

УДК 556.114.7 (282.247.211)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ЕГО КОМПОНЕНТЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ГУМИДНОЙ ЗОНЫ

Зобкова М.В., Ефремова Т.А., Лозовик П.А., Сабылина А.В.

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, e-mail: efromova.nwpi@mail.ru

Представлен анализ данных по количественному составу аллохтонного и автохтонного органического вещества (ОВ) в поверхностных водах гумидной зоны. Содержание растворенного автохтонного ОВ изменялось незначительно (1,7–4,4 мгС/л) (по ХПК) и в среднем составляло $3,2 \pm 0,8$ мгС/л. Основное отличие исследованных водоемов было связано с различным содержанием в них аллохтонного ОВ, которое варьировалось в широких пределах, от 0,9 до 22,3 (в среднем $6,4 \pm 4,6$ мгС/л) мгС/л. В составе аллохтонного ОВ преобладают гумусовые вещества (89%), а на долю связанных углеводов приходится 7%. В автохтонном ОВ выявлены свободные углеводы (28%), липиды (3–4%) и белки (1,4%).

Ключевые слова: автохтонное и аллохтонное органическое вещество, гумусовые вещества, углеводы, липиды, белки, поверхностные воды гумидной зоны

ORGANIC MATTER AND ITS COMPONENTS IN SURFACE WATER OF HUMID ZONE

Zobkova M.V., Efremova T.A., Lozovik P.A., Sabylina A.V.

*Northern Water Problems Institute Karelian research center of RAS, Petrozavodsk,
e-mail: efromova.nwpi@mail.ru*

The data analysis of quantitative composition of autochthonous and allochthonous organic matter (OM) in surface water of humid zone was presented. Dissolved autochthonous OM changed slightly (1,7–4,4 mgC/l) (by chemical oxygen demand) and averaged $3,2 \pm 0,8$ mgC/l. The main difference of investigation reservoirs was associated with different content of allochthonous OM, which varied widely from 0,9 to 22,3 mgC/l (in average $6,4 \pm 4,6$ mgC/l). Humic substances dominate as part of allochthonous OM (89%), while proportion of bound carbohydrates accounted for 7%. Free carbohydrates (28%), lipids (3–4%) and proteins (1,4%) were determined in autochthonous OM.

Keywords: autochthonous and allochthonous organic matter, humic substances, carbohydrates, lipids, proteins, surface water of humid zone

Органическое вещество (ОВ) природных вод является сложной многокомпонентной системой, состоящей из огромного числа индивидуальных соединений. Эти соединения отличаются друг от друга строением, свойствами, происхождением, размером молекул и содержанием. В зависимости от источника происхождения ОВ природных вод делят на автохтонное и аллохтонное. Автохтонное ОВ представлено биохимически легкоокисляемыми продуктами (свободные углеводы, липиды, белки, летучие органические кислоты и др.), а аллохтонное – поступает с водосбора и со сточными водами.

Существуют качественные отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ [8]:

1) по соотношению перманганатной (ПО) и бихроматной (ХПК) окисляемости (для автохтонного ОВ они меньше, чем для аллохтонного);

2) по отношению $C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}$ (для аллохтонного ОВ выше, чем для автохтонного);

3) по способности к биохимическому окислению (автохтонное ОВ – легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое);

4) по интенсивности светопоглощения в видимой (для автохтонного значения

ниже, чем для аллохтонного) и УФ области спектра (для автохтонного значения выше, чем для аллохтонного).

Для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ была разработана методика разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлоза) в динамическом режиме [5]. Разработанная методика позволила количественно оценить составляющие ОВ природных вод. Целью работы было установить закономерности содержания и распределения автохтонного и аллохтонного ОВ и в их составе углеводов, липидов и белков в поверхностных водах гумидной зоны.

Исследование было проведено на 17 разнотипных водных объектах Республики Карелии и Ленинградской области в течение четырех гидрологических сезонов (в 2012 г. на малых озерах Карелии (Валгомозеро, Яндомозеро, Вегарусъярви, Салонъярви, Вендюрское, Урос, Урозеро, Крошнозеро, Святозеро), в 2013 г. – озерах (Шотозеро, Сямозеро, Каменное (центр. часть и губа Камалахта), Онежское (центр. часть, Петрозаводская и Кондопожская губы) и р. Шуя)

(рис. 1). В 2014 г. наблюдения проводились в период открытой воды на крупнейших озерах Европы – Онежском, Ладожском, а также р. Неве и оз. Верхнее (рис. 2).

