7. Сойер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимическая деструкция органических веществ при определении фосфора в поверхностных пресных водах. *Гидрохимические материалы*, т. 50, 1969, с. 102-107.
8. Петухова Л. А. Об использовании ультрафиолетового облучения при определении общего фосфора в поверхностных водах. *Информ. бюллетень ИБВВ АН СССР*, № 16, 1972, с. 71-73.
9. Menzel D. W., Corwin D. The measurement of total phosphorus in sea based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation. *Limnol. and Ocean.*, v. 10, N 2 pp. 280-282, 1965.
10. Gales M. E., Julian E. C, Kroner R. C. Method for quantitative determination of total phosphorus in water. *J. Amer. Water Works Ass.*, v. 58, N 10, 1363-1368, 1966.
11. Henriksen A. Intercalibration of methods for chemical analysis of water. 2. Results from intercalibration of methods for determining orthophosphate and total phosphorus. *Vatten*, v. 27, N 1, 1971. Цит. по РЖ Химия, реферат № 19Г138, 1971.
12. Никулина Г. Н. Обзор методов колориметрического определения фосфора по образованию «молибденовой сини». М. - Л., «Наука», 1965.

13. Murphy J., Riley J. D. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. acta*, v. 27, N 1, pp. 31-36, 1962.
14. Айвазова Л. Е., Орадовский С. Г. К методике определения фосфатов в морской воде. «Труды молодых ученых ВНИРО», вып. 3, 1970.
15. Цап М. Л. и др. Применение двух автономно действующих восстановителей при спектрофотометрическом определении фосфора. *Агрохимия*, № 6, 1971, с. 127-138.
16. Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Тимофеева С. Н. Опыт применения автоклава для минерализации органических веществ природных вод. *Гидрохимические материалы*, т. 35, 1963, с. 183-199.
17. Алекин О. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1941.
18. Драчев С. М. и др. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953. 280 с.

© Гидрохимические материалы. 1974. Т. 60. С. 167-173.

Э. С. Бикбулатов, Е. М. Бикбулатова, Е. Р. Григорьева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА ВО ВЗВЕШЕННОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Минеральные соединения фосфора, входящие в состав взвеси, такие как фосфаты кальция, железа и неорганические полифосфаты, легко подвергаются переводу в раствор действием на них сильных кислот, причем образуется единственная форма, удобная для аналитических определений - ортофосфат. Поэтому основной задачей при определении общего фосфора во взвеси считается достижение полноты разрушения органических фосфорсодержащих соединений до минеральных форм. Эта задача в практике гидрохимических исследований решена двумя принципиально различными путями.

По первому методу выделенная взвесь при высокой температуре сплавляется со щелочными агентами, обычно с содой [4]. Из полученного сплава ортофосфаты после некоторого числа операций переводят в раствор и приводят к условиям, при которых обычно определяются ортофосфаты. Этот путь длителен и весьма трудоемок.

Второй путь - разрушение органических веществ при повышенной температуре сильными кислотами, такими как серная и хлорная. Полное окисление серной кислотой [2] достигается лишь через несколько часов, что существенно ограничивает применимость метода для серийных анализов. Окисление хлорной кислотой проходит при более мягких условиях, но метод все же обладает существенными недостатками. Даже при работе с соединениями известного состава получаемые результаты ниже на 5-15%. Это объясняют образованием неконтролируемого количества неорганических полифосфатов в условиях окисления [5]. Последние не реагируют с молибдатом, поэтому в последующем не учитываются. Ниже мы излагаем методику разрушения органического вещества взвесей природных вод для определения общего фосфора, свободную от перечисленных недостатков.

Выделение взвеси производили из определенного объема пробы природной воды на мембранный фильтр № 2 с накладкой из двуокиси кремния по известной методике [3]. Размер пор фильтра 0.5 мкм. После высушивания в эксикаторе над серной кислотой накладку с абсорбированной на ней взвесью отделяли от тела фильтра и переносили в кварцевую пробирку объемом около 50 мл. Туда же вносили 0.5 мл разбавленной (1:1) серной кислоты, смачивали ею все частички взвеси и пробирку нагревали на кипящей водяной бане в течение 1-2 мин. При этом органическое вещество взвеси практически полностью переходит в раствор. Затем в про-

бирку вносили 0.5 г кристаллического персульфата калия и приливали приблизительно 20-25 мл дистиллированной воды. Приготовленную таким образом серию проб помещали в кипящую водяную баню на 1 ч. Бывший первоначально окрашенным раствор обесцвечивается за первые 10 мин, что косвенно свидетельствует о полностью прошедшем окислении органического вещества взвесей. Выдерживание проб на водяной бане сверх этого времени (до 1 ч) необходимо главным образом для полного разрушения избытка персульфата калия, который будет мешать дальнейшему проведению анализа.

Содержимое пробирки после окисления и предварительного охлаждения переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Затем кислотность среды приводили к 0.28 н. по серной кислоте прибавлением 1.0 мл разбавленного (1:1) раствора H_2SO_4 . Приливали 0.5 мл 10%-го раствора молибдата аммония. После перемешивания и выдерживания в течение 2-3 мин в мерную колбу добавляли 4-5 капель раствора двуххлористого олова, стабилизированного сульфатом гидразина. Через 15 мин измеряли интенсивность образовавшейся «молибденовой сини» на фотозлектроколориметре ФЭК-М в 5-сантиметровых кюветах, используя красный светофильтр. Содержание фосфора в пробе находили по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам фосфата без обработки их персульфатом калия. В более ранней работе [1] было показано, что сульфат калия, образующийся после разложения персульфата, не влияет на интенсивность окраски «молибденовой сини», поэтому использование такой калибровочной кривой вполне корректно. Параллельно в таких же образцах выделенной взвеси определяли общий фосфор после сжигания органического вещества серной кислотой по известному методу [2]. Полученные результаты (см. таблицу) достаточно хорошо согласуются между собой, что позволяет говорить о полноте выделения всех форм фосфора в условиях окисления персульфатом калия в раствор и переводе их в ортофосфат. Наблюдаемый в целом несколько повышенный выход фосфора при персульфатном методе может быть объяснен меньшими потерями фосфора при аналитических процедурах, чем при работе с серной кислотой. Для всех исследованных проб взвеси время полного окисления серной кислотой составило от 6 до 12 ч, в то время как по персульфатному методу всего 1 ч. Если есть возможность определять содержание общего фосфора во взвеси сразу после отбора проб, методика может быть несколько упрощена. Выделение взвеси можно производить прямо на мембранный фильтр

Таблица. Среднее из трех определений общего содержания фосфора во взвешенном веществе природных вод, мкг Р в пробе

Место и время отбора проб	Метод определения		Выход, %
	с H_2SO_4	с $K_2S_2O_8$	
Угличская ГЭС. 26.05.1973	32.0	38.0	119
То же 13.06.1973	22.7	22.5	99
То же 27.07.1973	21.4	21.5	100
р. Волга выше Калинина	12.0	14.0	116
р. Тверца	26.0	29.0	111
Иваньковское водохранилище:			
У с. Городня	26.3	28.0	106
Верхний бьеф	12.8	13.3	104
Суспензия синезеленых водорослей	180	200	111

(без нанесения на него двуокиси кремния) с размером по 0.5 мкм. Собранную взвесь вместе с еще влажным фильтром перенести в кварцевую пробирку и смочить 0.5 мл разбавленной (1 : 1) серной кислоты. Дальнейший ход анализа полностью повторяет таковой предыдущего варианта. Тело самого фильтра практически остается незатронутым, несмотря на то, что оно достаточно долго находится в контакте с сильным окислителем. Сравнение обоих вариантов методики на одних и тех же образцах показало, что они приводят к одинаковым результатам.

Таким образом, разработанный метод окисления органического вещества взвеси в комбинации с использованным нами методом определения ортофосфатов может быть рекомендован для определения общего содержания фосфора во взвешенном веществе природных вод при серийных гидрохимических анализах. По-видимому, он может быть полезен и при анализе донных отложений и почв.

Литература

1. Бикбулатов Э.С. О методе определения общего содержания фосфора в природных водах. - Гидрохим. матер., 1974, т. 60, с. 167-173.
2. Бруевич С. В., Костромина А.А. Определение органического и минерального фосфора в природных водах. - Ж. прикладной химии, 1938, т. 11, вып. 4, с. 20-23.

3. Ларионов Ю.В., Скопинцев Б.А. Полное выделение органических взвесей из природных вод. - Информ. бюл. «Биол. внутр. Вод», 1973, № 19, с. 67-69.
4. Sammers L.E., Harris R.E., Williams J.D.H., Armstrong D.E., Syers J.K. Determination of total organic phosphorus in lake sediments. *Limnol. and Ocean.*, 1970, vol. 15, N 2, p. 301-304.
5. Strickland J.D.H., Parsons T.K. A practical handbook of sea water analysis. Ottawa, 1968. 311 p.

© Биология внутренних вод. Инф. Бюл. ИБВВ АН СССР. 1978. №38. С. 83-86.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ УГЛЕВОДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В ПРИСУТСТВИИ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Наиболее распространенными и в то же время важными органическими соединениями, которые обычно присутствуют в природных водах, являются углеводы, как простые — моносахариды, так и сложные — полисахариды. Их наличие связано с жизнедеятельностью обитающих в водоеме организмов; они образуются при распаде их отмерших остатков [1, 2]. Данные о количественном содержании индивидуальных, так же как отдельных групп и суммы углеводов, до настоящего времени незначительны. Это в основном связано со сложностью их выделения из природных вод и наличием в последних многих классов органических соединений, мешающих анализу. Особенно значительные количества органических веществ присутствуют в поверхностных пресных водах, где их содержание обычно на порядок превышает содержание органического вещества в морских водах. Поэтому распределение углеводов в морской воде изучено лучше, чем в пресных водах: для последних в литературе имеются данные только о восстанавливающих сахарах и некоторых углеводах и почти нет данных об общем содержании углеводов и подобных им веществ (о единственной известной нам работе, из которой можно сделать вывод, что авторы определяли общее содержание углеводов, будет сказано ниже). Некоторые стороны современного состояния рассматриваемого вопроса изложены в работе [3].

Существуют два принципиально различных подхода к определению суммы углеводов в природных водах. Так, А. Д. Семенов и другие [4] поступают следующим образом: определенный объем пробы воды деминерализуют на ионообменниках, выпаривают досуха, сухой остаток переносят при помощи 1*n*. раствора серной кислоты в стеклянную ампулу, запаивают и подвергают гидролизу при температуре 100°C в течение нескольких часов. Затем в гидролизатах каким-либо реактивом определяют восстанавливающие сахара [4, 5]. При других способах определения суммы сахаров (сюда относится целая группа колориметрических методов) гидролиз полисахаридов происходит во время проведения реакции образования окрашенного продукта сахаров с каким-либо реактивом непосредственно в необработанных пробах воды [6]. Такие методы имеют большое преимущество в отношении чувствительности, быстроты анализа и намного менее трудоемки. Все колориметрические методы, использующие различные реагенты, ни в одном случае не обеспечивают

точного учета всех моносахаридов. Каждый реагент более специфичен по отношению к каким-либо одним сахарам и имеет ограниченную применимость по отношению к другим.

С целью определения общего содержания углеводов в морской воде, Г. Льюис и Н. Рокстроу [7] из колориметрических методов: использовали антронный и N-этилкарбазоловый методы и показали, что оба имеют приблизительно одинаковую чувствительность. Н. Ханда [8] сравнил эти методы с фенолсерноокислотным методом, детально разработанным М. Дюбуа с сотрудниками [6], и нашел, что фенолсерноокислотный метод является наилучшим с точки зрения меньшей вариации интенсивности поглощения света образовавшегося окрашенного комплекса для различных сахаров. Им же детально исследована применимость последнего метода при определении общего содержания углеводов в морских водах. Он показал, что большинство неорганических соединений в концентрациях, даже в несколько десятков раз превышающих их обычные концентрации в морской воде, не оказывают никакого мешающего влияния на поглощение света при принятых длинах волн. Органические вещества, за исключением эвгенола также никакого влияния на результаты определения сахаров не оказывали. Простота и достаточная чувствительность метода позволили рекомендовать его для определения углеводов в морской воде [9].

