

УДК 556.4(543.3:556.114.7)

П.М. Линник, Я.С. Іванечко

## КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У ВОДІ РІЧКИ РОСЬ ТА ЙОГО СЕЗОННІ ЗМІНИ

Узагальнено результати досліджень загального вмісту та сезонної динаміки розчинених органічних речовин, а також їхніх окремих груп (гумусові речовини, вуглеводи, білковоподібні речовини) у воді р. Рось протягом 2011-2012 років. Показано, що р. Рось характеризується порівняно невисоким вмістом розчинених органічних речовин, про що свідчить концентрація органічного вуглецю ( $C_{\text{орг}}$ ), яка варіювала в межах від 6,6 до 7,5 мг/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що в загальному балансі розчинених органічних речовин гумусові речовини становлять 65,5 %, вуглеводи – 10,9 % і білковоподібні речовини – 1,6 %.

**Ключові слова:** розчинені органічні речовини, компонентний склад, сезонна динаміка, молекулярно-масовий розподіл, гумусові речовини, вуглеводи, білковоподібні речовини, річка Рось.

### Вступ

Розчинені органічні речовини (РОР) природних поверхневих вод – це широкий спектр органічних сполук з різною будовою та властивостями. Для них характерна надзвичайна різноманітність компонентного складу, оскільки у воді одночасно знаходяться як прості низькомолекулярні (метан, одноатомні спирти, етери, нижчі карбонові кислоти), так і складніші органічні сполуки з ширшим діапазоном молекулярної маси, які виділяються гідробіонтами в процесі метаболізму або надходять з поверхні водозбору, чи десорбуються із донних відкладів, зокрема це білковоподібні речовини (БПР), вуглеводи, ліпіди тощо [2, 7, 24-28]. У природних водах наявні також складні продукти трансформації різнотипних біомолекул за дії різних біотичних та абіотичних чинників середовища, до яких належать гумусові речовини (ГР), а також складні угруповання ГР зі сполуками інших класів. Ці речовини утворюються як у самих водних об'єктах, так і надходять з поверхні водозбору внаслідок десорбції з ґрунтів [15, 20, 21, 26].

У поверхневих водах виявлено велику кількість органічних сполук, хімічна будова і властивості яких добре відомі [2, 26, 28]. Водночас, наявні РОР, хімічні властивості яких ще й дотепер залишаються повністю не з'ясованими, насамперед, це продукти трансформації різних біомолекул, до яких відносяться і речовини гумусової природи (терігенний і планктоногенний гумус), а також фракція речовин так званого “безбарвного” гумусу [13, 20, 23].

Вміст і компонентний склад РОР поверхневих водних об'єктів – це безпосередній результат і невід'ємна функція всіх фізико-хімічних та біохімічних процесів, що відбуваються у водному середовищі [2, 3, 12, 26-28, 33]. Одні з них спрямовані на деструкцію і зниження концентрації окремих груп РОР, інші, навпаки, зумовлюють її підвищення. Між усіма цими процесами існує динамічна рівновага, яка саме і визначає компонентне співвідношення РОР. Якісний і кількісний склад РОР поверхневих вод може бути різним і змінюватися залежно від фізико-географічних умов регіону, гідрологічного режиму водних об'єктів, особливостей їхньої фауни і флори, а також характеру й інтенсивності процесів, які в них відбуваються [2, 15, 16, 26, 28, 33].

РОР, безумовно, – невід'ємна складова природних поверхневих вод, яка виконує багато важливих для гідроекосистем функцій, а саме: бере участь у міграції біогенних та більшості мікроелементів, є важливим джерелом енергії, поживних елементів і органічного вуглецю для гідробіонтів. Окрім цього, органічні сполуки істотним чином впливають на вміст кисню у воді, а їхні міграційні шляхи залежать від стану кисневого режиму водойм [3]. Біологічно активні компоненти РОР хоча й містяться в малих кількостях, але разом з тим впливають на фізіологічні процеси гідробіонтів [26]. Представники деяких класів РОР, зокрема ГР, вуглеводів та БПР, характеризуються комплексують властивостями стосовно йонів різних металів, у тому числі й токсичних, і завдяки зв'язуванню в комплекси сприяють їхній детоксикації [10-12, 18, 26].

Вивченням компонентного складу РОР займалося багато як вітчизняних, так і зарубіжних вчених. Добре відомі роботи з вивчення органічних речовин водних об'єктів різних географічних зон професора Б.О. Скопінцева, який вважається основоположником органічної гідрохімії [31, 32]. Великий вклад у дослідження хімічної природи органічних речовин поверхневих вод зроблено професором

А.Д. Семеновим [24, 27, 28]. Чимало значимих робіт у галузі дослідження РОР поверхневих вод і, зокрема властивостей ГР, проведено Г.М. Варшал та її учнями [1, 30]. Чималий внесок у дослідження структури і властивостей ГР поверхневих вод було зроблено І.В. Перміноюю та її учнями [23]. Вагоме місце в дослідженнях закономірностей міграції гумусових речовин у поверхневих водах України займають роботи Н.М. Осадчої [21].

В Україні дослідженнями органічних сполук поверхневих вод у різні роки займались також Ю.Г. Майстренко, Г.О. Єнакі, А.К. Рябов. [6, 7, 15, 16]. Починаючи з 90-х років минулого століття, основним предметом досліджень стає компонентний склад РОР у різнотипних водних об'єктах та його сезонні аспекти. Основними об'єктами досліджень були річки басейну Дніпра, Прип'яті, а також Дніпровські водосховища [3, 5, 7, 15]. Проте значна частина водних об'єктів залишалась поза увагою таких досліджень.

Тому **метою нашої роботи було** дослідження загального вмісту та сезонної динаміки РОР і їхніх окремих груп (ГР, вуглеводів і БПР) у воді середньої ділянки річки Рось, а також вивчення молекулярно-масового розподілу речовин кожної з цих груп і його сезонних аспектів. Подібні дослідження на цьому водному об'єкті дотепер не проводилися, а наявні літературні дані характеризують лише загальний вміст РОР у воді цієї річки [4, 22].

### **Матеріали і методи досліджень**

Дослідженнями була охоплена ділянка р. Рось вище парку "Олександрія" (м. Біла Церква). На цій ділянці знаходиться середнє Білоцерківське водосховище. Відбір проб води здійснювався упродовж 2011-2012 рр. з поверхневого шару на глибині 0,3-0,4 м за допомогою батометра Рутинера. Оскільки нами вивчалася розчинна фракція органічних речовин, то проби води пропускали через мембранні фільтри Synpro (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм з метою відокремлення завислих частинок.

Перманганатну окиснюваність (ПО) води, хімічне споживання кисню (ХСК) та кольоровість води як непрямі показники загального вмісту РОР у цілому та ГР, зокрема, визначали за допомогою загальновідомих методик [17, 19].

Компонентний склад РОР вивчали згідно зі схемою, запропонованою авторами [29, 30]. Для розділення РОР на фракції з різною хімічною природою (кислотна, основна, нейтральна) застосовували метод йонообмінної хроматографії з використанням целюлозних сорбентів – діетиламіноетилцелюлози (ДЕАЕ-целюлоза) і карбоксиметилцелюлози (КМ-целюлоза). З цією метою фільтрат природної води об'ємом 1,0-1,5 дм<sup>3</sup> послідовно пропускали через скляні колонки із зазначеними сорбентами. Висота колонок становила 20 см, діаметр – 3 см, висота шару сорбентів складала 2-3 см, швидкість проходження природної води через колонки – 1 см<sup>3</sup>/хв. На ДЕАЕ-целюлозі відбувалася сорбція речовин з негативним знаком заряду – кислотної фракції РОР, переважну частину якої складають ГР, хоча в невеликій кількості містяться й інші негативно заряджені органічні сполуки, зокрема йони карбонових кислот [29]. На колонці з КМ-целюлозою сорбувалися речовини з позитивним знаком заряду, що входять до основної фракції, це переважно БПР, але в незначній мірі містяться також аміни та інші органічні сполуки [28]. У розчині після проходження природної води через колонки з йонітами містилися речовини нейтральної природи, серед яких домінують вуглеводи, але окрім них можуть знаходитися й інші нейтральні речовини, зокрема спирти, етери, альдегіди тощо, концентрації яких зазвичай дуже низькі [28].

