

Васильчук Т.А., Осипенко В.П.

Институт гидробиологии НАН Украины, г. Киев

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД С ВЫСОКОЙ ЦВЕТНОСТЬЮ

Ключевые слова: гуминовые кислоты; фульвокислоты; цветность; значение рН; железо.

Актуальность проблемы. Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием в них гумусовых веществ (ГВ) и соединений железа (III). Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки и т.п. Сточные воды некоторых предприятий также могут создавать довольно интенсивную окраску воды. Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного в воде кислорода, который расходуется на окисление как соединений железа, так и ГВ [1]. Кроме того, высокая цветность воды создает дополнительные трудности при водоподготовке для питьевого водоснабжения.

К одному из важнейших показателей качества вод относится также значение рН водной среды. В природных водах естественную часть кислотности в основном создают гуминовые и фульвокислоты (ГК и ФК), а также другие слабые органические кислоты, катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований). От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы. Целью данной работы явилось изучения компонентного состава растворенных органических веществ (РОВ) в некоторых водотоках с высокой цветностью, а также их взаимосвязь с другими ингредиентами водной среды.

Объекты и методика исследований. Известно, что воды р. Припять и некоторых ее притоков имеют большую цветность, но данные о количественном составе ГВ малочисленны [1]. На территории Украины в бассейне Припяти разделяют две группы рек, которые отличаются между собой типом поступления грунтовых вод, что и обуславливает существенную разницу их гидрохимического режима [4]. Среди правых притоков Припяти нами были исследованы некоторые реки северной части Житомирского Полесья, отличающиеся высокой цветностью воды. Гидрохимические исследования были проведены на р. Ствиге возле с. Глинное Рокитнянского

района Ровенской обл., на р. Уборть вблизи с. Копище Олевского района Житомирской обл., а также на левом притоке р. Ствиги – р. Льва на расстоянии 0,5 км от с. Переброды. Для сравнения полученных результатов были обработаны пробы вод рек Западного Полесья – р. Стоход, р. Стырь и р. Горынь, а также других водотоков, отличающихся низкой цветностью. Данные исследования осуществлялись на протяжении 2001–2008 г.г. Кроме того, в сентябре 2008 г. были отобраны и обработаны пробы высокоцветной воды притока Мандроги. Он находится в 260 км от Санкт-Петербурга недалеко от г. Подпорожья Ленинградской обл. и впадает в р. Свирь, соединяющую Ладожское и Онежское озера. Нижнесвирский ландшафт отличается наличием множества болот, главным образом верховых (сфагновых). Это район типичной средней тайги. Из-за обилия болот и лесов воды притоков отличаются высокой цветностью и высоким содержанием железа [4].

Пробы воды в исследованных водных объектах отбирали с поверхностного слоя. Для отделения взвешенных веществ и получения фракции РОВ использовали фильтрование проб через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для определения компонентного состава РОВ применяли метод ионообменной хроматографии с использованием ДЭАЭ- и КМ-целлюлоз [12]. В результате хроматографического разделения получали три фракции РОВ разной химической природы: кислотную, основную и нейтральную. В кислотной группе РОВ определяли ГК и ФК, в основной – белковоподобные вещества (БПВ), а в нейтральной – углеводы. Молекулярно-массовое распределение (ММР) отдельных групп РОВ исследовали с помощью гель-хроматографии на нейтральных молселектах G-25 и G-50 (Molselect, Венгрия). Градуировку колонок осуществляли, используя полиэтиленгликоли и белки с известной молекулярной массой, свободный объем колонок – полисахарид блюдекстран с молекулярной массой 2,5 млн Да.

БПВ определяли методом Фолина – Лоури [2], углеводы – с помощью антрона [9], ГК и ФК – спектрофотометрически по их собственной окраске при $\lambda = 400$ нм и по реакции азосочетания с диазотированным 4-нитроанилином [11]. Для определения концентрации железа применяли спектрофотометрический метод с использованием 1,10-фенантролина [9].

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты определения содержания ГК и ФК в исследуемых водотоках показали, что их максимальные концентрации, как и следовало ожидать, наблюдались в реках Льва, Ствига, Уборть (табл.). Наименьшее количество ГВ отмечено в реках Западного Полесья – Стырь и Горынь (ГК – 0,29 – 0,47 мг/дм³; ФК – 9,74 – 11,97 мг/дм³). Содержание ГК и ФК в воде п. Мандроги достигло наибольших из наблюдаемых нами величин.