Представляет интерес изучение возможности применения фенолсерноокислотного метода для определения общего содержания углеводов в пресных водах, особенно при значительном содержании в них гумусовых веществ. Проведенное исследование на эту тему служит предметом настоящего сообщения.

Определение общего содержания углеводов выполнено по следующей методике. К 5 мл раствора сахара или профильтрованного через стеклянный фильтр образца природной воды, взятой в колбу из тугоплавкого стекла объемом 100 мл, прибавляют из бюретки 5 мл раствора фенола (25г перегнанного фенола в 500 мл дистиллированной воды). Затем приливают 25 мл серноокислотного реактива (5г гидразинсульфата в 1 л концентрированной серной кислоты) из быстро опорожняющейся пипетки при постоянном перемешивании. Быстрое приливание серноокислотного реактива необходимо для развития более высокой температуры, обеспечивающей полноту реакции. Колбочки закрывают стеклянными пробками и оставляют стоять до охлаждения при комнатной температуре. Ускорять охлаждение каким-либо приемом не рекомендуется. Образовавшаяся розовая окраска соединения углеводов с фенолом устойчива по крайней мере в течение 24 ч. Измеряют оптическую плот-

ность раствора на спектрофотометре при длине волны 485 нм или на фотоэлектроколориметре при соответствующем светофильтре. Расчет содержания углеводов ведут по калибровочным кривым, построенным по стандартным растворам глюкозы. Нами использован спектрофотометр СФ-4А; измерения проводили в 5-сантиметровых кюветках. Использование кювет большого размера (соответственно объема проб и реактивов), по сравнению с предложенными М. Дюбуа [6] и Н. Ханда [8], имело целью повысить точность анализа.

На рис. 1 приведены результаты выполненных нами измерений на растворах моносахарида (глюкоза), дисахарид (сахароза) и трисахарид (раффиноза), взятых в концентрации 10 мг/л.

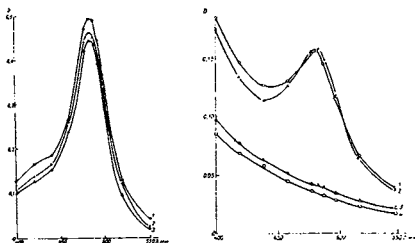


Рис. 1. Спектры поглощения света растворами углеводов, обработанных фенолом в сернокислой среде. 1 - глюкоза; 2 - сахароза; 3 - раффиноза.

Рис. 2. Спектры поглощения пробы воды Рыбинского водохранилища, обработанные фенольным и сернокислотным реактивами (1 и 2), и только 25 мл сернокислотного реактива с добавкой 5 мл дистиллированной воды (3 и 4). 1 - в исходной воде; 2 - после гидролиза; 3 - в исходной воде; 4 - после гидролиза.

Максимальные значения оптической плотности растворов окрашенных соединений этих сахаров с фенолом приходятся на 485 нм, т. е. находятся в пределах 480-490 нм, указанных Дюбуа с сотрудниками [6]. Однако величина оптической плотности для указанных углеводов (т. е. интенсивность образовавшейся окраски) не была одинакова; максимальное различие составляло около 10%. Как было отмечено Н. Ханда [8],

наибольшие отклонения в величинах оптической плотности колебались от 35 до 100%; величина оптической плотности раствора глюкозы занимала примерно промежуточное положение, поэтому при определении суммы углеводов в природных водах для построения калибровочной кривой можно пользоваться растворами глюкозы. Наши измерения подтверждают также практическую полную гидролиза ди- и трисахаридов в условиях обработки, проводимой для колориметрического определения.

Аналогичные опыты были проведены на ряде природных вод; определение углеводов проводили как в исходной воде, так и после специально проведенного гидролиза полисахаридов и гумусовых веществ, которые могут находиться в природных водах. На возможность образования углеводов в последнем случае имеются указания в литературе по химии почв [10, 11]. Гидролиз проводили в запаянных ампулах в среде 2н. раствора серной кислоты в течение 6 ч, как это рекомендовано А. Д. Семеновым и другими [4]. Полученные результаты приведены в таблице и в качестве примера на рис. 2 для воды Рыбинского водохранилища (кривые 1 и 2), где максимум поглощения света приходится также на 485 нм. Следует отметить, что абсорбционная кривая после максимума имеет подъем в коротковолновой части спектра; это, очевидно, обусловлено поглощением света окрашенными гумусовыми веществами. Результаты определения содержания углеводов после гидролиза мало отличаются от результатов, полученных для исходной воды. Таким образом, преобладающая часть полисахаридов гидролизуеться непосредственно при реакции получения окрашенного комплекса сахаров с фенолом в сильнокислой среде. Кривые 3 и 4 дают представление о величине экстинкции в исследуемой воде без добавления раствора фенола, при этом роль гидролиза невелика.

Естественно было предположить, что имеющиеся в воде окрашенные гумусовые соединения в присутствии серной кислоты будут сами поглощать свет более интенсивно, чем без нее. Это видно из кривых 2 и 3 рис. 3, полученных на болотной воде. В этой воде преобладает гумус почвенного (болотного) происхождения; содержание водного гумуса планктонного происхождения невелико. Спектральная кривая 3 исходной воды не отличается от подобных кривых поглощения света [12]. Прибавление серной кислоты (сернокислотного реактива) не меняет характера кривой, однако поглощение света значительно возрастает особенно в коротковолновой части спектра. Подобные результаты получены и на других природных водах. Очевидно, при добавлении крепкой серной кислоты находящиеся в воде органические вещества переходят в

другие формы, образуя более окрашенные соединения. Похожее явление было использовано В. Г. Дацко [13] для колориметрического определения углерода в природных (морских и пресных) водах.

Таблица. Общее содержание углеводов в некоторых природных водах

Источник пробы	Количество углеводов, мг/л	
	До гидролиза	После гидролиза
Рыбинское водохранилище:		
Брейтово	1,8	2,1
Молога	2,0	2,0
Наволоч	2,1	2,3
Измайлово	2,2	2,5
Аквариум	1,7	1,8
Пруд в пос. Борок	1,9	1,9
Водопровод	0,2	0,2
Болотная вода	4,1	4,0

Примечание. В таблице приведены средние результаты трех параллельных определений. Отклонение от среднего не превышало 5%.

Этот эффект должен учитываться при определении общего содержания углеводов в природных водах рассматриваемым здесь и аналогичными другими методами. Это одинаково относится как к пресным, так и к морским водам. Для учета необходимо определить интенсивность поглощения света при длине волны 485 нм каждой исследуемой водой после добавления к ней 25 мл сернокислотного реактива и 5 мл дистиллированной воды. Дополнительно вводят поправку на загрязнение реактивов, проводя опыты на дистиллированной воде. Суммарная поправка может достигать значительных величин. Для болотной воды, спектр которой приведен на рис. 3, она составляет 35%; понятно, что и относительное значение возрастает при малом исходном содержании в исследуемой воде углеводов.

Для выяснения прямого влияния гумусовых веществ на определение вносимых углеводов был проведен опыт с добавкой 0,0-1,0-2,0-3,0 мл раствора глюкозы (концентрация 10 мг/л) к 2,0 мл болотной воды с приведением окончательного объема до 5,0 мл добавлением соответствующего количества дистиллированной воды. Полученные результаты приведены на рис. 4. И в данном случае максимум поглощения света прихо-

дится на 485 нм; а расстояния между максимумами всех кривых одинаковы и при сопоставлении с калибровочной кривой соответствуют 2 мг/л глюкозы.

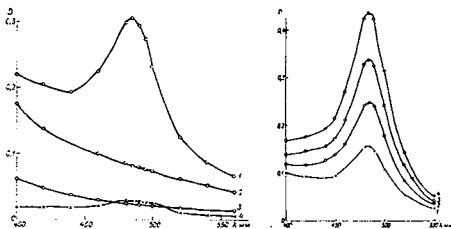


Рис. 3. Спектры поглощения болотной воды. 1 - обработанной фенольным и сернокислотным реактивами; 2 - обработанной только 25 мл сернокислотного реактива с добавкой 5 мл дистиллированной воды; 3 - без реактивов, но с добавкой 30 мл дистиллированной воды; 4 - контроль на реактивы: 5 мл дистиллированной воды + 5 мл раствора фенола + 5 мл сернокислотного реактива.

Рис. 4. Спектры поглощения болотной воды, обработанной фенольным и сернокислотным реактивами без добавки и с добавками глюкозы. 1 - без добавки; 2 - с добавкой 2 мг/л; 3 - с добавкой 4 мг/л; с добавкой 6 мг/л глюкозы.

Как это следует из приведенных в таблице результатов определения общего содержания углеводов, наименьшая величина характерна для водопроводной воды, а наибольшая — для болотной. В последнем случае, очевидно, углеводы являются продуктами гидролиза углеводородных соединений водного гумуса.

Согласно опубликованным данным, в пресных водах определяли в основном содержание восстанавливающих сахаров. Количество их обычно составляет десятые доли мг/л и более [4, 14-16]. Нам известна единственная работа, в которой приведены результаты количественного определения восстанавливающих сахаров после предварительного гидролиза проб [4]. Таким способом, очевидно определяются все сахара, хотя авторы работы не пользуются термином «общее количество растворенных углеводов». Их количество обычно в три раза превышает ко-

личество свободных редуцирующих сахаров. В этой же работе для воды р. Волги содержание восстанавливающих сахаров после гидролиза оценивается в 1,7 мг/л. Наши данные, полученные для воды Рыбинского водохранилища, расположенного на этой реке, удовлетворительно согласуются с этой цифрой (см. табл.). Меньше содержится углеводов морских водах. Так, Г. Уолш и И. Дуглас [17], определяя углеводы антропным методом в Саргассовом море, получили следующие результаты: от 0,27 мг/л на поверхности до 0,75 на глубине 75 м. В более глубоких слоях содержание углеводов еще меньше и составляет 0,2 мг/л. Для морской воды, богатой органическим веществом, на шельфе юго-западной Африки В. Е. Артемьев и Г. Н. Батурин [18] приводят величины содержания углеводов, определенные фенолсерноокислотным методом от 1,3 до 2,2 мг/л. Необходимо отметить, однако, что во всех этих работах не вводилась поправка на окраску, возникающую при добавлении серной кислоты к пробам воды.

Выводы

1. При определении в природных водах общего содержания углеводов фенолсерноокислотным методом получают завышенные результаты, если не вводить поправку на усиление цвета при добавлении серной кислоты к пробе воды. Последнее обусловлено переходом органического вещества в сильнокислой среде в более окрашенные формы. Это справедливо как по отношению к пресным, так и морским водам.
2. Влияние серной кислоты можно учесть, проведя контрольное определение с исследуемой водой, в которую введен только серноокислотный реактив.
3. Фенолсерноокислотный метод позволяет определять общее содержание углеводов без предварительного гидролиза полисахаридов даже в присутствии значительного количества гумусовых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова С. В. Химический состав и прижизненные выделения синезеленой водоросли *Oscillatoria*. М.-Л., Изд. АН СССР, 1950. 160 с.
2. Семенов А. Д. Химическая природа органических веществ природных вод. Гидрохимические материалы, 1967, т. 45, с. 155-172.
3. Скопинцев Б. А. Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод. Гидрохимические материалы», 1971, т. 56, с. 74-83.
4. Семенов А. Д., Ивлева И. Н., Дацко В. Г. Определение редуцирующих сахаров в гидролизатах органического вещества природных вод. Гидрохимические материалы, 1964, т. 36, с. 161-164.