Десорбцію ГР здійснювали в три стадії, оскільки саме тристадійна десорбція забезпечує більш повне їхнє вилучення з ДЕАЕ-целюлози [9]. На першій стадії як елюент використовували 0,3 моль/дм<sup>3</sup> розчин КОН. На другій стадії з метою руйнації неорганічних колоїдів, що могли утворитися в процесі першої стадії, крізь колонку пропускали 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчин Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На третій стадії 0,3 моль/дм<sup>3</sup> розчином КОН десорбовували залишки ГР, які були в складі колоїдних частинок і з цієї причини не вилучились на першій стадії. Вилучення БПР з КМ-целюлози досягалось за допомогою елюювання 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчином НСІ. Об'єми елююваних розчинів ГР і БПР складали зазвичай по 25 см<sup>3</sup>, завдяки цьому відбувалося значне концентрування речовин зазначених груп РОР (не менше ніж у 40-60 разів). Нейтральна фракція РОР залишалась неконцентрованою, тому її концентрування здійснювали методом виморожування в 10-12 разів.

Концентрати речовин усіх трьох груп POP надалі використовували для вивчення їхнього молекулярно-масового розподілу методом гель-хроматографії. Для цього застосовували скляні колонки, заповнені гелями марок HW-50F і HW-55F (TSK GEL, Японія), які були попередньо відкалібровані за допомогою розчинів поліетиленгліколів з відомою молекулярною масою (20, 15, 2, 1 кДа), глюкози (180 Да) і альбуміну, вилученого із людської сироватки (68 кДа). Вільний об'єм колонок встановлювали за допомогою розчину блюдекстрану (2000 кДа). Колонку з гелем марки HW-50F використовували для вивчення молекулярно-масового розподілу ГР, а колонку з гелем марки HW-55F – для фракціонування БПР та вуглеводів. Елюювання речовин зазначених груп проводили 0,025 моль/дм<sup>3</sup> фосфатним буферним розчином рН ≈ 7. Фракції, об'ємом по 15 см<sup>3</sup> кожна, збирали в скляні пробірки (всього 17) з використанням колектора фірми DOMBIFRAK (Україна). Молекулярну масу речовин в окремих фракціях POP встановлювали за допомогою калібрувальних графіків “ $V_e/V_0 - \lg M$ ”, де  $V_e$  – об'єм виходу речовин з відомою молекулярною масою,  $V_0$  – вільний об'єм колонки,  $\lg M$  – логарифм молекулярної маси речовин, що використовувалися для калібрування колонки.

Концентрацію ГР у концентратах природної води і фракціях після гель-хроматографічного розділення визначали спектрофотометрично з використанням градуювального графіка “Оптична густина при 254 нм – концентрація ГР, мг/дм<sup>3</sup>”. Спектри поглинання розчинів ГР реєстрували за допомогою спектрофотометра Unicо UV 2800. Концентрацію БПР та вуглеводів визначали фотометрично – відповідно за методом Лоурі-Фоліна та з використанням антронового реагенту [6, 24]. Для побудови відповідних градуювальних графіків застосовували бичачий альбумін та глюкозу.

## **Результати досліджень та їх обговорення**

### *Коротка характеристика об'єкта досліджень*

Річка Рось – права притока Дніпра, бере свій початок з балки Дубина поблизу с. Ординці Погребищенського району Вінницької області на висоті 270 м над рівнем моря. Належить до річок середньої величини, загальна довжина річки складає 346 км, водозбірна площа – 12,6 тис. км<sup>2</sup>. Басейн річки знаходиться в лісостеповій фізико-географічній зоні на

території чотирьох областей України (Київська, Вінницька, Житомирська, Черкаська). На річці споруджено 10 водосховищ [4].

Живлення річки відбувається переважно завдяки дощовим, сніговим та підземним водам. Гідрологічний режим характеризується добре вираженою весняною повінню, низькою літньою меженню, яка супроводжується незначними дощовими паводками. В осінній період спостерігається підняття рівня через дощі, а взимку – через відлиги [4].

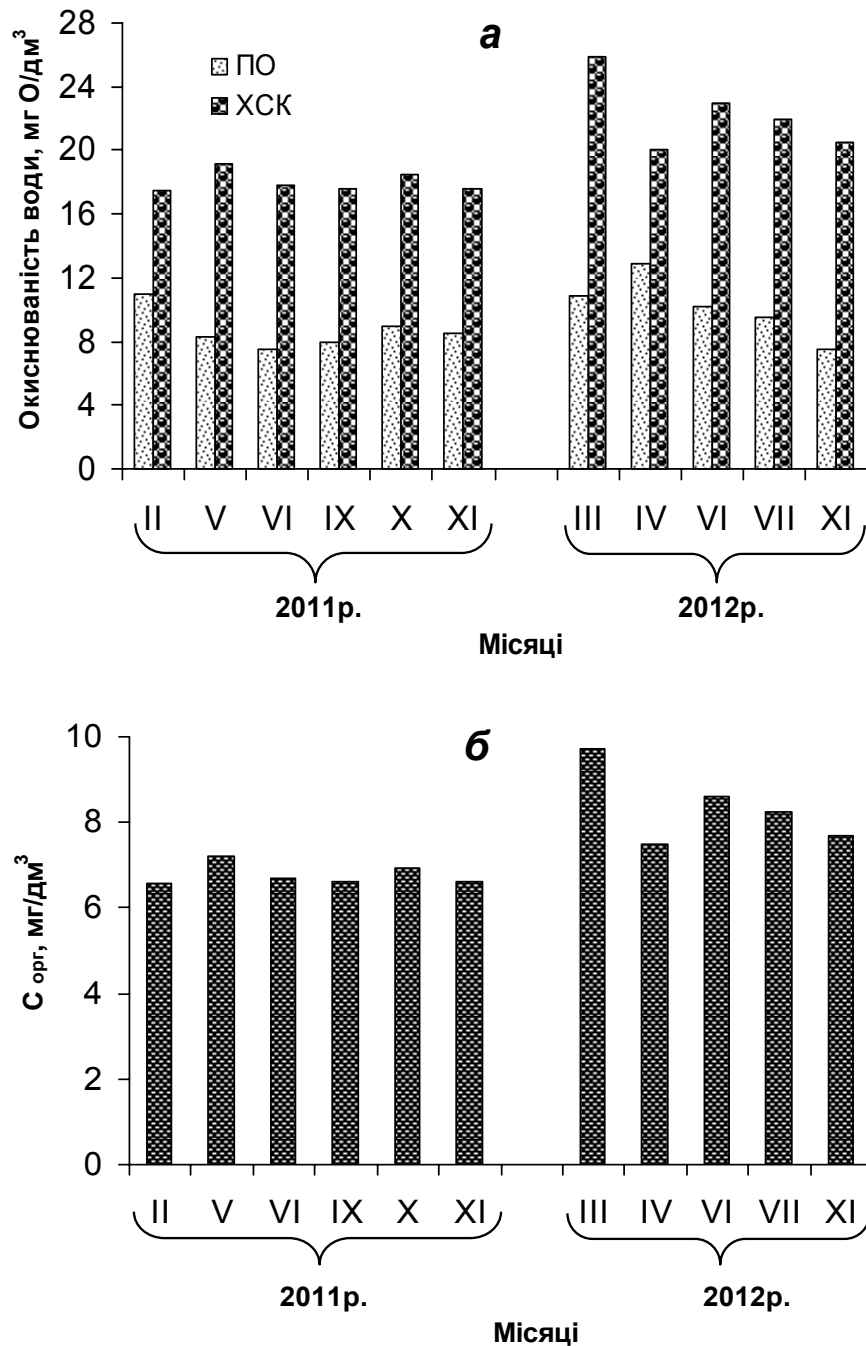


Рис. 1. Сезонні зміни ПО і ХСК (а) та вмісту  $C_{орг}$  (б) у воді р. Рось протягом 2011-2012 рр.