Материалы и методы исследования

Для количественной оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ использовался адсорбционный метод [5], а также расчет по эмпирической формуле:

$$\rho_{авт} = 0,62 \text{ХПК} / \sqrt{\text{Hum}} - 0,35 [3],$$

где Hum – гумусность воды ($\text{Hum} = \sqrt{\text{цветность} \cdot \text{ПО}}$). Доли аллохтонного ОВ, полученные по адсорбции, оказались близки к расчетным по эмпирической формуле, между ними наблюдается тесная корреляция ($(\rho_{алл})_{эмп} = 1,0009(\rho_{алл})_{алс} + 0,0195$; $r = 0,92$). Выделение гумусовых веществ из аллохтонного ОВ и их разделение на фульвовые и гуминовые кислоты осуществлялось по стандартной методике [9]. Определение органического углерода осуществлялось УФ-персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока [1].

Определение концентрации липидов и углеводов проводилось по модифицированным методикам с L-триптофановым реактивом и с фосфованилиновым соответственно [4], а белков – с Кумасси R-250 [7].

Количественное определение форм углеводов в поверхностных водах осуществлялось по следующей схеме:

1) общее содержание углеводов ($Y_{общ}$) в исходной воде (растворенных, связанных с гумусовыми веществами и во взвеси);

2) свободных углеводов ($Y_{своб}$) в воде после удаления гумусовых веществ адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ);

3) растворенных углеводов ($Y_{раств}$) в воде после удаления взвешенных веществ центрифугированием;

4) содержание связанных углеводов ($Y_{связ}$) устанавливали по разности растворенных и свободных углеводов: $Y_{связ} = Y_{раств} - Y_{своб}$.

5) содержание взвешенных углеводов ($Y_{взв}$) определяли по разности $Y_{общ}$ и $Y_{раств}$, а также путем анализа взвеси, выделенной на стекловолоконных фильтрах (фильтрование проб воды через стекловолоконные фильтры «Ватман» GF/F, 0,7 мкм).

Результаты исследования и их обсуждение

Как уже указывалось, в гидрохимической практике широко используются отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ (Скопинцев, Гончарова, 1987). С помощью разработанной методики разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие [5] удалось проверить возможность использования отличительных признаков автохтонного и аллохтонного ОВ для их количественной оценки. Проведенные исследования на большом количестве образцов природной воды позволили установить значения отличительных признаков. Для соотношения ПО/ХПК величины автохтонного и аллохтонного ОВ составили 0,16–0,32 и 0,40–0,63 соответственно, для соотношения C:N значения автохтонного ОВ – меньше 15, а аллохтонного – больше 30, а соотношение $I_{инт}/\text{ХПК}$ в видимой области характеризуется низкими величинами для автохтонного (1–4) и более высокими для аллохтонного ОВ (6–9). Эти данные а также проведенный анализ зависимостей между соотношениями ПО/ХПК, C:N и $I_{инт}/\text{ХПК}$ и долей автохтонного ОВ показал отсутствие значимой корреляции между ними ($r = 0,35–0,50$). Это связано с тем, что ОВ природных вод постоянно трансформируется в ходе различных внутриводоемных процессов, в результате чего меняются и их характеристики.

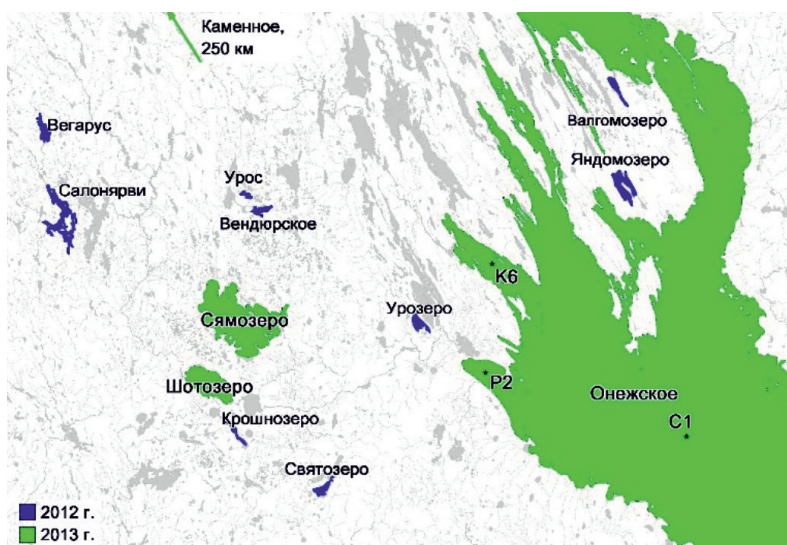


Рис. 1. Карта-схема отбора проб воды в 2012–2013 гг.