5. Семенов А. Д. Методы исследования органического вещества природных вод. Гидрохимические материалы, 1967, т. 45, с. 173-188.
6. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry, 1956, v. 28, N 3, pp. 350-356.
7. Lewis G. J., Rakestrow N. W. Carbohydrate in sea water. J. Marine Research, 1955, v. 14, p. 253-258.
8. Handa N. Examination on the applicability of the phenol sulfuric acid method to the determination of dissolved carbohydrate in sea water. C. Ocean. society of Japan, 1966, v. 22, N 3, p. 79-87.
9. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of sea water analysis. Ottawa, 1968, p. 311.
10. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд. АН СССР, 1963. 314 с.
11. Орлов Д. С. и др. Молекулярные веса, размеры и конфигурация частиц гумусовых кислот. Почвоведение, 1971, № 11, с. 43-56.
12. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Труды ГОИН, 1950, № 17 (29). 290 с.
13. Дацко В. Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд. АН СССР, 1959. 272 с.
14. Семенов А. Д., Ивлева И. Н., Дацко В. Г. Методика определения микрограммовых количеств сахаров в природных водах при помощи щелочного раствора двухвалентной меди. Гидрохимические материалы, 1961, т. 34, с. 138-146.
15. Семенов А. Д. и др. О составе органических веществ в воде Отказненского водохранилища. Гидрохимические материалы, 1969, т. 49, с. 92-95.
16. Розиноер И. М. и др. О содержании отдельных групп органических веществ в водах рек бассейна верхнего и среднего Дона. Гидрохимические материалы, 1969, т. 52, с. 35-48.
17. Walsh G. E., Douglass J. Vertical distribution of dissolved carbohydrate in the Sargasso sea of Bermuda. Limnol. and Ocean., 1966, v. 11, N 3, p. 406-408/
18. Артемьев В. Е., Батулин Г. Н. Содержание углеводов в морской воде, иловых растворах и донных осадках шельфа юго-западной Африки. Геохимия, 1969, № 10, с. 1264-1268.

О МЕТОДЕ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ
БЕЛКОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Для определения растворимых белков в природных водах предложено [2, 9] использовать фотометрический метод Лоури-Фолина, который ранее был рекомендован для анализа биологических объектов [8]. Согласно Поволсдо и Джерлетти [9], определения можно проводить непосредственно в исходной воде без предварительного концентрирования белков, что значительно упрощает всю процедуру и позволяет перейти к массовым анализам.

При исследованиях компонентного состава органического вещества (ОВ) вод некоторых водоемов мы попытались установить содержание растворимых белков по этому методу. Найденные нами концентрации находились в пределах 4.0-14.0 мг альбумина/л (табл. 1). Такие чрезмерно высокие величины вызывают сомнения относительно их достоверности. По имеющимся литературным данным концентрация белков (установленная по содержанию связанных аминокислот) в природных водах колеблется в пределах 0.03-1.0 мг/л и только в редких случаях достигает 5 мг/л и более [4, 6].

Рассчитанное нами по известному соотношению $N \text{ белка} = \text{белок} / 6.25$ количество азота в белке оказалось значительно выше содержания общего органического азота, аналитически определенного по методу Кьельдаля (табл. 1). Естественно полагать, что не весь органический азот в ОВ является белковым; в таком случае найденные различия будут еще больше. По-видимому, это обусловлено тем, что с реактивом Фолина реагируют не только соединения белковой и белковоподобной природы. Действительно, как показали еще Лоури и др. [8], правильному определению содержания белка по предложенному ими колориметрическому методу мешают многие соединения: большинство фенолов и их производных (за исключением нитропроизводных) восстанавливают реактив Фолина, глицин в концентрации 0.5% уменьшает окраску на 50%, другие свободные аминокислоты тоже реагируют с данным реактивом. Кроме того, было установлено [2], что реактив Фолина взаимодействует с моносахаридами и аминокислотами, имеющими $OH =$ и $SH =$ группы, если их концентрация значительна (20 мг/л). Нами проведен ряд опытов для выяснения влияния низко- и высокомолекулярных органических соединений, которые могут находиться в природных водах, на определение белков с рассматриваемым реактивом.

Таблица 1. Содержание растворимых белков и других компонентов в некоторых водоемах (июль, 1976)

Водоем	Цветность, град.	Белок, мг альбуми- нал	N, мг/л	
			белко- вый (расчет)	органиче- ский (по Кьельдалю)
Северодвинская система				
оз. Кубенское	-	12.8	2.0	0.56
р. Порозовица	240	14.0	2.2	0.58
оз. Благовещенское	160	12.7	2.0	0.64
оз. Кишемское	120	10.7	1.7	1.28
оз. Зауломское	65	6.6	1.0	
оз. Сиверское (пов.)	30	4.0	0.7	0.56
оз. Сиверское (дно)	30	4.3	0.7	-
Шекснинское водохранилище				
Д. Крохино	80	8.8	1.4	0.36
Белое озеро				
Ст. 12/18	55	6.6	1.0	0.36
Ст. 18/19а	100	9.8	1.6	0.31

Удаление исходных низкомолекулярных соединений из природной воды проводили путем диализа через целлофановую мембрану с диаметром пор 30–40 Å⁰, толщиной 0.05 мм [2]. Время диализа 8 ч. Результаты экспериментов показывают, что освобождение исследуемой пробы воды от низкомолекулярной фракции мало влияет на получаемую экстинкцию (табл. 2).

Это согласуется с относительно малым содержанием свободных аминокислот и моносахаридов в природных водах [4].

Вероятно, основная роль в восстановлении реактива Фолина принадлежит органическим веществам с большим молекулярным весом, которые не удаляются при диализе, в частности гумусовым веществам; последние являются главным компонентом ОВ природных вод. Косвенно об этом свидетельствует факт увеличения количества определяемых «белков» параллельно с возрастанием цветности (табл. 1).

Таблица 2. Оптическая плотность окрашенного комплекса, получающегося в результате воздействия реактива Фолина на природные воды до и после диализа

Источник воды	Оптическая плотность	
	до диализа	после диализа
р. Порозовица	0.600	0.500
р. Ковжа	0.544	0.515
оз. Сиверское	0.325	0.323

На основании многочисленных исследований по химии почв и природных вод был высказан ряд предположений о природе почвенного и терригенного водного гумуса. По воззрениям многих, гумус представляет собой сложный белково-углеводоподобный комплекс. Эта гипотеза базируется, в частности, на том непреложном факте, что при его кислотном гидролизе непременно образуются аминокислоты - важнейшие структурные единицы белка. Кроме того, гумус дает характерные реакции на углеводы, альдегиды и другие классы органических соединений. Многогранность свойств гумуса обусловлена наличием в его составе самых разнообразных структур и функциональных групп, в частности фенольных. Последние, как и пептидные связи белка и белковоподобных соединений, в известной мере могут быть ответственными за восстановление реактива Фолина. На этой способности полифенольных структур многих природных органических соединений Хаан [7] разработал метод определения окрашенных гумусовых веществ.

Проведенные нами опыты по прямому восстановлению реактива Фолина растворами некоторых фенолов (карболовая кислота, гидрохинон, резорцин, флороглюцин, танин) в условиях определения белка показали, что выход окраски во многом определяется их строением. Наибольшую экстинкцию на единицу продукта дает карболовая кислота. Другие фенолы в той же концентрации развивали меньшую, притом отличную друг от друга окраску. Чтобы оценить вклад фенольных функциональных групп в общую экстинкцию, развиваемую гумусом при воздействии на него реактива Фолина, в воде с высоким содержанием окрашенных веществ мы определили содержание фенолов пирамидоновым методом [3]. В качестве объекта исследования использовали высокоцветную воду, долго хранившуюся в темноте (1 год), профильтрованную через мембранный фильтр с размером пор около 0.5 мкм.

Согласно собственным и литературным данным [1], находящиеся в исходной воде лабильные органические соединения при длительной вы-

держке полностью утилизируются в течение 20-30 дней, и поэтому в ней практически должны отсутствовать истинные белки. Оказалось, что на найденные в этой воде фенолы приходится около 70% оптической плотности, развиваемой реактивом Фолина, которая ранее принималась [9] за экстинкцию, обусловленную наличием белка или белковоподобных соединений. Аналогичные результаты получаются и на малоцветных водах.

Таким образом, прямое определение растворимых белков с реактивом Фолина в природных водах даже при небольшой их цветности приводит к сильно завышенным результатам.

По-видимому, определение белка в природных и тем более в загрязненных водах по сумме связанных аминокислот после их кислотного гидролиза [5] остается пока единственно приемлемым путем.

Литература

1. Бикбулатова Е.М., Скопинцев Б.А., Бикбулатов Э.С. Распад органического вещества синезеленых водорослей в аэробных и анаэробных условиях при комнатной температуре (20°). - Водн. ресурсы, 1977, № 6, с. 132-147.
2. Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах. - Гидробиол. ж., 1973, т. 9, вып. 6, с. 109-114.
3. Каплин В.Т., Фесенко Н.Г. Колориметрическое определение фенолов с помощью пирамидона при содержании их в 1 л 0.001мг и выше. - В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., 1962, с. 136-141.
4. Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. Химическая природа, распределение, динамика. Автореф. докт. дис. Новочеркасск, 1971.
5. Семенов А.Д., Ивлева И.Н., Дацко В.Г. Определение аминокислот в природных водах. - Гидрохим. матер., 1961, т. 33, с. 172.
6. Трифонова Н.А. О содержании аминокислот в воде Рыбинского водохранилища. - В кн.: Химизм внутренних водоемов и факторы их загрязнения и самоочищения. Л., 1968, с. 223-228. (Тр. Ин-та биол. внутр. вод АН СССР, вып. 1-8/21).
7. De Haan H.D. On the determination of soluble humic substances in fresh water. - In: Humic Substances. Their structure and function in the biosphere. - Proc. Intern. Meet., 1975, p.53-62.
8. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A..L., Randall E. Protein measurement with the Folin Phenol Reagent. - J. Biol. Chem., 1951, vol. 193, p. 265-275.

9. Povoledo D., Gerletti M. Colorimetric determination of protein in fresh water by a modification of the Lowry-Folin phenol reagent method. - Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 1962, vol. 15, p. 153-166.

© Биология внутренних вод. Информ. Бюл. ИБВВ АН СССР. 1980. Л.: Наука. №45. С. 69-73.

Э. С. БИКБУЛАТОВ, В. М. ВЕРЕЩАГИН

РЕАКТИВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ В ПРИРОДНЫХ
ВОДАХ

Испытанием различных сульфаниламидных препаратов в реакциях их азосочетания с 1-нафтиламином установлено, что максимальный выход азокрасителя достигается при использовании растворимого стрептоцида. На основе этой реакции разработан простой метод определения нитритов в пресных и морских водах, который доступнее известного метода Беншнайдера - Робинсона и чувствительнее метода Грисса - Илосвая.

Определение нитритов в природных водах обычно проводится путем получения интенсивно окрашенного соединения после диазотирования какого-либо ароматического амина (диазокомпонента) и последующего сочетания образовавшегося продукта с другим ароматическим амином (азокомпонента). В большинстве более ранних работ [5] в качестве диазокомпоненты использовалась сульфаниловая кислота, а азокомпонентой служил 1-нафтиламин. Детальное исследование этой реакции (реакции Грисса) показало, что ее первая стадия - диазотирование сульфаниловой кислоты - проходит быстрее в более кислой среде, чем вторая стадия. Поэтому рекомендуют использовать различную кислотность среды для диазотирования и азосочетания, несмотря на то, что это связано с дополнительными затратами труда и реактивов. Применение смешанного реактива (сульфаниловая кислота + 1-нафтиламин), по нашим данным, снижает чувствительность метода вследствие того, что часть 1-нафтиламина диазотируется параллельно с сульфаниловой кислотой и сочетается с другой молекулой 1-нафтиламина с образованием окрашенного соединения, молярный коэффициент погашения которого ниже, чем продукта сочетания сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина.