Середньорічні показники мінералізації води р. Рось протягом 1995-2006 рр. знаходилися в межах 470-584 мг/дм<sup>3</sup>. Середньорічні величини ПО і ХСК за цей же період змінювалися в інтервалі відповідно від 5,7 до 7,7 і від 25,0 до 35,0 мг О/дм<sup>3</sup> [22].

### Загальні характеристики вмісту РОР

Результати визначення загальних показників концентрації органічних речовин свідчать про те, що р. Рось не належить до водних об'єктів з високим вмістом РОР, оскільки величини ПО і ХСК на досліджуваній ділянці змінювались в межах 7,5-12,9 та 17,5-25,9 мг О/дм<sup>3</sup>, а їхні середні значення за весь період досліджень не перевищували 9,4 та 19,9 мг О/дм<sup>3</sup> (рис. 1)

Максимальні значення ПО і ХСК були характерними для березня 2012 р., а мінімальні спостерігалися взимку та восени 2011 р. Концентрація  $C_{орг}$ , що була розрахована за формулою  $C_{орг} = 0,375 \times ХСК$ , не перевищувала в середньому 7,5 мг/дм<sup>3</sup> і змінювалася в межах від 6,6 до 9,7 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальне її значення припадало на початок весни 2012 р., а мінімальне – на осінь 2011 р. Слід зазначити загальне підвищення вмісту РОР у воді річки протягом 2012 р., про що свідчить величина середньорічної концентрації  $C_{орг}$ , яка в 2012 р. складала 8,4 мг/дм<sup>3</sup>, тоді як у 2011 р. її значення не перевищувало 6,8 мг/дм<sup>3</sup>.

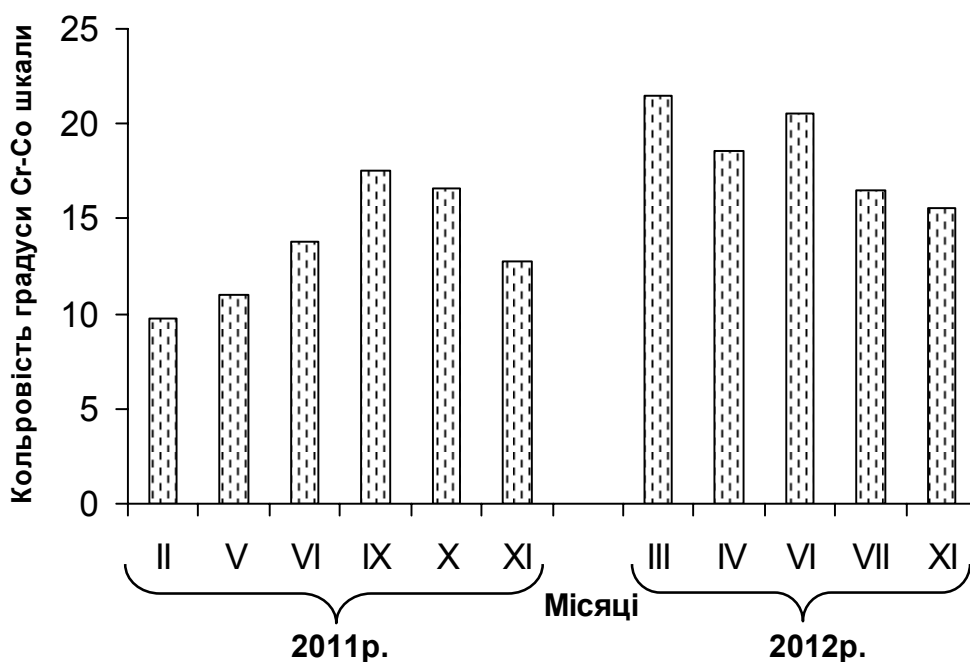


Рис. 2. Сезонні зміни кольоровості води р. Рось протягом 2011-2012 рр.

Виявлено, що і до висококольорових водних об'єктів р. Рось також не належить, бо кольоровість води протягом досліджуваного періоду була невисокою і змінювалася в межах від 9,8 до 21,5 ° дихроматно-кобальтової шкали (рис. 2). Максимальне значення спостерігалось весною 2012 р., а мінімальне – взимку 2011 р. Варто зазначити, що середнє значення кольоровості води річки протягом 2012 р. також було вищим порівняно з таким у 2011 р. і становило 18,5 ° Cr-Co-шкали проти 13,6 ° Cr-Co-шкали.

Використовуючи формулу, запропоновану авторами [14], а також отримані нами величини ПО, ХСК і кольоровості води, було розраховано частку автохтонних та алохтонних органічних речовин (рис. 3).

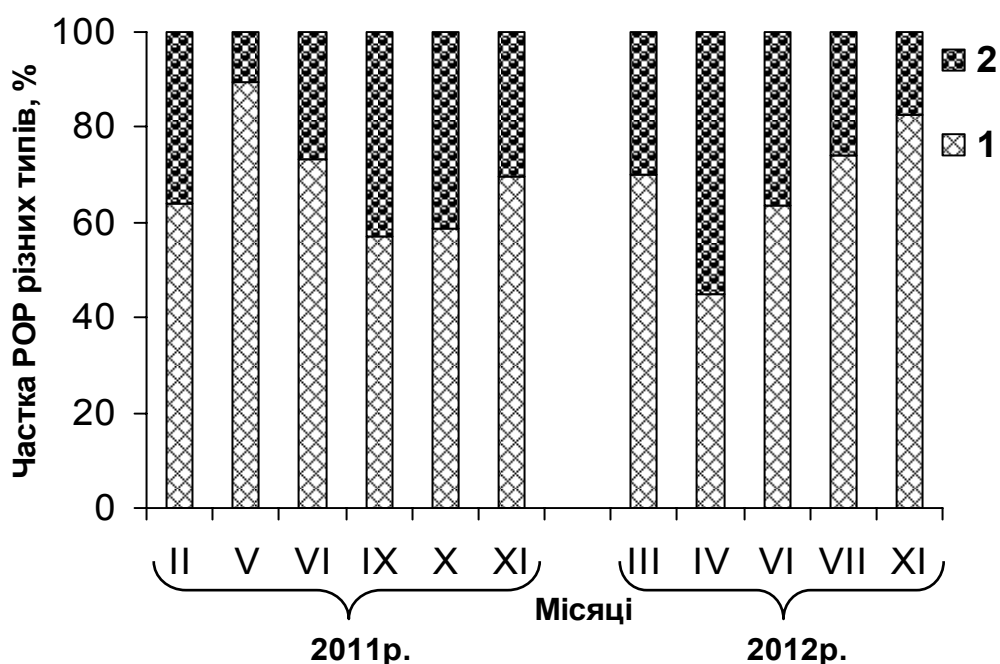


Рис. 3. Сезонні зміни співвідношення автохтонних (1) і алохтонних (2) POP у воді р. Рось протягом 2011-2012 рр.

Нагадаємо, що до автохтонних належать ті органічні речовини, які утворюються в самій водоймі внаслідок внутрішньоводоймних процесів (виділення водяними організмами, десорбція з донних відкладів тощо). Тоді як алохтонні POP надходять до водних об'єктів з річковим та поверхнево-схиловим стоком.

Як виявилось, переважну частину POP у воді р. Рось складають автохтонні органічні сполуки. Їхня масова частка становить у середньому 68,2 % і змінюється в межах від 45,0 до 89,6 %. Логічно було б припустити, що у воді річки з постійною течією повинні домінувати POP



алохтонного походження, але одержані результати не підтверджують цього. Якщо на це подивитися з іншого боку, виходячи із характеристик, що були використані в розрахунках (ПО, ХСК, кольоровість води), то стає зрозумілим, що запропонована формула диференціює РОР, що утворюються в самих водних об'єктах, і органічні речовини, які надходять з ґрунтового покриву та боліт. Зокрема, мова йде про гумус та його різновиди – планктоногенний (водяний) [26, 32] і теригенний, який утворюється в ґрунтах та болотах внаслідок відмирання вищої наземної рослинності [20, 32]. Водяний гумус характеризується низькими показниками кольоровості води і відношення ПО/ХСК, а для теригенного, навпаки, характерні більші значення ПО/ХСК і кольоровості води [14, 32]. Зважаючи на те, що русло р. Рось зарегульовано [4], у ній створюються сприятливі умови для продукування і накопичення автохтонних РОР. Наші дослідження проводилися, по суті, на середньому Білоцерківському водосховищі [4]. Тому цілком вірогідно, що саме це і стало причиною переважання в ньому автохтонних органічних речовин внаслідок домінування внутрішньоводоймних процесів їхнього формування.