Максимальные концентрации ГК и ФК, как правило, отмечаются весной. Хотя данные, полученные в сентябре 2006 г., свидетельствуют о не характерных для этого периода года высоких концентрациях ГВ. Так, содержание ГК и ФК в воде рек Льва, Ствига, Уборть достигли в это время

соответственно 5,47 – 9,54 мг/дм³ и 65,55– 124,00 мг/дм³. Вероятно, длительные дожди способствовали поступлению их большого количества с заболоченной площади водосбора, что наблюдалось нами и ранее на других водных объектах [6]. Для высокоцветных вод отмечалось довольно высокое содержание углеводов – до 2,50 мг/дм³ (табл.). Концентрации БПВ, напротив, характеризовались небольшими величинами. Так, в водотоке с наибольшим содержанием ГВ (п. Мандроги) концентрация БПВ составляла лишь 0,095 мг/дм³.

Таблица. Предельные значения рН воды, содержания РОВ и железа в некоторых водотоках с высокой цветностью воды (2001–2008 г. г.)

Станции отбора проб воды	рН	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	Углеводы, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³
р. Льва, с. Переброды	7,0–7,2	1,9–7,0	38,5–76,9	1,4–2,5	0,8–2,6
р.Ствига, с.Глинное	7,1–7,3	0,9–5,5	44,8–65,6	1,2–2,2	0,7–3,1
р. Уборть, с.Майдан-Копыщанский	7,0–7,4	2,1–13,7	41,9–124,0	1,5–1,6	1,3–4,2
п. Мандроги, Ленинградская обл. (осень, 2008)	5,6	13,9	185,6	2,0	8,8

Отмечена прямая зависимость между содержанием ФК и цветностью воды с достоверностью $r = 0,93$. Напротив, между содержанием ФК и значением рН воды наблюдалась обратная зависимость ($r = - 0,66$) (рис. 1).

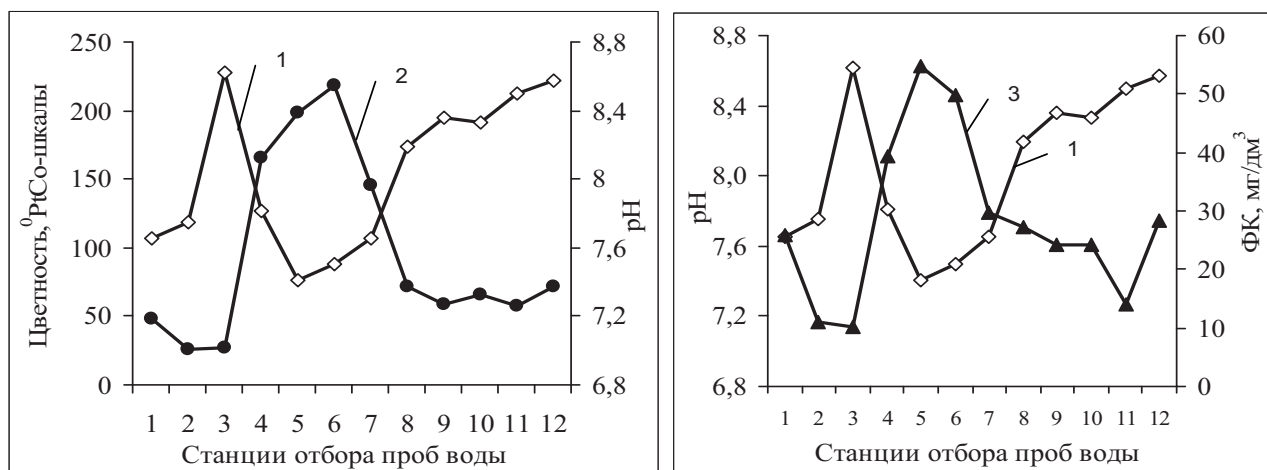


Рис. 1. Зависимость рН (1) от цветности воды (2) и содержания фульвокислот (3) в водотоках в мае 2001 г.: 1 – р. Припять (верховье), 2 – р. Стырь, 3 – р. Горынь, 4 – р. Льва, 5 – р. Ствига, 6 – р. Уборть, 7 – р. Словечна, 8 – р. Припять(устье), 9 – оз. Нобель, 10 – р. Днепр (выше впадения в Киевское водохр.), 11 – р. Десна (устье), 12 – выше плотины Киевской ГЭС

Примечание. Данные о цветности воды, значении рН и концентрации железа взяты из [13].