Исследованию подвергалось также большое число пар других реактивов [2—4, 6]. В результате было найдено, что несколько более высокая чувствительность определения нитритов и более быстрое развитие окраски обеспечивается в случае, если реакцию диазотирования и азосочетания проводить соответственно с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамином. Рабочую методику определения нитритов в морской воде, основанную на этой реакции, впервые описали Беншнайдер и Робинсон [2]. Разработанный ими метод почти полностью вытеснил классический метод Грисса - Илосвая, особенно в практике океанографических исследований. К сожалению, N-(1-нафтил)этилендиамин

относительно труднодоступен, что до сих пор иногда вынуждает рекомендовать старый метод Грисса - Илосвая, недостатки которого хорошо известны [1]. Для разработки более простого и надежного метода определения нитритов в природных водах мы предприняли проверку ряда обычных сульфамидных препаратов в качестве диазокомпоненты в реакциях сочетания с 1-нафтиламином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В мерную колбу объемом 50 мл приливали свежеприготовленный стандартный раствор нитрита натрия с концентрацией 0,1 мг N/л. Для создания кислой среды добавляли 1,5 мл 15% уксусной кислоты. Затем вносили около 0,1 г соответствующего порошкообразного сульфамидного препарата. После перемешивания сразу же приливали 0,5 мл приблизительно 0,17%-ного (0,25 г 1-нафтиламина при нагревании растворяли в 150 мл 15%-ной уксусной кислоты) раствора 1-нафтиламина. Интенсивное розовое окрашивание появляется моментально и достигает своего максимума для всех препаратов после 20-40 мин выдерживания на свету при комнатной температуре. Спектры поглощения, снятые на спектрофотометре СФ-4А в односантиметровых кюветах, показали, что максимумы приходятся на область 515-525 нм.

В таблице 1 приведены молярные коэффициенты погашения продуктов сочетания диазотированных сульфамидных препаратов с 1-нафтиламином.

Таблица 1.

Диазокомпонента	Молярный коэффициент погашения, 10^4
Сульфаниловая кислота	3,52
Стрептоцид растворимый	3,86
Сульгин	2,63
Сульфадимезин	2,58
Уросульфан	2,36
Альбуцид	2,28

Наибольшую чувствительность анализа, однако, может обеспечить применение растворимого стрептоцида, поэтому в дальнейшем основное внимание было уделено этому реактиву. Введение различных количеств стрептоцида в реакционную среду при сохранении постоянного количества 1-нафтиламина (0,5 мл 0,17%-ного раствора) показало, что опти-

мальная концентрация составляет 1,5 мл насыщенного раствора реактива в 15%-ной уксусной кислоте; применение большего количества не увеличивает интенсивности окраски азокрасителя. Практически не сказывается на результатах и увеличение концентрации второго компонента - 1-нафтиламина.

Известно, что скорость диазотирования многих ароматических аминов зависит от кислотности среды [5, 6]. Для проверки влияния на реакцию количества вводимой уксусной кислоты использовали ее 15%-ный раствор и порошкообразные стрептоцид и 1-нафтиламин. Введение 1,5-4,0 мл 15%-ной кислоты в 50 мл стандартного раствора нитрита также не сказывалось на конечной интенсивности образующегося азокрасителя (рН раствора при этом меняется незначительно - от 3,05 до 2,80). При меньших количествах вводимой кислоты (1 мл и ниже) выход окрашенного продукта снижается. Прямая проверка скорости диазотирования стрептоцида путем введения второй компоненты через 1, 10, 20 и 30 мин показала, что реакция протекает практически мгновенно, тогда как для полного диазотирования сульфаниловой кислоты требуется более получаса. Диазотированный стрептоцид при данных условиях устойчив; это позволяет вводить 1-нафтиламин в реакцию в любое время, что удобно при проведении серийных анализов.

При соблюдении всех перечисленных условий максимум окраски достигается через 15-20 мин и оптическая плотность исследуемого раствора сохраняется неизменной не менее 7 ч. Таким образом были выявлены необходимые количества реактивов и установлены оптимальные условия проведения анализа: к 50 мл исследуемой пробы воды следует добавлять 1,5 мл насыщенного раствора стрептоцида в 15%-ной уксусной кислоте (растворимость 1,5-2 г в 100 мл) и после перемешивания прилить 0,5 мл 0,17%-ного раствора 1-нафтиламина. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при длине волны 517 нм через 15-20 мин после прибавления реактивов. При такой схеме анализа чувствительность метода выше, чем метода Грисса - Илосвая, на 6-8%.

Температура оказывает заметное влияние на время полного развития окраски реактива (Табл. 2). Если оптическая плотность окрашенных растворов при 15 и 22°C достигает максимального значения через 20 мин, то уже при 11°C на это требуется более получаса. Таким образом, при пониженных температурах необходимо увеличить время выдержки исследуемых растворов с внесенными реактивами. Предлагаемый метод применим в широком диапазоне солёности - в том числе и при анализе морских и солоноватых вод.

Таблица 2. Влияние температуры на скорость реакции азосочетания растворимого стрептоцида с 1-нафтиламином (ФЭК-М; кювета длиной 1 см; 0,1 мг N/l)

Температура, °С	Изменение оптической плотности во времени, мин					
	5	10	15	20	45	60
11	0,129	0,153	0,160	0,163	0,169	0,169
15	0,142	0,160	0,164	0,170	0,170	0,170
22	0,153	0,163	0,168	0,169	0,169	0,169

По сравнению с применяемым в настоящее время методом определения нитритов в природных водах [6, 7] для предлагаемого метода характерны большая доступность применяемых реактивов (1-нафтиламин вместо N-(1-нафтил) этилендиамина) и высокая устойчивость окраски получаемого комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. 1973. Руководство по химическому анализу вод суши. Гидрометеониздат, Л.
2. Benschneider R., Robinson R. Y. 1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. J. Marine Res., No. 1.
3. Garg B. S., Mehta Y. L., Katyal M. 1976. Sensitive tests for nitrite through azodye formation. Talanta, 23, No. 1.
4. Lin E., Gheng K. L. 1970. Solvent extraction and photometric determination of nitrite with some aromatic orthodiamines. Microchim. acta, No. 4.
5. Riley J. P. 1965. Analytical chemistry of sea water. In: «Chemical oceanography». 2. London - New York, Academic Press.
6. Sawicki E., Stanley T. W., Praff J., D'Amico A. 1963. Comparison of fifty-two spectrophotometric methods for the determination of nitrite. Talanta, 10.
7. Strickland J. D. H., Parsons T. R. 1968. A practical handbook of sea water analysis. Ottawa.

E. S. BIKBULATOV, V. M. VERESHCHAGIN

A reagent for the determination of nitrites in the natural water.

Summary

The tests of different sulfa drugs in reactions of their azo coupling with 1-naphthylamine have shown that the maximum yield of azo dye is provided

when dissolved streptocide is used. Based on this reaction, a simple method of determining nitrites in fresh and sea water has been developed which is simpler than the well-known Benschneider-Robinson method and more sensitive than the Griss-Ilosvy method.

© Океанология.1979.Т.19.Вып. 2. 341-343.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ

В последние годы в науках, изучающих природную водную среду, существенно расширились исследования по круговороту азота, что связано с особой важностью этого элемента для функционирования водных экосистем. Одновременно сильно возросли объемы аналитических работ, и существующие методы определения ряда форм азота все в меньшей степени стали отвечать запросам науки и практики. Ключевой формой в аналитической химии азота являются нитриты; доступными приемами к ним можно свести практически все важные формы азотсодержащих соединений (ионы аммония, нитраты, гидроксилламин, органический азот).

Руководства по анализу природных вод рекомендуют определять нитриты колориметрическими методами, которые основаны на получении окрашенных соединений, образующихся при диазотировании определенных классов органических веществ и последующим их азосочетанием с другими реагентами. Недостатки колориметрических методов хорошо известны, вследствие чего не прекращаются попытки улучшения ряда их характеристик [1,2,4,5].

С целью повышения чувствительности определения нитритов было предложено получать дериваты, содержащие пентафторбензильные группы, которые в дальнейшем удобно анализировать на газовом хроматографе (ГХ), снабженном детектором по захвату электронов [6]. Сложность синтеза и выделения указанных продуктов в сочетании с длительностью процедуры не позволяет рекомендовать данный метод для рутинных анализов в химии природных вод. В то же время известно, что электронзахватный детектор (ДЭЗ) обладает высокой специфичностью и чувствительностью к газообразной закиси азота [3]. Если бы удалось подобрать легкодоступные реактивы и создать такие же условия перевода нитритов в N_2O , то задачу разработки высокопроизводительного метода их определения во многом можно было бы считать решенной.

Детальный анализ литературы по химии азота показывает, что частично или полностью закись азота можно получить при взаимодействии нитритов с азидами, аскорбиновой кислотой и некоторыми производными гидразина - семикарбазидом, тиосемикарбазидом, фенолгидразином и т.п. Из сопоставления стехиометрии этих реакций наибольшего выхода конечного продукта следует ожидать при взаимодействии нитритов с азидами. Проведенные нами всесторонние, тщательные исследования данной реакции путем варьирования в широких пределах различных

параметров (температуры, кислотности среды и др.) позволили прийти к выводу, что азид натрия в кислой среде сам окисляется кислородом воздуха с образованием закиси азота даже в отсутствие нитритов. Причем кинетика этого процесса сравнима с таковой основной реакции, что не позволяет использовать последнюю при анализе природных вод. Предпринятые многочисленные попытки устранить это нежелательное явление не привели к успеху.

Другая реакция, позволяющая получать аналогичные газообразные продукты, - взаимодействие нитритов с гидразином или его производными. Предварительные исследования показали, что сернокислый гидразин - обычный коммерческий препарат - быстро и количественно реагирует с нитритами с образованием закиси азота. На основе данной реакции и была разработана приводимая ниже методика газохроматографического определения нитритов.

В серию калиброванных пенициллиновых склянок объемом 15.5 мл вносили по 10 мл пробы воды. Туда же с помощью специального мерника всыпали 50 мг (масса не критична) порошкообразного сульфата гидразина. Каждую склянку немедленно закрывали резиновыми пробками, которые в свою очередь закрепляли специальными зажимами. Содержимое перемешивали до полного растворения кристаллов (достаточно 1-2 мин). Одновременно аналогичным образом обрабатывали стандартный раствор нитрита. После установления газового равновесия при заданных условиях анализа с помощью шприца над жидкостью отбирали определенный объем газа (обычно 0.5-1.0 мл) и вводили в хроматограф, снабженный детектором по захвату электронов.

При использовании отечественного хроматографа марки «Газохром 1109» снабженном ДЭЗ оптимальные условия проведения анализа следующие: температура детектора и колонки соответственно равна 320 и 40 °С, скорость газа-носителя (чистый азот) в трехметровой колонке, заполненной адсорбентом Порapak-Q, 15-20 мл/мин; таков же расход чистого азота и на продувку. При этих условиях происходило четкое разделение пиков кислорода и закиси азота; на остальные составляющие воздуха детектор практически не реагировал. Количество нитритного азота в исследуемой пробе определяется по соотношению высот пиков хроматограмм стандартного образца и природных вод.

О возможностях метода свидетельствуют следующие характеристики. Относительное стандартное отклонение, вычисленное по обычной формуле для 9 проб с концентрацией 100 мкг N/л, составило 2%. Надежно удается обнаружить 0.3 мкг N/л. При проведении анализа с предвари-

тельным концентрированием закиси азота предел обнаружения может быть значительно снижен.

Была проверена возможность применения метода к продуктам восстановления нитратов, получающихся после пропускания стандартных растворов и ряда проб природных вод через колонки с омедненным кадмием (см. таблицу).

Таблица. Содержание нитратов в природных водах, мкг/л

Место отбора проб	Метод определения	
	колориметрический	газохроматографический
р. Ветлуга	72	81
р. Сура	67	62
Чебоксарское водохранилище:		
г. Чебоксары	150	150
г. Васильсурск ПБ	170	170
г. Васильсурск ЛБ	170	168
д. Сомовка	150	151

К преимуществам газохроматографического метода перед колориметрическими можно отнести: 1) отсутствие необходимости в специальной консервации проб или немедленного проведения анализа [пробы, обработанные сульфатом гидразина, могут храниться без потери закиси азота по крайней мере в течение месяца (по всей вероятности, и гораздо дольше)]. 2) возможность сбора и доставки в хорошо оборудованные стационарные лаборатории большого количества проб и последующий быстрый их анализ; 3) возможность определения нитритов в мутных и высокоцветных водах без какой-либо дополнительной химической обработки.