#### *Вміст і сезонна динаміка ГР*

Гумусові речовини – найпоширеніша група РОР природних поверхневих вод, яка виконує чимало важливих для гідроекосистем функцій. Утворюються вони в ґрунтах, а також у поверхневих водах внаслідок складних фізико-хімічних процесів трансформації залишків різнотипних біомолекул за дії біотичних та абіотичних чинників середовища [20, 21, 26]. Структура і властивості ГР залежать значною мірою від природи та властивостей тих речовин, з яких вони утворилися [26].

Позитивна роль ГР у гідросфері в тому, що вони є важливим джерелом органічного вуглецю, біогенних та мікроелементів для водяних організмів. Крім того, ГР найбільшою мірою серед інших досліджуваних груп РОР проявляють здатність до комплексоутворення з йонами багатьох токсичних металів, переводячи їх в малотоксичні або нетоксичні для гідробіонтів форми [11-13]. Відомо також, що високомолекулярні фракції ГР беруть участь у детоксикації органічних ксенобіотиків ароматичного ряду (феноли, бенз(а)пірен тощо) [13, 23].

Деякий негативний вплив ГР проявляється, насамперед, на стані кисневого режиму водних об'єктів, який за високої їхньої концентрації

може погіршуватися. Це зумовлено тим, що певна частина кисню витрачається на їхнє окиснення, незважаючи на те, що це біохімічно стійкі речовини [32]. За підвищених концентрацій ГР у водному середовищі зростає інтенсивність поглинання ними ультрафіолетових сонячних променів, внаслідок чого пригнічуються процеси фотосинтезу і, як наслідок, знижується продукційна активність фітопланктону. Натомість зростання концентрації ГР у водному середовищі позитивно впливає на супутній бактеріопланктон, який при цьому активніше росте і розвивається, хоча таке явище небажане [26].

Результати спектрофотометричного визначення концентрації ГР свідчать про те, що їхній вміст у воді р. Рось виявився порівняно невисоким і варіював у межах від 7,6 до 13,0 мг/дм<sup>3</sup>, а середня величина не перевищувала 9,7 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 4).

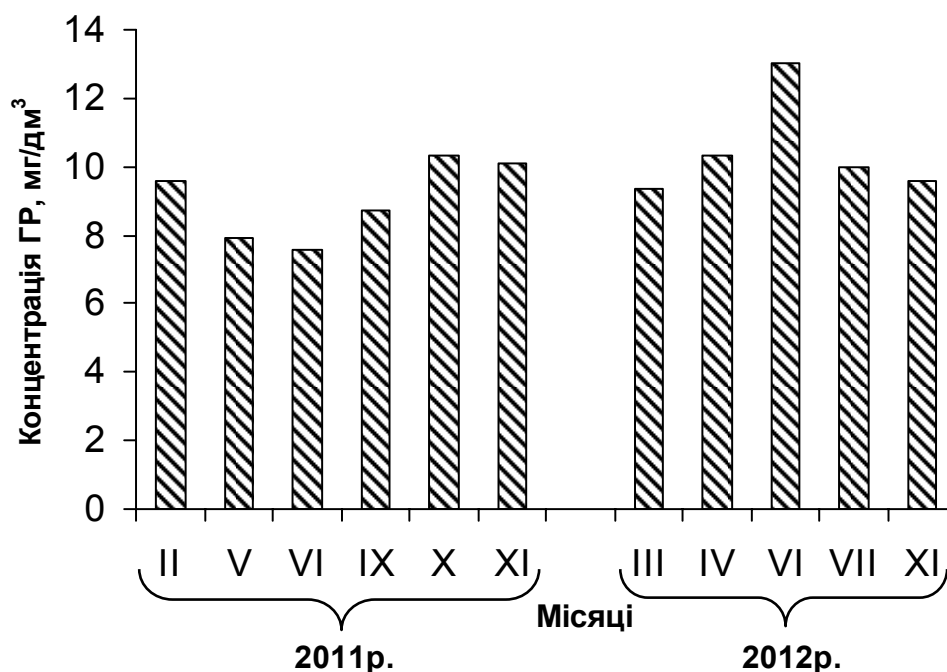


Рис. 4. Сезонні зміни концентрації розчинених ГР у воді р. Рось протягом 2011-2012 рр.

Розглянемо сезонну динаміку ГР детальніше. Звертає на себе увагу та обставина, що сезонні коливання концентрації ГР у цілому виявилися незначними. Деяке зниження вмісту ГР було помітним навесні і влітку 2011 р., що, швидше за все, є наслідком розбавлення талими і дощовими водами. Упродовж осені відмічалось зростання вмісту ГР до 10,3 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальна концентрація ГР спостерігалася влітку 2012 р. Треба

зауважити, що середньорічний вміст ГР у 2011 р. становив  $9,0 \text{ мг/дм}^3$ , тоді як у 2012 р. –  $10,5 \text{ мг/дм}^3$ .

Отримані дані підтверджують те, що в р. Рось немає болотного живлення і з цієї причини високих концентрацій ГР тут бути не повинно [4]. Цілком вірогідно, що значна частина виявлених у воді ГР має планктоногенне походження, оскільки для річки Рось характерні високі значення частки автохтонних РОР (див. рис. 3).

Між концентрацією ГР і кольоровістю води наявний хороший кореляційний зв'язок з коефіцієнтом кореляції  $r = 0,67$ .

Результати дослідження молекулярно-масового розподілу ГР та його сезонних змін показали (рис. 5), що у воді річки приблизно в однаковій мірі містяться ГР як з більшою молекулярною масою ( $>5,0 \text{ кДа}$ ), так і ті, молекулярна маса яких не перевищує  $2,0 \text{ кДа}$ . Середні значення їхніх масових часток складали відповідно  $54$  і  $46 \%$ , а інтервали сезонних варіацій протягом досліджуваного періоду знаходилися в межах  $44,2\text{-}68,4 \%$  і  $31,6\text{-}55,8 \%$  відповідно. При цьому максимальним вмістом характеризувалася фракція ГР з молекулярною масою  $5\text{-}20 \text{ кДа}$ . Сезонних змін зазнали практично всі фракції гумусу, але найбільше вони стосувалися фракції з молекулярною масою  $1,0\text{-}2,0 \text{ кДа}$ . Її частка змінювалася в межах від  $12,7$  до  $37,1 \%$  загального вмісту ГР. Зазначено, що відносний вміст фракції з найбільшою молекулярною масою ( $>20 \text{ кДа}$ ) був найвищим наприкінці осені 2011 р. та 2012 р. і досягав  $17,8$  та  $10,2 \%$  відповідно.

#### *Вміст і сезонна динаміка вуглеводів*

Під назвою вуглеводи об'єднана велика група речовин, які належать до таких класів органічних сполук як багатоатомні альдегідоспирти і багатоатомні кетонспирти (альдози і кетози). У водному середовищі вуглеводи знаходяться як у вигляді низькомолекулярних мономерів (моносахариди: глюкоза, фруктоза, маноза), так і у вигляді різних угруповань з більшою молекулярною масою (олігосахариди і полісахариди) [25, 27, 28]. Вуглеводи зустрічаються також у складі різноманітних комплексів з речовинами інших класів [28], серед яких найпоширенішими є гліколіпідні та глікопротеїдні угруповання, а також складні ансамблі вуглеводів з речовинами гумусової природи [13].