ММР ФК свидетельствует о том, что р. Припять и ее притоки характеризуются гумусовыми соединениями с большей молекулярной массой по сравнению с таковыми в водохранилищах Днепра [6]. Так, в реках Уборть, Льва и Ствига количество ФК с молекулярной массой >1000 Да составляли более 50%, в реках Стырь, Горынь – более 40%. В то же время эти соединения в Киевском водохранилище выше плотины Киевской ГЭС составляли лишь 17%. Анализируя ММР ФК и ГК воды п. Мандроги, следует отметить повышение содержания высокомолекулярных ГВ (>1000Да) до 70–87%, что обусловлено, прежде всего, наличием множества сфагновых болот и подзолисто-глеевых почв на его площади водосбора [10].

Углеводы и БПВ представлены соединениями с широким спектром молекулярных масс, среди которых преобладали соединения с молекулярной массой до 30 кДа (рис. 2).

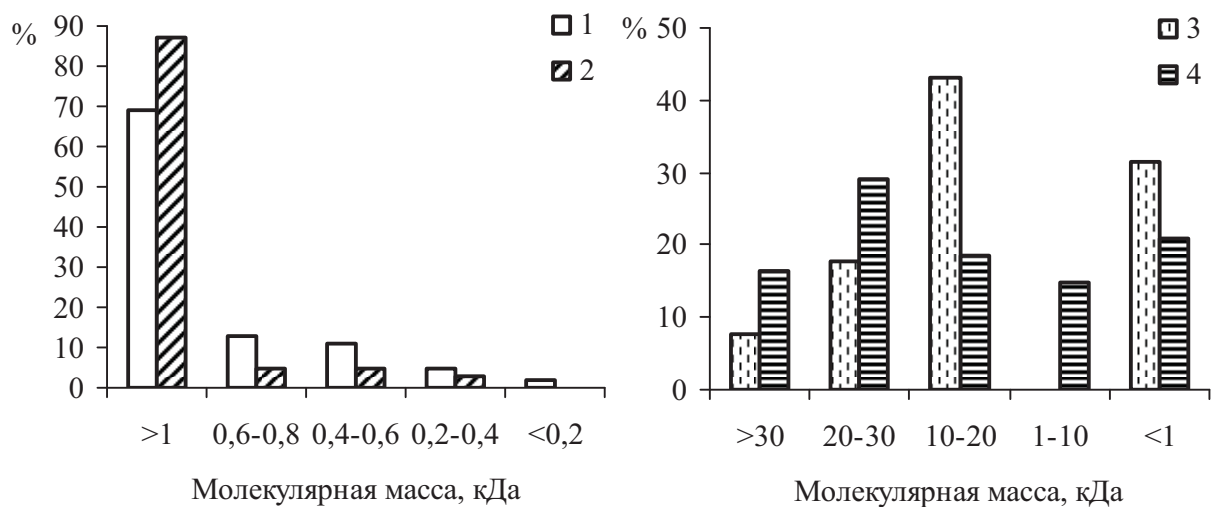


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение гуминовых (2) и фульвокислот (1), белковоподобных веществ (3) и углеводов (4) в воде п. Мандроги, осень 2008 г.

Железо, находящееся в природных водах, в основном связано в комплексы с РОВ, большую часть которых составляют ГВ [6–8]. Из полученных нами результатов следует, что между содержанием ГВ и железа наблюдается прямая зависимость. Максимальная общая концентрация растворенного железа в притоках р. Припять наблюдалась весной, в р. Уборть в мае 2001 г. эта величина достигла 4,2 мг/дм³ (см. табл.). В сентябре общее содержание растворенного железа было значительно ниже – 1,3 мг/дм³. Многолетние наблюдения за динамикой содержания железа в водохранилищах Днепра свидетельствуют о том, что самые низкие его значения, которые иногда достигали нуля, наблюдались именно в августе и сентябре [3]. В воде притока Мандроги, где отмечалось повышенное содержание ГВ, концентрация растворенного железа достигла 8,8 мг/дм³. Такое высокое значение обусловлено не только содержанием ГВ, но также и снижением значения рН воды до 5,6, что способствует существованию железа в растворенном виде [7].