Литература

1. Бикбулатов Э.С., Верещагин В.М. Реактив для определения нитритов в природных водах. // Океанология. 1979. Т.19, вып.2.
2. Сапожников В.В., Михайловский Ю.А., Полуяктов В.Ф. Предложение по уточнению методов определения нитритов // Океанология. 1982. Т.22, № 3.
3. Cohen Y. Shipboard measurement of dissolved nitrous oxide in seawater by electron capture gas chromatography // Anal. Chem. 1977. Vol.49, N 8.
4. Dasgupta P. A self-coupling diazotizing reagent for nitrite // Anal.Lett. 1984. A 17, N 10.

5. Flamers S., Bashir W.A. Spectrophotometric determination of nitrite in waters // *Analyst*. 1981. Vol.106, N 1259.
6. Wu Shin-Lung, Chen Su-hwei, Funazo K., Tanaka H., Shono T. Electron-capture gas chromatographic determination of nitrite as the pentafluoro benzyl derivative // *J. Chromatogr.* 1984. Vol.281.

© Биология внутренних вод. Информ. Бюл. ИБВВ АН СССР. 1990. Л.: Наука. №89. С. 87-90.

Э.С. Бикбулатов

Критерий для выбора значений рН при потенциметрическом титровании смесей кислот

Состав двухкомпонентных смесей слабых кислот можно установить на основе данных потенциметрического титрования, анализируя полные кривые титрования на ЭВМ [2, 3]. Авторы работы [3] показали, что можно использовать калибровочные кривые, если проводить титрование до определенного процента нейтрализации. Из-за отсутствия соответствующей теории более простое и точное потенциметрическое титрование до определенного рН использовано не было.

Рассмотрим задачу определения состава на примере титрования смеси слабой и сильной кислот. Предполагается, что смесь этих кислот не дает на кривой титрования отдельных скачков потенциала. Пусть такая смесь кислот общим объемом V_k титруется раствором сильного основания, концентрация которого равна C . Концентрация слабой кислоты в смеси - C_w , сильной - C_s . Уравнение кривой титрования для этого случая можно записать в следующем виде:

$$\frac{V}{V + V_k} \left[\frac{C_s H + K(C_s + C_w)}{H + K} \right] - \frac{VC}{V + V_k} = H - \frac{K_b}{H}, \quad (1)$$

где $H = [H^+]$, $K_b = [H^+][OH^-]$, K – константа диссоциации слабой кислоты и V – объем приливаемой щелочи. Если в этом уравнении положить

$$C_s + C_w = \text{const}, \quad (2)$$

то концентрация сильной кислоты в смеси C_s становится функцией только V и H , т.е. тех параметров, которые непосредственно измеряются при потенциметрическом титровании. Если проводить потенциметрические титрования смеси всегда до какого-либо постоянного значения рН и соблюдать одновременно условие (2), то концентрация оттитрованной части сильной кислоты в смеси будет всегда пропорциональной только объему внесенного раствора щелочи. Это дает возможность установить состав смеси кислот титрованием до заданного рН с использованием заранее построенных калибровочных кривых на различных смесях аналогичного качественного состава. Из кривых для смеси уксусной и серной кислот видно (см. рисунок), что от выбора рН будет зависеть точность определений. Поэтому необходимо ответить на вопрос, до какого значения рН нужно титровать смесь, чтобы точность анализа была наибольшей.

По-видимому, если при титровании исследуемых отдельно взятых сильной и слабой кислот, концентрации которых удовлетворяют равенству (2), разность между объемом щелочи, израсходованной на титрование сильной кислоты, и объемом щелочи, израсходованной на титрование слабой кислоты

той же концентрации, будет максимальна, то будет максимальной и точность анализа.

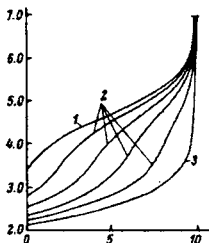


Рисунок. Кривые титрования смесей уксусной и серной кислот. 1 - для чистой уксусной кислоты $C_w = 10^{-2} \text{н}$, 2 - для смесей $C_w + C_s = 10^{-2} \text{н}$, 3 - для чистой серной кислоты - $C_s = 10^{-2} \text{н}$. По оси ординат - рН растворов кислот; по оси абсцисс - объем щелочи, идущей на титрование, мл

Запишем уравнения кривых титрования сильной и слабой кислот. Из уравнения (1) при $C_w=0$ получим уравнение кривой титрования сильной кислоты:

$$\frac{V_k}{V_1 + V_k} C_s - \frac{V_1}{V_1 + V_k} C = H - \frac{Kb}{H}, \quad (3)$$

а при $C_s = 0$ - уравнение кривой титрования слабой кислоты:

$$\frac{V_k}{V_2 + V_k} \frac{C_w K}{K + H} - \frac{V_2}{V_2 + V_k} C = H - \frac{Kb}{H}, \quad (4)$$

где V_1 - объем щелочи, идущей на титрование сильной кислоты до определенного рН, а V_2 - объем щелочи, идущей на титрование слабой кислоты до того же рН. Остальные обозначения прежние.

Решив уравнения относительно V_1 , и V_2 и вычтя одно из другого, получим:

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{V_k C_s H^2}{(H + K)(H^2 + CH - K_b)}$$

$\Delta V = V_1 - V_2$ - непрерывная функция, поэтому для нахождения ее экстремума нужно найти первую производную и приравнять ее нулю:

$$(\Delta V)' = -V_k C_s H \frac{H^3 - CKH + K_s H + 2KK_b}{(H + K)^2 (H + CH - K_b)^2} = 0. \quad (5)$$

Так как $V_k C_s H = 0$ то, очевидно, для выполнения равенства (5) необходимо, чтобы был равен нулю второй сомножитель в числителе, т.е.

$$H^3 - (CK + K_b)H + 2KK_b = 0. \quad (6)$$

Поскольку $CK \gg K_b$, то уравнению (6) можно придать более простой вид:

$$H^3 - CKH + 2KK_b = 0. \quad (7)$$

Полученное кубическое уравнение (7) можно решить при помощи тригонометрических функций [1]. Один из корней этого уравнения имеет следующий вид:

$$H = 2\sqrt{\frac{CK}{3}} \cos\left(60 - \frac{\varphi}{3}\right), \text{ где } \varphi = \arccos \frac{3\sqrt{3}}{CK\sqrt{CK}} KK_b.$$

Два других корня могут быть отброшены, как не имеющие физического смысла. Значение выражения под знаком \arccos близко к нулю, тогда $\varphi = 90^\circ$, поэтому

$$H = \sqrt{CK}. \quad (8)$$

Полученное выражение (8) и есть необходимый критерий титрования смеси одной слабой и одной сильной кислоты до рН, при котором точность определения состава смеси максимальна.

Экспериментальная проверка этого критерия была проведена на смесях уксусной и серной, уксусной и соляной, муравьиной и серной кислот. При этом неизменно подтверждалась его применимость.

Рассмотрим вкратце возможности использования полученного критерия при анализе природных вод. Если в пробу природной воды внести определенное количество титрованного раствора сильной кислоты (соляной или серной), достаточное для разрушения бикарбонатов и карбонатов, а также выделения слабых кислот из их солей, то получим систему, близкую к рассмотренной выше. Отличие ее заключается в том, что в системе совместно с

сильной кислотой имеется не одна, а несколько слабых кислот. Тогда критерий выбора значений pH и основанный на нем метод применимы: 1) если содержание в воде одной из слабых кислот намного превышает содержание других и 2) если константы диссоциации всех слабых кислот близки. Оба случая встречаются на практике: первый - в анаэробных зонах многих водоемов, где в процессе сульфатредукции образуется практически одна уксусная кислота, второй - в метантенках - при биохимической очистке сточных вод и анаэробном метановом брожении органического вещества планктонных организмов в отсутствие нитратов и сульфатов. В последнем случае образуются в основном кислоты от C₂ до C₅, константы диссоциации которых лежат в очень узких пределах (pK= 4.75-4.87).

Практическое применение разработанного метода, основанного на этом критерии, при исследовании продуктов анаэробного распада фитопланктона показало большую простоту (анализ выполняется < 10 мин) и надежность. Использование калибровочной кривой, построенной на смесях уксусной и соляной кислот с суммарной концентрацией 10⁻²н., позволило определять содержание слабой кислоты в исследуемой пробе воды в интервале концентраций 0.5-10 мг-экв/л с точностью ±0.2 мг-экв/л. Несомненно, применение других калибровочных кривых (с суммарной концентрацией <10⁻³ н.) позволит повысить чувствительность такого метода.

Литература

1. Справочник для инженеров, техников и студентов. М.-Л., 1936, т. 1. 912 с.
2. Kankare J.K. Determination of dissociation constants of acids and bases by potentiostatic titration. *Analyt. Chem.*, 1973, vol. 45, N11, p. 1877-1880.
3. Purdie N., Tomson M.B., Cook G.K. Determination of composition of mixtures of diastereoizomeric forms of weak acids by pH titration. *Analyt. Chem.* 1972. V. 44. N8. P. 1525-1528.

© Биология внутренних вод. Инф. Бюлл. ИБВВ АН СССР. 1978. Л.: Наука. №37. С.78-82.

Бикбулатов Э.С., Ершов Ю.В., Бикбулатова Е.М., Степанова И.Э.

Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах

Аннотация.

Применительно к природным водам рассмотрены проблемы количественного определения и разделения на антропогенную и естественную составляющие углеводородов (СН). Констатируется, что надежным индикатором отсутствия нефтяного загрязнения является близость величин отношения общего количества углеводородов к содержанию органического вещества на фоновом и исследуемом участках водоема. Предложенная ранее одним из авторов формула, опирающаяся на этот результат, позволяет избежать неоправданно завышенных оценок степени загрязнения водоемов нефтепродуктами, т.к. устанавливает точную меру естественной и антропогенной компонентов. Показано, что сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов на фоновом участке накладывают ощутимый отпечаток на оценку доли СН антропогенного генезиса в общем их содержании и тем самым на оценку степени загрязнения водоемов. Использование битумоидов в качестве одной из составляющих меры нефтяного загрязнения вместо валового органического вещества может приводить к ошибочным результатам.

В негативном процессе загрязнения окружающей среды во многих случаях ключевую роль играют продукты добычи и переработки нефти и газа, в том числе сырая нефть, моторное топливо, смазочные масла и т.п. Все они представляют чрезвычайно сложную смесь веществ, включающих в себя, помимо преобладающих в количественном отношении различного молекулярного веса (от простейших пентана, гексана до тяжелых фракций - битумов, смол, асфальтенов) и строения (алифатические, нафтеновые, ароматические) углеводородов (СН), также органические соединения, содержащие азот, кислород, серу и многие другие элементы. Широкое разнообразие соединений, попадающих в окружающую среду, в совокупности с непостоянством состава (разные месторождения нефти содержат соответствующие компоненты в различных соотношениях; особенно это касается гетероциклических соединений, ароматических и нафтеновых СН) создает большие трудности при выделении и последующем анализе нефтепродуктов (НП). Проблема анализа усложняется и тем, что НП в природных объектах находятся в различных агрегатных состояниях - в виде пленок на поверхности воды, истинного раствора, самостоятельных жидких и твердых взвешенных частиц, а также сорбированных и окклюдированных на частицах почвы и донных отложений.

В то же время из-за неполярной природы, а часто и относительно меньшей плотности, выделение НП из природных сред не представляет особого труда. Во всех случаях они могут быть отделены от водной или твердой фазы с помощью неполярных органических растворителей. В качестве экстрагентов использовались метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлортрифторэтан, гексан, бензол, пентан, петролейный эфир, смеси метанол-бензол и др. [10, 12, 17, 22]. Это приводит не только к некоторой условности термина «содержание нефтепродуктов» и ограничивает понятие «нефтепродукты» неполярными и малополярными соединениями [17], но и к различающимся количественным результатам. В практикис исследований НП наибольшее распространение получили CCl_4 и гексан [7, 10, 12, 19, 20].