Найпростіші цукристі речовини утворюються під час фотосинтезу. При цьому прісноводний фітопланктон розглядається як найпотужніше джерело надходження автохтонних вуглеводів у водне середовище, а

отже їхня сезонна динаміка значною мірою залежить від коливань продукційної активності саме водоростевих клітин [25].

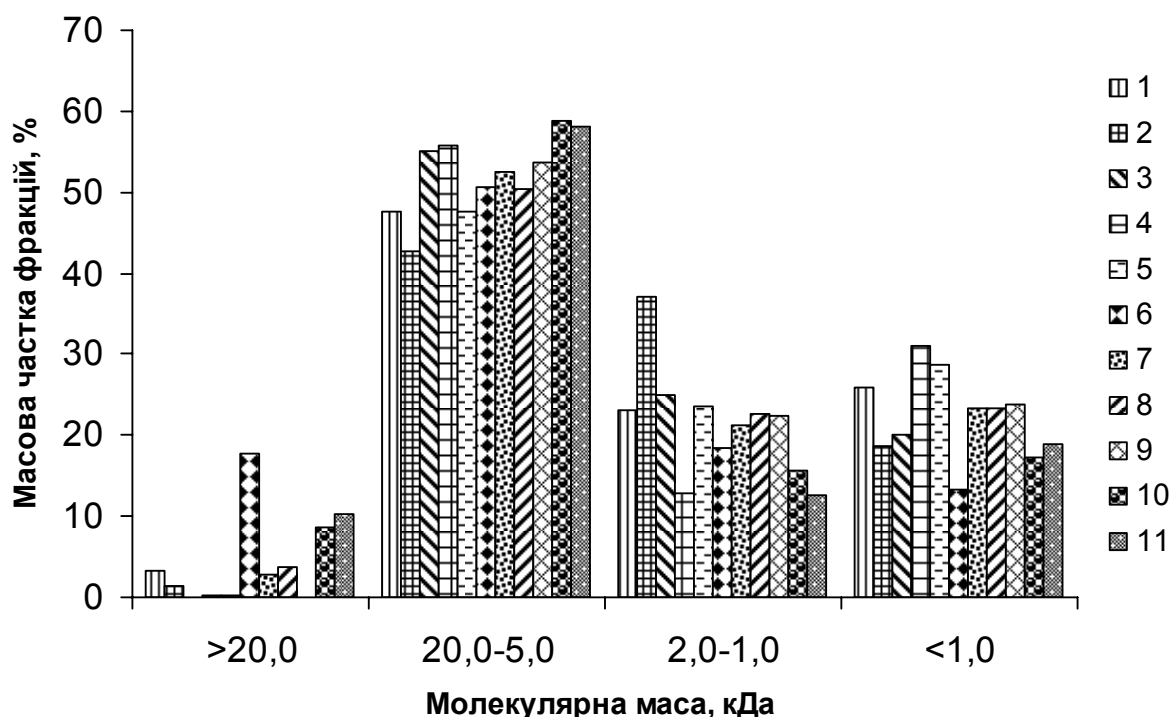


Рис. 5. Молекулярно-масовий розподіл ГР, вилучених з води р. Рось, та його зміни протягом 2011-2012 рр.

Тут і на рис. 9: 1 – лютий, 2 – травень, 3 – червень, 4 – вересень, 5 – жовтень, 6 – листопад 2011р.; 7 – березень, 8 – квітень, 9 – червень, 10 – липень, 11 – листопад 2012 р. Масову частку окремих фракцій (у %) розраховували до загального вмісту ГР

Надходження сахаридів відбувається також внаслідок розкладу решток різних рослинних організмів і під час вимивання з поверхні водозбору та торфовищ, незначна частина може потрапляти разом з атмосферними опадами [33].

Вуглеводи відіграють дуже важливу роль у гідроекосистемах, оскільки вони, насамперед моносахариди і глюкоза, – найдоступніше джерело енергії для водяних організмів, а полісахариди і, зокрема целюлоза складають основу клітинних оболонок рослинних організмів [25]. Важливим є також те, що вуглеводи здатні до комплексоутворення з йонами різних металів і завдяки цьому беруть участь у їхній міграції [10].

Результати фотометричних визначень указують на помітно високий вміст вуглеводів у воді річки протягом усього досліджуваного періоду

(рис. 6). Як виявилось, їхня концентрація змінювалася в доволі широких межах – від 0,7 до 3,0 мг/дм<sup>3</sup>, а її середнє значення становило 1,4 мг/дм<sup>3</sup>.

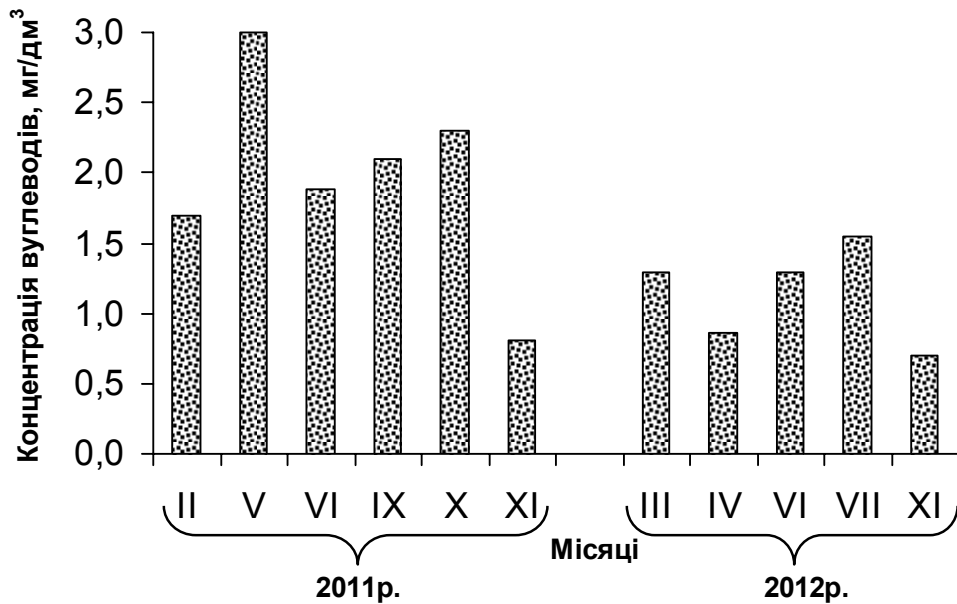


Рис. 6. Сезонні зміни концентрації розчинених вуглеводів у воді річки Рось протягом 2011-2012 рр.

Розглянемо сезонні зміни концентрації сахаридів детальніше. Узимку 2011 р. було відмічено досить високий вміст вуглеводів – 1,7 мг/дм<sup>3</sup>. Це явище, швидше за все, зумовлене масовим розкладом фітопланктону в несприятливих для життєздатності умовах. Упродовж весняного періоду цього ж року відбувалося зростання концентрації сахаридів аж до максимального рівня за весь досліджуваний період. Таке підвищення, безумовно, свідчить про високу активність процесів виділення вуглеводів прісноводним фітопланктоном [25, 26, 27]. На початку літа 2011 р. відмічено досить різке зниження вмісту вуглеводів, що може бути зумовлене різними причинами. Цілком вірогідно, що одна з них полягає в посиленій асиміляції та розкладі розчинених цукристих речовин мікроорганізмами за умов підвищеної температури води [25]. На початку і в середині осені 2011 р. відбувалося помітне зростання концентрації розчинених вуглеводів. Підвищення їхнього вмісту восени пов'язане, вірогідно, як з прижиттєвими, так і з посмертними виділеннями фітопланктону, які відбуваються в цей період. Під кінець осені стало помітним зниження концентрації сахаридів, а це, швидше за все, зумовлено гальмуванням процесів їхньої продукції в холодну пору року.