Анализируя данные по содержанию автохтонного и аллохтонного ОВ в природных водах, было установлено, что основное отличие исследованных водоемов было связано с различным содержанием в них аллохтонного ОВ при малой изменчивости автохтонного (рис. 3), что подтверждается и данными статистической обработки (табл.). Так, концентрации аллохтонного ОВ изменялись в широких пределах, от 0,9 до 22,3 мгС/л (в среднем $6,4 \pm 4,6$ мгС/л) (по ХПК), а наибольшие значения отмечены для высокогумусных озер (Верхнее, Вегарус, Салонъярви, Шотозеро), а наименьшие – для ультраолигогумусных озер (Урос и Урозеро).

В то же время содержание растворенного автохтонного ОВ изменялось в узких пределах (1,7–4,4 мгС/л) и в среднем составляло $3,2 \pm 0,8$ мгС/л. Наименьшие значения отмечены в олиготрофных озерах (Урос, Урозеро, Вендюрское и Каменное), а также в центральном плесе Онежского озера. Малая изменчивость содержания растворенного автохтонного ОВ указывает на то, что его количество не зависит от трофности водного объекта, и связано это с тем, что все исследованные объекты находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы здесь протекают на одном уровне.



Рис. 2. Схема расположения станций отбора проб на р. Неве и в истоке из оз. Ладожское в 2014 г.

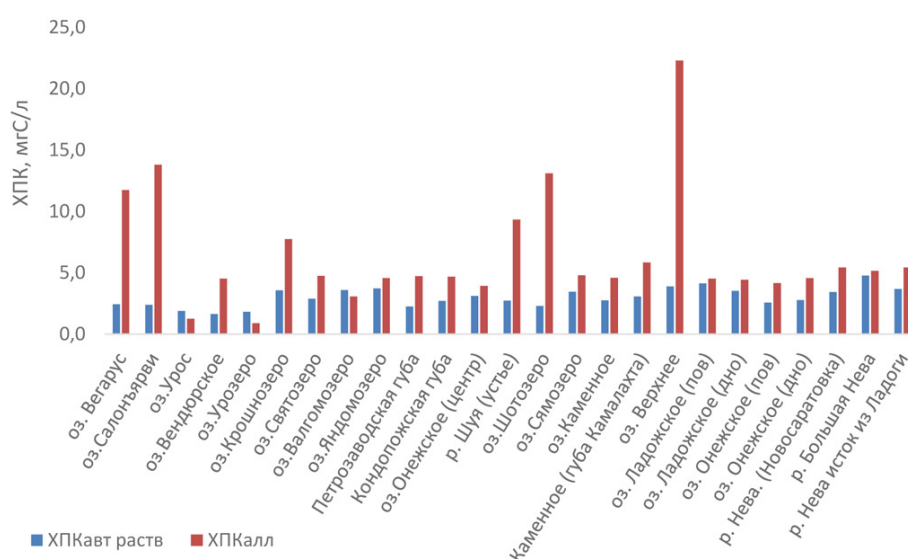


Рис. 3. Содержание растворенного автохтонного и аллохтонного ОВ в водных объектах Карелии

Статистические показатели содержания автохтонного и аллохтонного ОБ

| Параметры | Автохтонное ОБ | Растворенное автохтонное ОБ | Аллохтонное ОБ | $\rho_{\text{алл}}$ | $\rho_{\text{авт}}$ |
|------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| | мгО/л | | | | |
| Минимальное значение | 4,0 | 3,0 | 1,8 | 0,05 | 0,12 |
| Максимальное значение | 26,1 | 13,6 | 69,0 | 0,88 | 0,95 |
| Среднее значение | 9,8 | 8,0 | 17,1 | 0,58 | 0,42 |
| Стандартное отклонение | 3,7 | 2,3 | 13,3 | 0,17 | 0,17 |
| Первый квартиль | 7,4 | 6,7 | 9,8 | 0,49 | 0,32 |
| Третий квартиль | 11,7 | 9,7 | 21,5 | 0,68 | 0,51 |
| Медиана | 9,0 | 7,8 | 12,8 | 0,59 | 0,41 |

Пр и м е ч а н и е . Число проб (n) – 84.