Неспецифичность практически всех экстрагентов по отношению к НП ведет к тому, что в извлекаемую фазу дополнительно попадают органические продукты: естественного генезиса, по своей природе не относящиеся к перечисленным выше классам соединений, такие как низкомолекулярные составляющие фульвокислот, органоминеральные компоненты, хлорофиллы и множество других веществ неопределенного состава и структуры. Поэтому в большинстве разработанных методов предусматривается отделение мешающих элементов от основного содержания пробы. На этой стадии анализа обычно используют методы колоночной хроматографии, а в качестве наполнителей колонок - ионообменные смолы, силикагель и окись алюминия разной степени активности. [12, 17, 22]. На стеклянной колонке диаметром 1 см и длиной 10 см с окисью алюминия задерживаются растительные и животные жиры, растительные масла, смолы, битумы, воск, тяжелые углеводороды, некоторые моющие вещества и т.п. Этого количества окиси алюминия достаточно для поглощения более 100 мг полярных соединений. Минеральные масла и другие неполярные и слабополярные вещества проходят через колонку и их можно определить одним из известных способов [17]. На конечной стадии анализа применяют, весовые, спектрофотометрические (в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра), люминесцентные, хроматографические (тонкослойная, газовая, жидкостная) и массспектрометрические методы. [12, 14, 15, 17, 20-22].

Весовой метод, не требующий каких-либо стандартных растворов, предлагается в качестве арбитражного [17], но из-за низкой его чувствительности необходимо подвергать обработке очень большие объемы природных вод.

Низка чувствительность и методов детектирования СН, использующих спектрофотометрию в УФ-области. Хроматографические методы позволяют оценивать общее содержание СН по ограниченному числу отдельных компонентов на основании заранее установленных соответствующих соотношений для чистых НП. Однако вследствие довольно широких вариаций этих

отношений в зависимости от особенностей формирования нефтяных месторождений, они не являются пригодными на все случаи жизни.

Наиболее обоснованным представляется метод инфракрасной спектроскопии, базирующийся на избирательном поглощении ИК-излучения метильными и метиленовыми радикалами, которыми представлены основные группы углеводородов нефти (парафиновые и нафтеновые). Для измерения очень малых количеств СН в морских водах вариант этого метода был разработан шведскими исследователями [19]. Он прошел серьезную многолетнюю апробацию во многих лабораториях мира и вошел в известные руководства по анализу вод [12, 20]. Модификация этого метода, разработанная и давно применяемая в лаборатории гидрохимии Института биологии внутренних вод РАН [7,16] выглядит следующим образом. В отобранные пробы вносили по 25 мл четыреххлористого углерода. Образцы переносили в большие делительные воронки и встряхивали вручную на автоматической мешалке в течение 20 минут. После отстаивания в течение ~15 мин фазы разделялись и экстракт сливали в мерный стакан. Операцию повторяли и экстракты объединяли. В процессе экстракции, особенно загрязненных вод, часто образуется пенообразная масса, которая серьезно мешает дальнейшим операциям. В таких случаях все количество использованного растворителя вместе с пеной (после отделения от основной массы воды) замораживали в холодильнике, а затем оттаивали. Многократное (часто достаточно одного раза) повторение процедуры замораживания - оттаивания приводит к полному разрушению пены и расслоению пробы на две фазы [16]. В делительных воронках малого объема отделяли водную фазу от экстрагента. Объединенные (из одной пробы воды) экстракты пропускали через колонку с окисью алюминия активности I по Брокману, помещали в кварцевую кювету длиной 5см и записывали спектры поглощения в интервале длин волн 2800-3100 см⁻¹ на инфракрасном спектрофотометре UR-20. Полученную кривую экстинкции интегрировали планиметром и по заранее построенному калибровочному графику находили общее содержание СН в пробе. На начальном этапе исследований для построения калибровочного графика использовали природные углеводороды, выделенные специально из большого объема природных вод, соляровое масло и рекомендованные [12, 19] искусственные смеси СН известного состава (37,5% изооктана, 37,5% цетана и 25% бензола). Опыт показал, что во всех трех случаях получаются близкие результаты (отличия не превышают 10%). Поэтому, в зависимости от технических возможностей, можно использовать любой из перечисленных способов построения калибровочного графика.

Практическая ценность этого метода была продемонстрирована при исследованиях экологической ситуации в Шекснинском плесе Рыбинского водо-

хранилища, сложившейся после аварии на очистных сооружениях г. Череповца. Было показано, что происшедшая катастрофа не повлияла на уровень валового содержания СН верхневолжских водохранилищ, поскольку среднее содержание (120 мкг/л) не превышало аналогичных данных до аварии [8] и происшедшие изменения должны быть обусловлены другими факторами. В верхневолжских водохранилищах были выявлены участки с повышенным содержанием СН, которые, как было показано с применением дополнительных приемов, испытывают антропогенный углеводородный пресс от точечных источников [2], а присутствие значительных количеств СН в донных отложениях влияет на морфологию [4], видовой состав и количество бентосных организмов [9].

Имеется множество обзоров различной полноты, касающихся как общих, так и частных вопросов нефтяного загрязнения, из которых можно заключить, что углеводороды являются наиболее изученными органическими соединениями в наземных и водных экосистемах [22]. Одной из малоисследованных сторон задачи корректной оценки нефтяного загрязнения природной среды до сих пор остается необходимость строгого разграничения антропогенной и естественной составляющих СН. Давно и хорошо документировано, что заметные количества СН могут поступать в объекты суши и гидросферы в результате жизнедеятельности их коренных обитателей (животных, рыб, фито- и зоопланктонных организмов, бактерий, грибов). При этом основную роль в накоплении устойчивых к биохимическому окислению СН в водотоках и водоемах играют первичные продуценты (фитопланктон) и бактерии. В поверхностных водах количества СН естественного происхождения могут достигать 1.5 мг/л [13] и существенно перекрывать предельно допустимые концентрации (ПДК). Низкие значения ПДК, равные 0.3 мг/л для водоемов общего пользования и 0.05 мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения [11, 12] и отсутствие заметных отличий в групповом составе и структуре придают особую остроту проблеме разграничения антропогенной и естественной составляющих.

Обширные исследования сотрудников Гидрохимического института (г. Новочеркасск) [13], проведенные люминесцентным, УФ- и ИК- спектрофотометрическими, весовым методами с использованием колоночной, тонкослойной и газовой хроматографии, показали, что в основу идентификации естественных и нефтяных СН могут быть положены следующие критерии:

1. Различие в соотношениях между углеводородными и полярными компонентами;
2. Различие в групповом составе, т.е. в соотношении между алифатическими и ароматическими углеводородами;
3. Особенности компонентного состава ароматических и алифатических СН.

Авторы цитированного выше исследования отмечают, что им не удалось обнаружить резких различий в групповом составе естественных и нефтяных СН. Для них наиболее характерными оказались различия в компонентном химическом составе ароматической и алифатической фракций. Газохроматографический анализ нефтяных алифатических СН показал, что в их составе преобладают соединения с содержанием углерода от C_{14} до C_{24} , причем максимальные концентрации приходились на C_{17} - C_{20} . Основную долю СН, выделенных из незагрязненных вод и донных отложений (естественная компонента), составляли соединения с числом атомов углерода от 19 до 30. Причем в области высококипящих компонентов преобладали СН с нечетным числом углеродных компонентов, особенно C_{27} и C_{29} . На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что «в качестве критериев, по которым можно судить о природе присутствующих компонентов, следует использовать совокупность различий в оптических свойствах углеводородов в сочетании с результатами тонкослойной и особенно газовой хроматографии» [13].

Исследования в районе г. Токио (сильно загрязненные воды) и чистых прудовых вод с островов Огасавара с применением газовой хроматографии в сочетании с масспектрометрией и рядом других методов привели к заключению, что важными индикаторами углеводородного загрязнения являются ряд отношений [21]:

1. Содержания углерода в углеводородах к количеству общего углерода в пробах воды;
2. Содержания углерода в углеводородах к количеству углерода во фракции, извлеченной из водных образцов путем экстракции этилацетатом;
3. Количества сложной смеси углеводородов, не разделяющихся на хроматограммах, к содержанию нормальных алканов (C_{15} - C_{33});
4. Относительно сложной комбинации отношений содержания нормальных алканов с четными и нечетными атомами углерода.

Оба представленных выше подхода к оценке загрязнения природных вод углеводородами из антропогенных источников дают ценную информацию, указывающую на возможные пути решения проблемы. Однако эти рекомендации скорее носят качественный или полуколичественный характер, поскольку не устанавливают точных процедур для соответствующих оценок, особенно на последнем расчетном этапе.

Избежать неопределенности позволяет подход, предложенный одним из авторов этой работы [7]. На заведомо незагрязненном участке водоема определяется общее содержание углеводородов $СН_{Фон}$ и валовое содержание органического вещества $ОВ_{Фон}$ (оценивается по органическому углероду $С_{орг}$, либо по другому показателю, например, бихроматной окисляемости - ХПК),

которые принимаются за фоновые. Их отношение на таком участке, как известно, является хорошим естественным маркером отсутствия нефтяного загрязнения воды в данном водоеме [21]. Умножение полученной величины отношения $CH_{фон} / OB_{фон}$ на общую концентрацию органических веществ (ОВ) в других, отличных от фоновой, зонах (при условии $OB \gg CH_{общ}$), приводит к величине естественной ($CH_{ест}$) составляющей на этих участках, а разность между общим количеством углеводородов ($CH_{общ}$) и $CH_{ест}$ дает оценку антропогенной составляющей ($CH_{неф}$), что можно выразить общей формулой. В приведенных выше обозначениях эти выкладки принимают вид:

$$CH_{неф} = CH_{общ} - (OB_x \times CH_{фон}) / OB_{фон},$$

где OB_x - содержание органических веществ в любой точке вне фоновой зоны.

При подобного рода оценках, как видно, большая роль отводится выбору фонового участка, о котором заведомо можно было бы сказать, что здесь не содержатся СН, связанные с продуктами переработки нефти. Далее можно использовать средние величины по фоновому участку, что в общем случае надежнее, или ограничиться данными по единственной точке, что вполне достаточно для не слишком больших и не очень различающихся по характеристике водных масс водоемов.

Ценность изложенного выше подхода к разделению антропогенной и естественной составляющих СН была нами продемонстрирована на 2-х водоемах, испытывающих постоянное антропогенное давление [1]. Часть этих материалов излагается ниже. Одним из таких водоемов, имеющих большое историческое, культурное и народнохозяйственное значение является жемчужина средней полосы России - оз. Неро Ярославской области, на западном берегу которого стоит древнейший русский город - Ростов Великий.

Неро - самое большое озеро в пределах Волжского Поволжья. При среднем многолетнем уровне 93.75м (БС) длина его 13.2 км, максимальная ширина - 8.3 км, площадь зеркала 57.8 км², объем - 90×106 м³. В него впадает около 20 притоков, наибольший из которых р. Сара имеет длину 93 км. В эту реку сбрасываются коммунальные и промышленные стоки поселка Петровское и села Поречье-Рыбное, где расположен консервный завод. Вытекает из озера р. Векса Ростовская, которая через 5км сливается с р. Устье, образуя сравнительно многоводную р. Которосль. Последняя впадает в р. Волгу в пределах г. Ярославля [18]. Неро - мелководный водоем со средней глубиной 1.6 м. Около 80% акватории занимают участки с глубинами, близкими к 1 м, и только в средней части имеется ложбина с максимальной глубиной 4 м. Дно озера покрыто толстым слоем сапропеля, мощность которого на отдельных участках достигает 20 м, в среднем составляя около 5 м. Обширные про-

странства (более 20% акватории [6]) заняты высшей водной растительностью. Самые крупные массивы зарослей сосредоточены в юго-восточной части, да и многие другие заливы южного берега сплошь покрыты и пронизаны растениями. Пятнистость растительного покрова и меньшее ценотическое разнообразие характерны для северной части. Полосы растительности на западном и восточном берегах существенно уже, а в пределах городской черты практически отсутствуют [5]. Зимой, из-за создающихся анаэробных условий, часты заморы.