Протягом 2012 р. таких високих значень вмісту розчинених вуглеводів не спостерігалось. Найвища концентрація проявлялася в

середині літа, хоча її значення не перевищувало  $1,6 \text{ мг/дм}^3$ , а наприкінці осені 2012 р. вміст розчинених вуглеводів знизився до мінімального за весь період досліджень. Слід також зазначити, що середньорічний вміст вуглеводів за період 2011 р. становив майже  $2,0 \text{ мг/дм}^3$ , тоді як у 2012 р. його значення не перевищувало  $1,1 \text{ мг/дм}^3$ . Це явище може бути зумовлено впливом багатьох чинників, які важко і складно ідентифікувати.

Отримані дані, безперечно, свідчать про високу інтенсивність процесів продукування і деструкції розчинених вуглеводів протягом року, а також про сприятливі умови для розвитку фітопланктону у воді р. Рось, що певною мірою є наслідком її зарегулювання.

Нижче (рис. 7) наведено дані про молекулярно-масовий розподіл вуглеводів у воді р. Рось та його сезонні зміни. Як засвідчили результати гель-хроматографічних досліджень, для вуглеводів води р. Рось характерний широкий спектр молекулярної маси, а це, в свою чергу, дає підстави говорити про одночасну наявність як низькомолекулярних простих цукрів, так і складних оліго- і полісахаридів, а також, можливо, їхніх комплексних угруповань зі сполуками інших класів [27, 28].

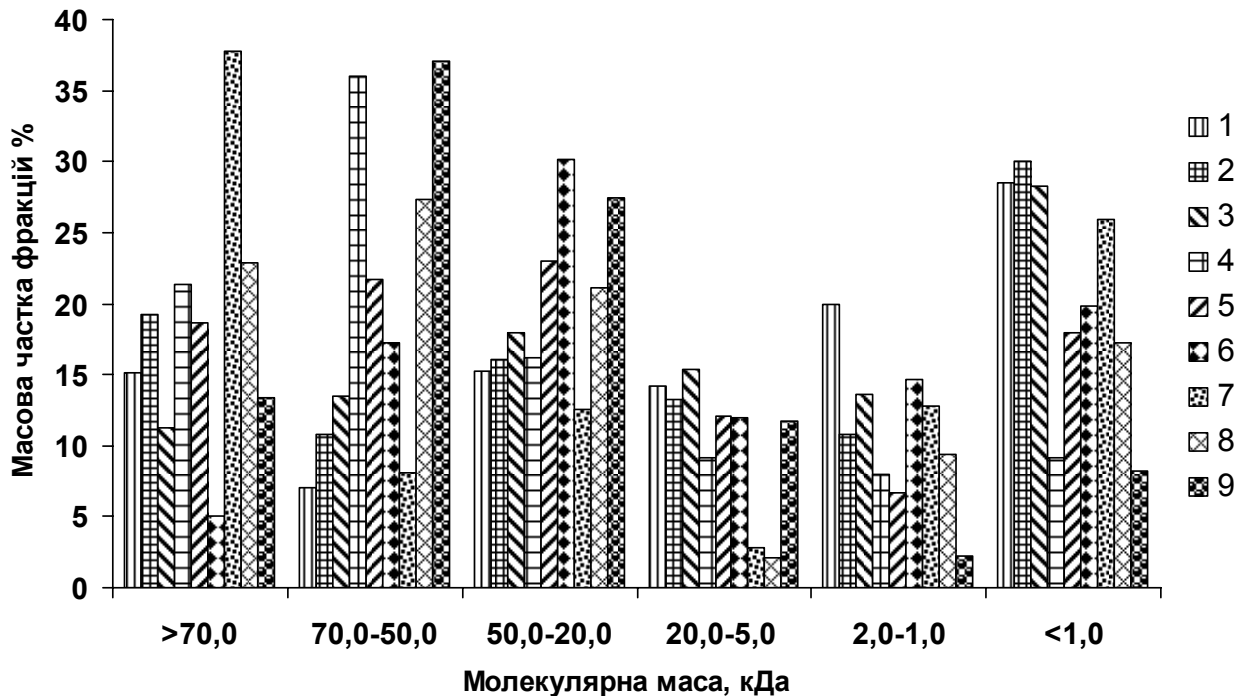


Рис. 7. Молекулярно-масовий розподіл вуглеводів у воді р. Рось та його зміни протягом 2011-2012 рр.: 1 – лютий, 2 – травень, 3 – червень, 4 – вересень, 5 – жовтень, 6 – листопад 2011 р.; 7 – березень, 8 – червень, 9 – липень 2012 р.

Помітних сезонних змін зазнали практично всі фракції вуглеводів, що говорить про високу швидкість процесів їхньої продукції і трансформації. Значну частину вуглеводів становлять сполуки, молекулярна маса яких перевищує 20 кДа. Їхня середньорічна частка склала 58,2 %, а інтервал сезонних варіацій знаходився в межах від 37,4 до 73,6 % (рис. 7). Звертає на себе увагу те, що відносний вміст фракції вуглеводів з молекулярною масою < 1 кДа був незначним і не перевищував у середньому 20,8 % від загального балансу, а інтервал його сезонних змін знаходився в межах від 8,2 до 30,0 %. Незначний вміст низькомолекулярної фракції вуглеводів зумовлений, швидше за все, високою інтенсивністю засвоєння простих цукрів супутніми з фітопланктоном організмами, зокрема бактеріопланктоном та одноклітинними грибами [25].

Масову частку окремих фракцій (у %) розраховано до загального вмісту вуглеводів.

#### *Вміст і сезонна динаміка БПР*

Під назвою білковоподібні речовини об'єднана ціла низка біополімерних речовин, молекули яких побудовані з амінокислотних залишків, сполучених між собою пептидними зв'язками [8]. У водному середовищі наявні як низькомолекулярні олігопептиди, так і поліпептиди з високою молекулярною масою, а також, напевно, складні ансамблі протеїнів з речовинами інших класів [28].

У поверхневій воді БПР надходять в основному під час прижиттєвих та посмертних виділень водними організмами. Білки відносяться до біохімічно нестійких речовин, тому їхній вміст у природних поверхневих водах незначний і зазвичай не перевищує 0,5-1,0 мг/дм<sup>3</sup> [5, 26, 28]

БПР у гідроекосистемах виконують надзвичайно важливу роль, оскільки білки – це будівельний матеріал для організмів та цінне джерело амінокислотного живлення для усіх гідробіонтів. Складні білки (ферменти) беруть участь у біохімічних перетвореннях [8, 26].

У воді р. Рось протягом досліджуваного періоду відбувалися наступні зміни вмісту БПР (рис. 8). Узимку 2011 р. концентрація розчинених білків у воді річки була незначною і не перевищувала 0,14 мг/дм<sup>3</sup>. Далі, упродовж весняної пори і до кінця літа 2011 р., відбувалося поступове зростання концентрації БПР до максимальної у цьому році (0,37 мг/дм<sup>3</sup>). Підвищення вмісту відмічалось і в аналогічний період 2012 р., щоправда, воно було інтенсивнішим і досягало найвищого за весь досліджуваний

період значення, яке складало  $0,42 \text{ мг/дм}^3$ . Зростання концентрації БПР у весняно-літню пору, безперечно, зумовлено процесами інтенсивного розвитку водяної біоти, оскільки при цьому водяні організми активніше продукують та виділяють різні екзометаболіти і зокрема білки у водне середовище. До кінця осені як 2011 р., так і 2012 р. відбувалося зменшення вмісту білків до мінімальних значень –  $0,06$  і  $0,11 \text{ мг/дм}^3$ . Зменшення концентрації БПР в цю пору року, швидше за все, є наслідком уповільнення біосинтезу та екскреції білків водяними організмами за умов низьких температур. За дії позаклітинних гідролітичних ферментів відбувається розпад білків з утворенням амінокислот, а новоутворені протеїни практично не надходять або виділяються гідробіонтами в дуже малих кількостях.