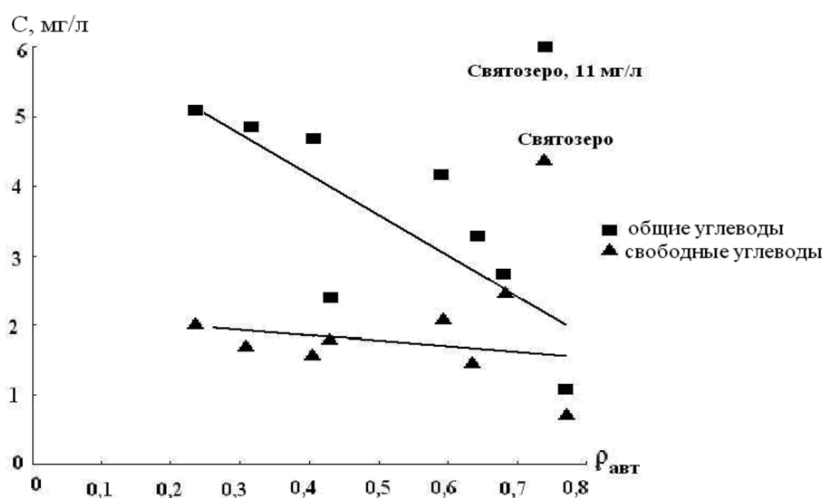


Рис. 4. Зависимость содержания углеводов в воде озер от доли автохтонного ОБ по данным наблюдений в летний период 2012 г.

Однако, при цветении воды в эвтрофных водоемах наблюдалось резкое увеличение содержания общего автохтонного ОБ и, в первую очередь, его взвешенной формы. Так, в оз. Святозеро летом 2012 г. во время цветения воды количество общего автохтонного ОБ достигало 9,3 мгС/л, из которого 68% приходилось на взвешенную форму (6,3 мгС/л).

В 2014 г. было проведено исследование содержания гумусовых веществ в составе аллохтонного ОБ (фульвовых и гуминовых кислот) на образцах высокогумусной воды, в которых доля аллохтонного ОБ достигала 0,83. В результате было установлено, что количество гумусовых веществ составляло в среднем 89% от суммарного содержания аллохтонного ОБ. Фульвовые кислоты преобладали в составе гумусовых веществ, на их долю приходилось в среднем 76%, а гуминовых кислот было все-

го 24%. Содержание углерода фульвовых кислот в различные сезоны года изменялось от 11,6 до 14,4 (в среднем $13,3 \pm 1,5$) мг/л, а углерода гуминовых – от 1,0 до 7,7 (в среднем $4,6 \pm 3,4$) мг/л.

Одновременно в исследуемых озерах в автохтонном и аллохтонном ОБ изучалось содержание биохимически лабильных веществ – углеводов, липидов и белков.

С помощью методики разделения ОБ на автохтонную и аллохтонную составляющие удалось впервые установить, что углеводы в воде представлены в трех формах: свободные в составе автохтонного ОБ, а также связанные как компонент аллохтонного ОБ и углеводы во взвеси.

Анализируя зависимость содержания углеводов от доли автохтонного ОБ, установлена важная закономерность, что общее содержание углеводов уменьшается с увеличением доли автохтонного ОБ,

а количество свободных углеводов мало меняется от его доли, за исключением эвтрофных озер в период цветения воды (рис. 4). Это доказывает, что в состав общих углеводов входят связанные углеводы, как компонент аллохтонного ОВ, а также свободные углеводы (моно, ди- и полисахариды), как часть автохтонного ОВ. Из всех объектов, представленных на рис. 4, существенно выделяется оз. Святозеро, в котором летом общая концентрация углеводов достигала 11,0 мг/л, а $Y_{\text{своб}}$ – 4,4 мг/л, но при этом наблюдалось цветение воды.

Наличие связанных углеводов является весьма закономерным, если учесть, что гумусовые вещества – это продукт конденсации лигнина, углеводов, белков и других веществ [2, 6]. По-видимому, в ходе анализа происходит расщепление гумусовых веществ с образованием углеводов и, таким образом, в связанных углеводах мы имеем углеводную составляющую гумусовых веществ.