Пробы воды на приведенной схеме станций (Рисунок) отбирали с поверхностного горизонта (0.5 м) металлическим батометром и помещали в склянки с притертыми пробками объемом 1л. Для консервации туда же сразу вносили 25 мл четыреххлористого углерода. По возвращении в береговую лабораторию (спустя 2-4 часа) образцы переносили в большие делительные воронки. Дальнейшую обработку проб и измерения проводили в соответствии с изложенной выше методикой с ИКСпектрофотометрическим окончанием.

Содержание органического углерода в отдельной пробе определяли персульфатным методом [3]. За меру битумоидов принимали всю совокупность органических веществ, извлеченных из 1 л воды хлороформом [15], которые взвешивали после удаления растворителя.

Основываясь на всей совокупности гидрохимических и гидробиологических данных для оз. Неро в качестве заведомо незагрязненного был выбран участок в районе заказника - водное пространство, расположенное вдали от городской черты и устьев рек и со всех сторон окруженное густыми зарослями тростника (ст.12), полагая, что даже при сильном ветровом волнении туда не могут проникать воды, загрязненные нефтепродуктами. Только при характеристике зимней ситуации, в отсутствие необходимых данных по этому участку, использованы материалы по станции №15, куда, по всей вероятности, в подледный период также не могут попадать загрязненные воды.

В соответствии с полученными результатами в подледный период 1990г. в оз. Неро максимальные концентрации СН сосредоточены в северо-западной (ст.5) и центральной (ст.4д, дно) частях озера, откуда они сразу попадают в Веску (ст.6). Последняя, протекая по открытой местности до с. Белогостицы (место отбора проб), еще более обогащается углеводородами (табл.1). Содержание их, в целом невысокое, может доходить до 3% от суммы органических веществ.

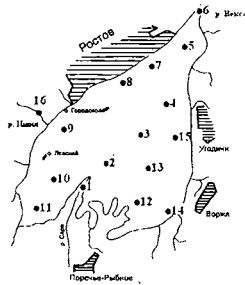


Рисунок. Схема станций отбора проб на оз. Неро.

Расчеты с использованием приведенной выше формулы показывают, что на станциях №№5,6,4д содержания углеводородов антропогенного происхождения во много раз превышают естественный фон (табл.1). Это дает основание полагать, что на северо-западной окраине оз. Неро (ст.5) имеется, или, по крайней мере, существовал в 1990г. заметный точечный источник нефтяного загрязнения, влияние которого распространялось вплоть до центральной зоны. Загрязнена нефтепродуктами и р. Ишня (ст.16). На всех указанных станциях содержание углеводородов во много раз превышало санитарные нормы - вплоть до 15 раз на р. Вексе (последний столбец табл.1). Здесь целесообразно еще раз подчеркнуть, что при оценке уровня превышения ПДК не имеет значения источник их происхождения; как естественные, так и искусственные СН вследствие идентичности их состава и строения воздействуют на биоту одинаковым образом.

В придонной воде как зимой, так и летом углеводородов больше, чем на поверхности (ст. 4п и 4д); выше здесь и концентрация органических веществ, но неравенство соотношений $СН_{общ} / ОВ$ в указанных точках свидетельствует о серьезных преобразованиях состава ОВ за время продвижения придонных вод к поверхности. Насколько и как это связано с метанообразованием из углеводородного сырья и с другими процессами трансформации ОВ в анаэробных условиях - предстоит выяснить. Неожиданный обратный характер носит вертикальное распределение битумоидов - в поверхностной пробе их почти в 3 раза больше, чем у дна.

Таблица 1. Пространственное и сезонное распределение суммы органических веществ (ОВ) углеводов (СН) и битумидов (БТ) в подледный период (6 марта) 1990г., мг/л. (здесь и далее в таблицах, п -поверхностная, д -придонная вода)

№ст	СН _{общ}	БТ	ОВ	СН _{общ} /ОВ,%	БТ/ОВ,%	СН _{сст}	СН _{ноф}	СН _{неф} /СН _{сст}	СН _{общ} /ПДК
1	0.013	0.45	21.6	0.06	2.1	0.049	-	-	0.3
2	0.083	0.67	21.8	0.38	3.1	0.050	0.033	0.7	1.7
4 п	0.028	0.80	16.3	0.17	4.9	0.037	-	-	0.6
4 д	0.350	0.28	25.1	1.40	1.1	0.057	0.293	5.1	7.0
5	0.400	0.43	21.1	1.89	2.0	0.048	0.352	7.3	8.0
6	0.740	0.68	23.1	3.20	2.9	0.053	0.687	13.1	14.8
7	0.025	1.14	19.8	0.13	5.8	0.045	-	-	0.5
15	0.028	0.38	12.3	0.23	3.1	0.028	0.000	0.0	0.6
16	0.210	0.43	24.4	0.86	1.8	0.056	0.154	2.8	4.2

Весной, ближе к концу половодья, характер пространственного распределения углеводов значительно меняется: максимальные концентрации начинают встречаться в притоках (ст.1 и 16) и прилегающих к ним участках (ст. 2 и 9), а также в районах южных плесов, где превышение ПДК достигает 7 и более раз (табл.2).

Как и зимой относительно высокие величины присущи северо-восточному участку (ст.5 и 7). На этих же участках, за исключением р. Ишни и ст.12, выбранной в качестве фоновой, присутствуют в заметных количествах и СН, входящие в состав нефтепродуктов. Почти повсеместное превышение санитарных норм по углеводам позволяет считать оз. Неро в этот период слабо загрязненным водоемом. В то же время некоторые его участки, такие как северо-восточный и устье р. Сары подвержены более сильному загрязнению.

Летом оз. Неро освобождается от большей части углеводов. Содержание их во время обильного «цветения» водорослей и параллельно развитых деструкционных процессов, за редчайшим исключением, ни в июне, ни в августе не превышает допустимых норм (табл.3).

Таблица 2. Распределение углеводородов, органического вещества и битумоидов в весенний период (20 апреля), мг/л.

№ ст	СН _{общ}	БТ	ОВ	СН _{бит} / ОВ, %	БТ/ОВ, %	СН _{ест}	СН _{неф}	СН _{доп} / СН _{ест}	СН _{общ} / ПДК
1	0.120	0.21	16.9	0.71	1.2	0.090	0.030	0.3	2.4
2	0.320	0.41	18.9	1.69	2.2	0.101	0.219	2.2	6.4
3	0.050	0.23	18.0	0.28	1.3	0.096	-	-	1.0
4	0.019	0.23	13.6	0.14	1.7	0.072	-	-	0.4
5	0.110	0.25	15.8	0.69	1.6	0.084	0.026	0.3	2.2
6	0.051	0.26	17.2	0.30	1.5	0.091	-	-	1.0
7	0.150	0.23	17.2	0.87	1.3	0.091	0.059	0.6	3.0
8	0.028	0.31	24.9	0.11	1.2	0.132	-	-	0.6
9	0.140	0.16	24.4	0.57	0.7	0.130	0.010	0.1	2.8
10	0.150	0.15	17.4	0.86	0.9	0.092	0.058	0.6	3.0
11	0.010	0.30	18.5	0.05	1.6	0.098	-	-	0.2
12	0.110	0.21	20.7	0.53	1.0	0.110	0.000	0.0	2.2
14	0.370	0.16	19.6	1.89	0.8	0.104	0.266	2.6	7.4
15	0.350	0.18	23.1	1.52	0.8	0.123	0.227	1.9	7.0
16	0.098	0.42	25.1	0.39	1.7	0.133	-	-	2.0

Почти на всей акватории естественная природная составляющая преобладает над антропогенной. Только Сара и прилегающий к ее устью небольшой район испытывают заметный антропогенный пресс. По этому показателю лето, пожалуй, наиболее благополучный период в «жизни» водоема.

Осенняя ситуация меняется в худшую сторону. Осенние паводочные воды вносят в озеро дополнительные количества углеводородов различного происхождения, которые в условиях пониженной фотосинтетической активности водорослей и снижения интенсивности деструкционных процессов не успевают трансформироваться в другие формы и накапливаются в водоеме. В результате концентрация СН начинает превышать ПДК почти на всей акватории (табл. 4). Санитарное состояние оз. Неро в этот период можно считать не совсем благополучным.

Таким образом, сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов накладывают существенный отпечаток на рассматриваемые соотношения на

Таблица 3. Распределение углеводов, органического вещества и битумидов в летний период (верхняя часть таблицы относится к июню, нижняя - к августу), мг/л.

№ст	СН _{общ}	БТ	ОВ	СН _{общ} / ОВ, %	БТ/ ОВ, %	СН _{сет}	СН _{несф}	СН _{несф} / СН _{сет}	СН _{общ} / ПДК
1	0.019	0.15	11.2	0.17	1.3	0.013	0.006	0.4	0.4
2	0.017	0.40	22.4	0.08	1.8	0.027	-	-	0.3
3	0.035	0.40	24.9	0.14	1.6	0.030	0.005	0.2	0.7
4	0.018	0.45	31.5	0.06	1.4	0.038	-	-	0.4
5	0.028	0.50	35.9	0.08	1.4	0.043	-	-	0.6
6	0.026	0.50	24.2	0.11	2.1	0.029	-	-	0.5
7	0.024	0.55	30.8	0.08	1.8	0.037	-	-	0.5
9	0.044	0.50	29.0	0.15	1.7	0.035	0.009	0.3	0.9
10	0.038	0.50	25.7	0.15	1.9	0.031	0.007	0.2	0.8
11	0.038	0.45	21.8	0.17	2.1	0.026	0.012	0.5	0.8
12	0.034	0.48	28.4	0.12	1.7	0.034	0.000	0.0	0.7
15	0.035	0.40	26.0	0.13	1.5	0.031	0.004	0.1	0.7
16	0.051	0.40	28.2	0.18	1.4	0.034	0.017	0.5	1.0
1	0.140	0.28	16.9	0.83	1.7	0.028	0.112	4.0	2.8
2	0.078	0.25	19.6	0.40	1.3	0.032	0.046	1.4	1.6
3	0.032	0.68	39.4	0.08	1.7	0.065	-	-	0.6
4 п	0.031	0.65	33.9	0.09	1.9	0.056	-	-	0.6
4 д	0.065	0.70	36.7	0.18	1.9	0.060	0.005	0.1	1.3
5	0.036	0.68	33.0	0.11	2.1	0.054	-	-	0.7
6	0.038	0.50	33.4	0.11	1.5	0.055	-	-	0.8
8	0.049	0.45	41.6	0.12	1.1	0.068	-	-	1.0
9	0.063	0.45	33.9	0.19	1.3	0.056	0.007	0.1	1.3
10	0.070	0.75	33.7	0.21	2.2	0.055	0.015	0.3	1.4
11	0.038	0.40	23.8	0.16	1.7	0.039	-	-	0.8
12	0.039	0.40	23.8	0.16	1.7	0.039	0.000	0.0	0.8
14	0.093	0.75	39.2	0.24	1.9	0.064	0.029	0.4	1.9
15	0.042	0.45	32.6	0.13	1.4	0.053	-	-	0.8
16	0.026	0.23	30.1	0.09	0.8	0.049	-	-	0.5

любом участке, в том числе и выбранном в качестве фона. Подобный результат был получен и при проведении систематических наблюдений на пруде Кадамовском (Ростовская область) с применением другого подхода к разделению естественной и антропогенной составляющих СН. «Было установле-

но, что концентрации естественных СН подвержены существенным колебаниям и обусловлены в значительной мере совокупностью протекающих в нем биологических процессов» [13].

Таблица 4. Распределение углеводов, органического вещества и битумоидов в осенний период (20 октября), мг/л.