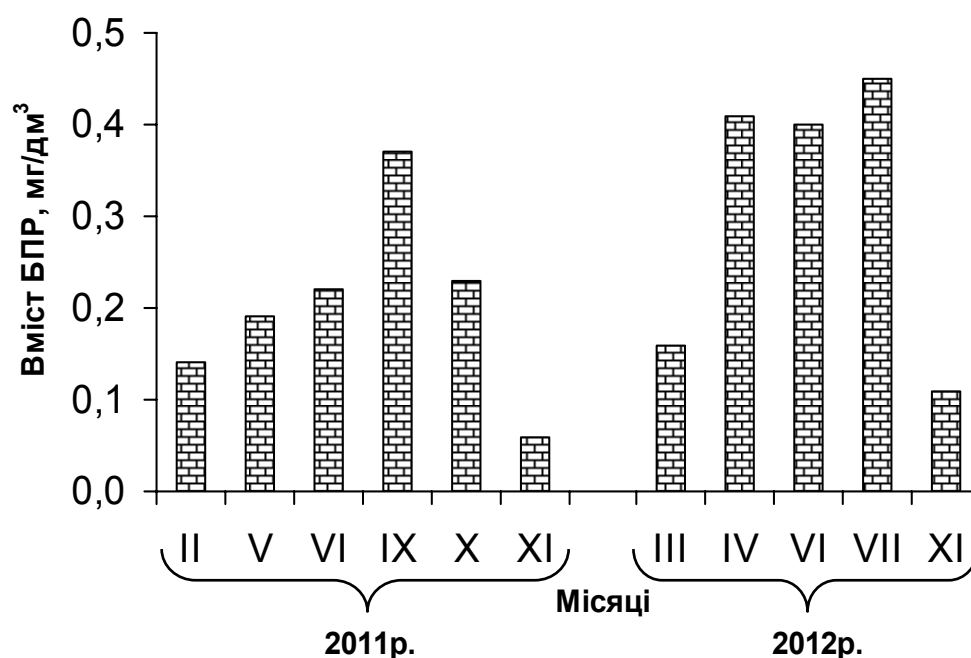


Рис. 8. Сезонні зміни концентрації розчинених БПР у воді річки Рось протягом 2011-2012 рр.

Отримані дані, безперечно, свідчать про високу інтенсивність трансформації, зокрема гідролізу сполук даної групи ROP у водному середовищі за участі бактеріопланктону та інших гідробіонтів.

Результати дослідження молекулярно-масового розподілу БПР та його сезонних аспектів свідчать про те, що для БПР, як і для вуглеводів, характерний широкий діапазон молекулярної маси, а це свідчить про одночасну наявність як окремих олігопептидних сполук, так і



високомолекулярних поліпептидних угруповань, а можливо і складних ансамблів білків з речовинами, які належать до різних класів органічних сполук.

Як виявилось, значна частина розчинених білків (у середньому 52,4 %) у воді р. Рось мають молекулярну масу, яка не перевищує 2 кДа. Ця фракція і зазнала найпомітніших сезонних змін, оскільки їхня масова частка змінювалася в максимально широких, порівняно з іншими фракціями, у межах від 32,5 до 69,3 %. Помітних сезонних змін зазнала також фракція БПР, молекулярна маса яких >70 кДа. Її інтервал варіації становив 7,3-39,9 % загального балансу БПР, хоча за середніми величинами відносний вміст цієї фракції був незначним і не перевищував 17,4 %. Це, передусім, свідчить про активну трансформацію високомолекулярних БПР за дії гідролітичних екзоферментів, які виділяються у водне середовище мікроорганізмами.

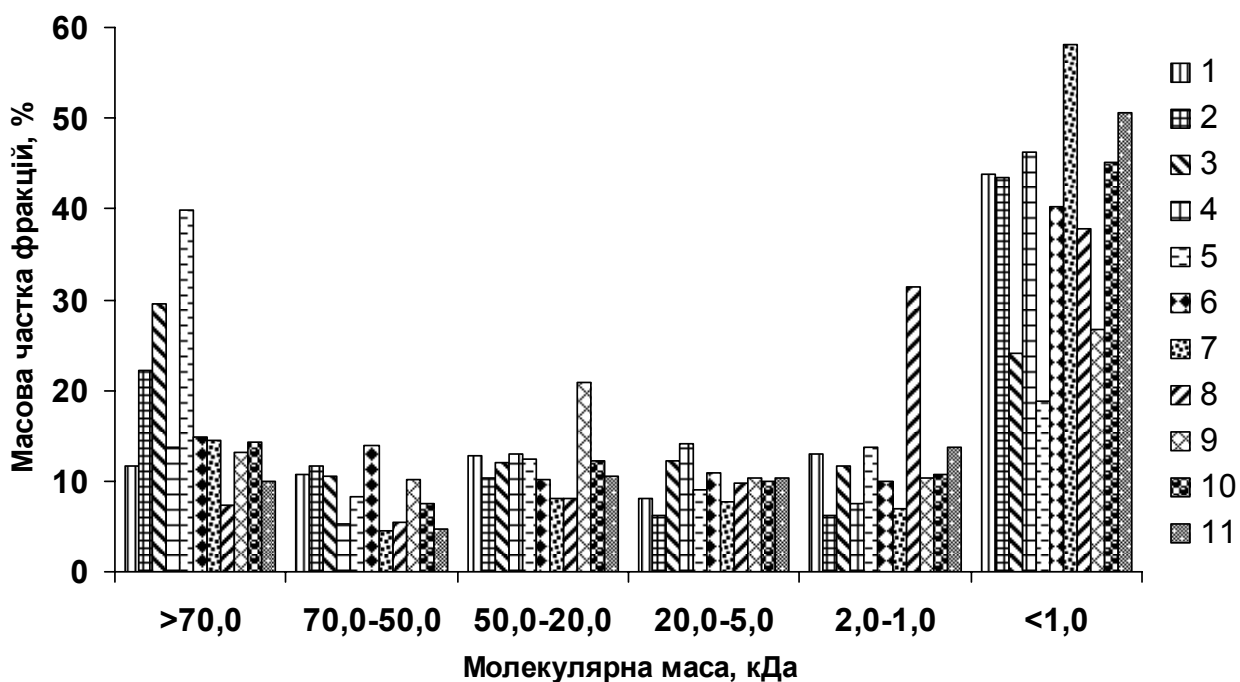


Рис. 9. Молекулярно-масовий розподіл БПР у воді р. Рось та його зміни протягом 2011-2012 рр. Масову частку окремих фракцій (у %) розраховували до загального вмісту БПР

Нами розраховано масову частку сполук кожної з досліджуваних груп РОР в їхньому загальному балансі (таблиця). Видно, що найбільшу частку складають ГР – 48,5-76,5 % (у середньому 65,2 %). Відносний вміст нейтральної фракції РОР, в якій домінують вуглеводи, змінювався в

межах 4,5-20,8 %, а середнє значення становило 10,9 % від загального вмісту РОР. Найнижчий вміст характерний для групи БПР – 0,5-2,8 % (у середньому 1,6 %). Решту РОР, а це приблизно 22,0 %, становлять інші органічні сполуки, які нами не досліджувалися.

Таблиця 1

Концентрація та масова частка окремих груп РОР (в %  $C_{орг}$ ) у воді р. Рось

Дата відбору проб води	$C_{орг}$ , мг/дм <sup>3</sup>	ГР		Вуглеводи		БПР	
		мг/дм <sup>3</sup>	%	мг/дм <sup>3</sup>	%	мг/дм <sup>3</sup>	%
27.02.11	6,6	9,6	72,7	1,7	12,9	0,14	1,1
26.04.11	7,2	7,9	54,9	3,0	20,8	0,19	1,3
28.06.11	6,7	7,6	56,7	1,9	14,2	0,22	1,6
11.09.11	6,6	8,7	65,9	2,1	15,9	0,37	2,8
16.10.11	6,9	10,3	74,6	2,3	16,7	0,23	1,7
27.11.11	6,6	10,1	76,5	0,8	6,1	0,06	0,5
18.03.12	9,7	9,4	48,5	1,3	6,7	0,16	0,8
22.04.12	7,5	10,4	69,3	0,9	6,0	0,41	2,7
10.06.12	8,6	13,0	75,6	1,3	7,6	0,40	2,3
08.07.12	8,3	10,0	60,2	1,6	9,6	0,45	2,7
03.11.12	7,7	9,6	62,3	0,7	4,5	0,11	0,7

### Висновки

На підставі результатів проведених досліджень можна констатувати, що р. Рось не належить до водних об'єктів з високою концентрацією органічних речовин у воді, оскільки значення ПО і ХСК не перевищували в середньому 9,4 та 19,9 мг О/дм<sup>3</sup> і змінювалися в межах 7,5-12,9 та 17,5-25,9 мг О/дм<sup>3</sup> відповідно. Досліджувана річка не належить також і до висококольорових та високогумусних водних об'єктів, оскільки навіть максимальне значення кольоровості води було невисоким і становило 21,3° Сг–Со–шкали, а концентрація ГР протягом 2011-2012 рр. варіювала в межах від 7,6 до 13,0 мг/дм<sup>3</sup> і в середньому не перевищувала 9,7 мг/дм<sup>3</sup>.