Медианные концентрации общих углеводов в исследуемых водных объектах Карелии, включая Онежское и Ладожское озера, составили 3,3, а $Y_{\text{своб}}$ – 1,8, $Y_{\text{связ}}$ – 0,7 и $Y_{\text{взв}}$ – 0,6 мг/л. В поверхностных водах преобладают растворенные углеводы. В большей части объектов их доля равняется 82–96%, и только в эвтрофных озерах, особенно при цветении воды, она снижается до 43%. Количество углеводов во взвеси достигает небольшой величины (7–17%), в среднем 14%. Доля $Y_{\text{связ}}$ в составе аллохтонного ОВ в озерах изменялась в пределах 4–17%, в среднем – 7%. Тогда как количество $Y_{\text{своб}}$ в автохтонном ОВ было значительно больше (17–43%, в среднем 28%). Последние данные свидетельствуют о том, что $Y_{\text{своб}}$ вносят существенный вклад в автохтонное ОВ.

Содержание липидов в малых озерах Карелии изменяется в пределах от 0,10 до 0,97 мг/л (в среднем 0,32). Максимальная концентрация (0,97 мг/л) отмечалась при цветении воды эвтрофного оз. Святозеро в летний период 2012 г. В Ладожском и Онежском озерах количество липидов оказалось довольно близким к их содержанию в малых озерах (в среднем 0,33 мг/л).

Анализ связи содержания липидов от гумусности воды показал отсутствие такой зависимости, которая имела место для углеводов. Наблюдается слабый отрицательный тренд концентрации липидов с ростом гумусности воды, что связано с более высокой концентрацией липидов

в олиготрофных олигогумусных водоемах в весенний период, когда в них идет активная вегетация диатомового планктона, богатого липидами. Поэтому следует считать, что липиды в поверхностных водах находятся преимущественно в составе автохтонного ОВ и образуются в результате протекания продукционно-деструкционных процессов.

Если рассмотреть долю липидов от общего количества ОВ (по ХПК) по сезонам года, то ее среднесезонная величина изменяется в пределах 2,1–5,0%. Наибольшее значение, как и в случае содержания липидов, было отмечено весной – 5,0%. Летом и осенью оно составляло 3,5%. Зимой доля липидов была наименьшей – 2,1%. Полученные данные по количеству липидов в составе ОВ также отражают особенности функционирования фитопланктона по сезонам года. В распределении липидов по объектам выявлена следующая закономерность: наименьшая их доля отмечается в высокогумусных водоемах, а наибольшая – в олигогумусных олиготрофных озерах с высокой долей автохтонного ОВ. В составе автохтонного ОВ содержание липидов уже достигает 6,0–14%. Причем наибольшее значение отмечено в весенний период, в который, как известно, наиболее активно происходит вегетация диатомового планктона. Самая высокая доля липидов в автохтонном ОВ была отмечена летом в цветущем оз. Святозеро (14%).

Концентрация белков в малых озерах Карелии составляла 0,10–0,92 мг/л (в среднем 0,27), а в больших стратифицированных (Ладожском и Онежском) в вегетационный период изменялась в пределах 0,02–0,21 мг/л (в среднем 0,09). Доля белков от общего количества ОВ (по ХПК) в озерах составляет 1,4%. Как и в случае с липидами, не отмечается связи содержания белков с гумусностью воды, что дает основание полагать, что белки в поверхностных водах находятся преимущественно в составе автохтонного ОВ.

Заключение

Автохтонное ОВ в поверхностных водах гумидной зоны, также как углеводы, липиды и белки, характеризуется довольно малой изменчивостью их содержания, поскольку все исследованные водоемы находятся в одной климатической зоне, и продукционно-деструкционные процессы в них протекают с одинаковой интенсивностью. Единственное, что придает отли-

чие водным объектам гумидной зоны, это поступление в них аллохтонного ОВ, содержание которого изменяется в широких пределах.

Список литературы

1. Зобков М.Б., Зобкова М.В. Устройство для определения органического углерода в воде фотохимическим персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока и ИК-Фурье спектрометрическим детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – № 8, Т. 81. – С. 10–15.
2. Кононова М.М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 390 с.
3. Лозовик П.А. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии / П.А. Лозовик, А.К. Морозов, М.Б. Зобков, Т.А. Духовичева, Л.А. Осипова // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34, № 26. – С. 225–237.
4. Лозовик П.А., Ефремова Т.А., Сабылина А.В. Количественное определение содержания углеводов и липидов в поверхностных водах // Вестник МГОУ. – 2013. – № 3. – С. 57–62.
5. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2013. – № 3. – С. 63–68.
6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
7. Руководство по современным биохимическим методам исследования водных экосистем, перспективных для промысла и марикультуры. – М.: ВНИРО, 2004. – 123 с.
8. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // В кн.: Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л., 1987. – С. 95–117.
9. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1971. – 376 с.