№ст	СН _{общ}	БТ	ОВ	СН _{общ} /ОВ, %	БТ/ОВ, %	СН _{ост}	СН _{неф}	СН _{неф} /СН _{ост}	СН _{общ} /ПДК
1	0.075	0.40	28.4	0.26	1.4	0.143	-	-	1.5
2	0.150	0.60	27.9	0.54	2.1	0.141	0.009	0.1	3.0
3	0.058	0.45	29.9	0.19	1.5	0.151	-	-	1.2
4	0.058	0.60	29.5	0.20	2.0	0.149	-	-	1.2
5	0.090	0.60	31.2	0.29	1.9	0.158	-	-	1.8
6	0.240	0.30	29.3	0.82	1.0	0.148	0.092	0.6	4.8
7	0.070	0.35	28.6	0.24	1.2	0.144	-	-	1.4
8	0.038	0.35	31.2	0.12	1.1	0.158	-	-	0.8
9	0.180	0.45	29.5	0.61	1.5	0.149	0.031	0.2	3.6
10	0.058	0.25	24.6	0.24	1.0	0.124	-	-	1.2
11	0.088	0.30	23.1	0.38	1.3	0.116	-	-	1.8
12	0.120	0.30	23.8	0.51	1.3	0.120	0.000	0.0	2.4
14	0.053	0.30	30.8	0.17	1.0	0.155	-	-	1.1
15	0.080	0.20	-	-	-	-	-	-	1.6
16	0.018	0.25	35.0	0.05	0.7	0.176	-	-	0.4

Отсутствие необходимых данных по общему содержанию органических веществ при обработке экспериментальных материалов по оз. Плещеево [7] и Рыбинскому водохранилищу [8] вынудило использовать (в качестве меры оценки естественной составляющей) отношение углеводов к битумоидам СН/БТ. Применение этого критерия к зимним данным по оз. Неро приводит к качественно согласующимся результатам, полученным с помощью основного показателя СН/ОВ. Существенная рассогласованность результатов применения двух индикаторов нефтяного загрязнения (СН/ОВ и СН/БТ) к природным водам как в количественном, так и в качественном отношении, наглядно проявляется при обработке материалов весенней и более поздних съемок по оз. Неро. (табл. 5). Причины этого очевидны: само содержание гидрофобных компонентов в природных водах, составляющее обычно не более 10-20% от суммы органических веществ, сильно варьирует в пространстве и времени.

Таблица 5. Содержание углеводородов антропогенного происхождения ($CH_{\text{орг}}$) в оз. Неро в 1990г., рассчитанных по критериям СН/ОВ и СН/БТ, мкг/л.

№ст	март		апрель		июнь		август		октябрь	
	СН/ ОВ	СН/ БТ	СН/ ОВ	СН/ БТ	СН/ОВ	СН/ БТ	СН/ ОВ	СН/ БТ	СН/ ОВ	СН/ БТ
1	-36	-20	30	-116	6	-13	112	96	-68	-105
2	33	34	219	-31	-10	-30	46	13	9	-118
3	-	-	-46	-369	5	-22	-33	-46	-93	-262
4	-9	-31	-53	-128	-20	-2	-25	4	-91	-54
5	352	368	26	-115	-15	-2	-18	-30	-68	-82
6	687	690	-40	-305	-3	-22	-17	-73	92	-32
7	-20	-59	59	-447	-13	-57	-	-	-74	-386
8	-	-	-104	-171	-	-	-9	12	-120	-114
9	-	-	10	-85	9	17	7	21	31	8
10	-	-	58	40	7	8	15	50	-66	-26
11	-	-	-88	-205	12	23	-1	-2	-28	-76
12	-	-	0	-10	0	5	0	17	0	28
14	-	-	266	250	-	-	29	71	-102	-39
15	0	0	227	219	4	19	-11	18	-	-
16	154	178	-35	-38	17	35	-23	1	-158	-86

В заключение заметим, что аналогичные или близкие подходы применялись и при исследованиях другого важного компонента водных экосистем - донных отложений [7-9]. Однако необходимо иметь в виду, что они еще не прошли широкого апробацию. В частности, разделение на антропогенную и естественную составляющие СН часто проводилось с использованием содержания битумоидов, о недостатках которого было сказано выше

Суммируя все сказанное можно заключить, что применительно к гидроэкосистемам, надежным индикатором отсутствия нефтяного загрязнения является близость величин отношения общего количества углеводородов к содержанию органического вещества на фоновом и исследуемом участках водоема. Предложенная ранее одним из авторов формула, опирающаяся на этот результат, позволяет избежать неоправданно завышенных оценок степени загрязнения водоемов нефтепродуктами, т.к. устанавливает точную меру естественной и антропогенной компонент. Сезонные изменения в жизнедеятельности гидробионтов на фоновом участке накладывают ощутимый отпечаток на оценку доли СН антропогенного генезиса в общем их содержании и тем самым на оценку степени загрязнения водоемов. Использование биту-

моидов в качестве одной из составляющих меры техногенной нагрузки водоемов нефтепродуктами вместо валового органического вещества может приводить к ошибочным результатам и неоправданным затратам при проведении конкретных мероприятий по улучшению качества их вод.

Список литературы.

1. Бикбулатов Э.С., Бикбулатова Е., Ершов Ю.В., Степанова И.Э. Проблемы оценки нефтяного загрязнения в озерах Неро и Плещеево Ярославской обл. Водные ресурсы. 2002. (в печати).
2. Бикбулатов Э.С., Лебедев Ю.М., Литвинов А.С., Бикбулатова Е.М., Рошупко В.Ф., Ершов Ю.В., Цельмович О.Л. Гидрохимическая характеристика верхневолжских водохранилищ в меженный период 1997 г. Водные ресурсы, 2001, т. 28, №5, с. 606-614.
3. Бикбулатов Э.С., Сколинцев Б.А. Метод определения органического углерода в природных водах. Проблемы аналитической химии. Т.5. Методы анализа природных и сточных вод. М., Наука, 1977, с. 171-176.
4. Гапеева М.В., Гребенюк Л.П., Ершов Ю.В., Томилина И.И. Токсикологическая и тератогенная оценка загрязнения донных отложений нефтепродуктами и ртутью на примере водохранилищ Верхней и Средней Волги. Биология внутренних вод, 2001, №3, с. 85-91.
5. Довбня И.В. Высшая водная растительность оз. Неро. Современное состояние экосистемы оз. Неро, Рыбинск, 1991, с. 62-73.
6. Довбня И.В. Продукция гидрофильной растительности озера Неро. Инф. Бюл. ИБВВ РАН. 1995. №98, С. 13-16.
7. Ершов Ю.В. Содержание углеводов в воде и грунтах оз. Плещеево. Функционирование озерных экосистем. 1983, Рыбинск, с. 27-38.
8. Ершов Ю.В. Оценка загрязненности воды и грунтов Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища битумоидами и нефтепродуктами. Влияние стоков Череповецкого промузла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. 1990, Рыбинск, с. 12-19.
9. Ершов Ю.В., Баканов А.И., Бисеров В.И., Бикбулатова Е.М. Органическое вещество, битумоиды и углеводороды в донных отложениях водохранилищ Волги и их влияние на макрозообентос. Органическое вещество донных отложений волжских водохранилищ. 1993, С-Пб., Гидрометеоздат, с. 74-92.
10. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. 1975, М., Химия, 200 с.
11. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 1975, Л., Химия, 455с.
12. Семенов А.Д. (ред). Руководство по химическому анализу вод суши. 1977, Л., Гидрометеоздат, 541с.

13. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Содержание и критерии идентификации естественных углеводородов в поверхностных водах. Гидрохимические материалы, 1977, т. 66, с. 96-103.
14. Синельников В.Е. Люминесцентный анализ природных и загрязненных вод. Обнинск, 1968, 90 с.
15. Синельников В.Е. Люминесцентный анализ вод суши и моря. Обнинск, 1971, 170с.
16. Синельников В.Е., Ершов Ю.В., Ширшова А.И. Выделение органических веществ из пены, образующейся при экстракции 4-хлористым углеродом. Инф. бюл. ИБВВ АН СССР, 1973, №19, с. 63-65.
17. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод.. М., 1974, 783 с.
18. Фортунатов М.А., Московский Б.Д. Озера Ярославской области и перспективы их хозяйственного использования. Ярославль, 1970, 388с.
19. Carlberg S.R., Skarstedt C.B. Determination of small amounts of non-polar hydrocarbons (oil) in sea water. J. Cons. Int. Explor. Mer., 1972, v. 34, № 3, p. 506-515.
20. Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.) Water analysis. A practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. 1988, Springer-Verlag. Berlin, 804 p.
21. Matsumoto G. Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments - IV. Indicators of hydrocarbon pollution for waters. J. Water Res., 1982, v.16, №11, p. 1521-1527.
22. Wangersky P.G., Zika R.G. The analysis of organic compounds in sea water. 1978, Report №3, National Research Council of Canada, №1656, 178 p.

© Эколого-географические проблемы природопользования нефтегазовых регионов. Теория, методы, практика. Материалы 2-ой Международной научно-практической конференции. 2003. Нижневартовск. С. 108-119.

© Водные ресурсы. 2004. Т. 31. №1. С. 1-7.

Оглавление

От автора	3
Глава 1. Общие подходы к характеристике органического вещества природных вод	
1. Функциональные связи между общими характеристиками органического вещества природных вод	7
2. Оценка энергетических запасов органического вещества природных вод	20
3. Оценка методов установления энергетических эквивалентов органического вещества природных вод и почв	31
4. Органическое вещество в водохранилищах Средней и Нижней Волги	43
5. Структура карбонатно-кальциевой системы природных вод	54
4. Химический состав органического вещества фитопланктона	55
5. Гидрохимическая характеристика Верхневолжских водохранилищ в меженный период	63
Глава 2. Процессы трансформации биоэлементов.	
1. Скорость распада органического вещества отмершего фитопланктона	78
2. Влияние температуры на распад органического вещества синезеленых водорослей	90
3. Кинетические закономерности разложения органических веществ	98
4. Особенности соокисления гумусовых веществ природных вод в присутствии глюкозы	136
5. Распад органического вещества синезеленых водорослей в аэробных и анаэробных условиях	150
6. Цикличность в процессах биохимической трансформации природных органических веществ в статических условиях	170
Глава 3. Биогенная нагрузка на водоемы.	
1. Критические уровни нагрузок биогенными элементами водоемов европейской части России и прилегающих стран СНГ (бывшего СССР)	177
2. Оценка трофности Рыбинского водохранилища с помощью потенциала регенерации биогенных элементов	179
3. Модифицированная модель внешнего баланса веществ в	

водоемах	190
4. Функциональные связи между показателями удержания биогенных элементов в водоемах	191
5. Эмпирические зависимости в прогнозах содержания биогенных элементов в водоеме	192

Глава 4. Методологические и методические проблемы анализа биоорганических компонентов в природных водах.

1. Методы определения веса растворенного органического вещества природных вод	196
2. Применимость оптических методов определения органического вещества в природных водах	200
3. Влияние рН на оптические свойства органических соединений природных вод	208
4. Простой способ окисления органического вещества природных вод для определения углерода	211
5. Метод определения органического углерода в природных водах	218
6. Определение органического углерода персульфатным методом в водах, богатых хлоридами	224
7. Метод определения общего фосфора в природных водах	233
8. Определение содержания общего фосфора во взвешенном веществе природных вод	243
9. Определение общего содержания растворенных углеводов в природных водах в присутствии гумусовых веществ	247
10. Метод прямого определения растворимых белков в природных водах	255
11. Реактив для определения нитритов в природных водах	260
12. Газохроматографический метод определения нитритов	265
13. Критерий для выбора значений рН при потенциометрическом титровании смесей кислот	269
14. Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах	273
15. Оглавление	288

Научное издание

Э. С. Бикбулатов

**БИОЭЛЕМЕНТЫ И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ
В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ**

Утверждено к печати
Институтом биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина
Российской академии наук

Подписано в печать 26.11.2008 г. Формат 84×60/16.
Усл. печ. л. 19,7. Тираж 200 экз. Заказ № 1021.
Отпечатано согласно электронного оригинал-макета
в ОАО «Рыбинский Дом печати»
152901, г. Рыбинск, ул. Чкалова, 8.

Для заметок