Річка Рось характеризується дещо підвищеним як для річкових вод вмістом розчинених вуглеводів – 0,7-3,0 мг/дм<sup>3</sup> (у середньому 1,4 мг/дм<sup>3</sup>), що свідчить про високу інтенсивність продукційно-деструкційних процесів, які відбуваються в ній унаслідок зарегулювання стоку, а також про сприятливі умови для функціонування і розвитку фітопланктону. Концентрація БПР протягом періоду досліджень була невисокою,

змінювалася в широких межах – від 0,06 до 0,45 мг/дм<sup>3</sup> і становила в середньому 0,25 мг/дм<sup>3</sup>.

За результатами розрахунків відносного вмісту всіх досліджуваних груп органічних сполук у загальному балансі РОР найвищим середнім значенням масової частки характеризуються ГР, друге місце займають вуглеводи, а третє – БПР.

Результати гель-хроматографічних досліджень свідчать про те, що ГР у воді р. Рось представлено сполуками як з більшою (> 5,0 кДа), так і з меншою ( $\leq 2,0$  кДа) молекулярною масою, їх співвідношення близьке як 1:1. Для вуглеводів і БПР, на відміну від ГР, властивий значно ширший спектр молекулярної маси. Зокрема, для групи БПР характерним є те, що в її складі в середньому майже 52,4 % займають сполуки, молекулярна маса яких не перевищує 2,0 кДа, тоді як для вуглеводів характерна інша картина молекулярно-масового розподілу – в їхньому складі переважають сполуки з молекулярною масою > 20,0 кДа, частка яких досягає в середньому 58,6 %.

\* \*

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод // Гидрохим. мат-лы, 1973. – Т. 59. – С. 143-151.
2. Васильчук Т.А., Осипенко В.П. Компонентный состав растворенных органических веществ природных поверхностных вод с высокой цветностью // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: ВГЛ Обрії. – 2010. – Т. 3(20). – С.136-141.
3. Васильчук Т.А., Осипенко В.П., Евтух Т.В. Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима // Гидробиол. журн. – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 105-115.
4. Гідроекологічний стан басейну річки Рось / В.К. Хільчевський, С.М. Курило, С.С. Дубняк та ін. / За ред. В.К. Хільчевського. – К.: Ніка-Центр, 2009. – 116 с.
5. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.
6. Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах // Гидробиол. журн. – 1973. – Т. 9, № 6. – С. 109-113.

7. *Енаки Г.А.* О качественном составе органического вещества вод Днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 26-31.
8. *Коновалов Ю.Д.* Белки и их реактивные группы в раннем онтогенезе рыб. – К.: Наук. думка, 1984. – 196 с.
9. *Лапин И.А., Красюков В.Н.* Анализ органических форм нахождения тяжелых металлов в поверхностных водах. – Ростов на/Д. – 1989. – 13 с.: Рукопись деп. в ВИНТИ № 1124-хп-86.
10. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И.* Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 130-146.
11. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2009. – Т.4, № 1. – С. 73-84.
12. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
13. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П.* Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 81-107.
14. *Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б., Духовичева Т.А., Осипова Л.А.* Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34, № 2. – С. 225-237.
15. *Майстренко Ю.Г.* Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. – К.: Наук. думка, 1965. – 240 с.
16. *Майстренко Ю.Г., Енаки Г.А.* Органическое вещество воды и донных отложений водохранилища // Киевское водохранилище: Гидрохимия, биология, продуктивность / Отв. ред-ры: Я.Я. Цееб, Ю.Г. Майстренко. – К.: Наук. думка, 1972. – С. 64-109.
17. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / *О.М. Арсан, О.А. Давидов, Т.М. Дьяченко і ін.* / За ред. *В. Д. Романенка.* – НАН України, Ін-т гідробіології. – К.: ЛОГОС. 2006. – 408 с.
18. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
19. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
20. *Орлов Д.С.* Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993. – С. 16-23.
21. *Осадча Н.М.* Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: Автореф дис... д-ра геогр. наук. – К., 2011. – 32 с.

22. *Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. – К.: Ніка-Центр, 2008. – 656 с.
23. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 50 с.
24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. *А.Д. Семенова.* – Л.: Гидрометеоиздат, 1977. – 542 с.
25. *Сакевич О.Й., Усенко О.М.* Алелопатія в гідроекосистемах. – К.: НАН України, Ін-т гідробіології, 2008. – 342 с.
26. *Секи Хумитаке.* Органические вещества в водных экосистемах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 200 с.
27. *Семенов А. Д.* Химическая природа органических веществ поверхностных вод // *Гидрохим. мат-лы*, 1967. – Т. 45. – С. 155-172.
28. *Семенов А.Д.* Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис...д-ра хим. наук. – Новочеркасск: Иркутский госуниверситет, 1971. – 41 с.
29. *Сироткина И.С.* Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод: Автореф. дис...канд. хим. наук. – М.: ГЕОХИ АН СССР, 1974. – 25 с.
30. *Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.* Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод. – *Журн. аналит. химии.* – 1974. – Т. 29, № 8. – С. 1626-1633.
31. *Скопинцев Б.А.* Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод // *Гидрохим. мат-лы*, 1971. – Т. 56. – С. 74-83.
32. *Скопинцев Б.А., Гончарова И.А.* Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // *Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии.* – 1987. – С. 95-117.
33. Справочник по гидрохимии / Под ред. *А.М. Никанорова.* – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – С. 198-201.

*Інститут гідробіології НАН України, Київ*

**П.Н. Линник, Я.С. Иванечко**

### **Компонентный состав растворенных органических веществ в воде реки Рось и его сезонные изменения**

*Обобщены результаты исследований общего содержания и сезонной динамики растворенных органических веществ, а также их отдельных групп (гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные вещества) в воде р. Рось на протяжении 2011-2012 годов. Показано, что р. Рось характеризуется сравнительно невысоким содержанием растворенных органических веществ, о чем свидетельствует концентрация органического углерода ( $C_{org}$ ), которая варьировала в пределах от 6,6 до 7,5 мг/дм<sup>3</sup>. Установлено, что в общем балансе растворенных органических веществ гумусовые вещества составляют 65,5 %, углеводы – 10,9 и белковоподобные вещества – 1,6 %.*

**Ключевые слова:** растворенные органические вещества, компонентный состав, сезонная динамика, молекулярно-массовое распределение, гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные вещества, река Рось.

**P.M. Linnik, Ya.S. Ivanechko**

### **Component composition of the dissolved organic substances in water of the river Ros' and its seasonal changes**

*Results of study of the total content and seasonal dynamics of the dissolved organic substances, as well as their different groups (humic substances, carbohydrates, protein-like substances) in water of Ros' River during 2011-2012 are generalized. It is shown that Ros' River is characterized by rather low content of the dissolved organic substances because the concentration of organic carbon ( $C_{org}$ ) is varied within the limits of 6,6-7,5 mg/l. On the basis of calculated data is established that humic substances in the total balance of the dissolved organic substances make up 65,5 %, carbohydrates – 10,9 and protein-like substances – 1,6 %.*

**Keywords:** the dissolved organic substances, component composition, seasonal dynamics, molecular-weight distribution, humic substances, carbohydrates, protein-like substances, the Ros' River.