Исследование химической природы комплексов железа засвидетельствовало, что большая часть этих комплексов (более 80%)

представлена соединениями с ГК и ГК (рис. 3), что отмечалось и ранее авторами в работах [5–7].

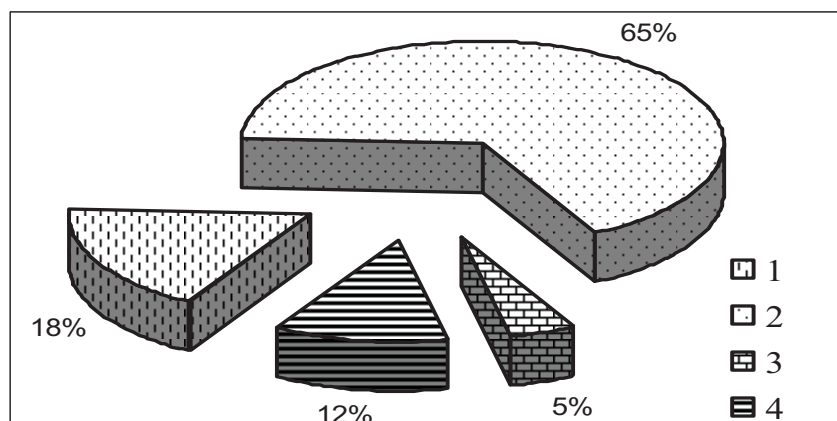


Рис. 3. Распределение комплексных соединений железа среди растворенных органических веществ различной природы в воде притока Мандроги:

1 – ГК; 2 – РОВ анионной природы (ФК); 3 – РОВ катионной природы (БПВ); 4 – РОВ нейтральной природы (углеводы).

Выводы. РОВ природных вод с высокой цветностью представлены преимущественно ГВ. Концентрация ГК и ФК зависит от сезона года, гидрологических условий, а также площади водосбора. Показано, что высокая концентрация ГВ способствует снижению значений рН воды. Высокоцветные воды характеризуются наличием довольно большого количества углеводов и незначительным содержанием БПВ. Между общим содержанием растворенного железа и концентрацией ГВ существует прямая зависимость. В болотных водах с концентрацией ГВ до 200 мг/дм³ и значением рН воды 5,6 концентрация железа может достигать более 8 мг/дм³. Установлено, что соединения железа представлены преимущественно комплексами с ГВ.

Список литературы

1. Васильчук Т.А. Компонентный состав растворенных органических веществ некоторых притоков Днепра и его взаимосвязь с развитием планктонных водорослей / Т.А. Васильчук, П.Д. Клоченко // Гидробиол. журн. – 2003. – 39, № 5. – С. 101–114.
2. Дебейко Е.В. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах / Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванец Б.И. // Гидробиол. журн. – 1973. – 9, № 6. – С. 109–113.
3. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ и методы его прогнозирования / А.И. Денисова. – К. : Наук. думка, 1979. – 292 с.
4. Ильина Л.Л. Реки Севера / Л.Л. Ильина, Л.Н. Грахов. – Л. Гидрометеиздат, 1987.
5. Коненко А.Д. Зимний гидрохимический режим малых рек Полесья УССР (бассейн р. Припяти) / Коненко А.Д., Гарасевич И.Г., Гриб И.В. // Гидробиол. журн. – 1974. – 10, № 3. – С.5–11.
6. Линник П.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // Гидробиол. журн. – 2001. – 37, № 5. – С. 98–112.
7. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
8. Роль органических веществ в миграции железа в Киевском водохранилище / [Линник П.Н., Набиванец Ю.Б., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.] // Гидробиол. журн. – 1995. – 31, № 3. – С.106–112.
9. Методи гідрологічних досліджень поверхневих вод // За ред. Романенка В.Д. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
10. Попов А.И.

Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. – СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2004. – 248 с. **11.** Попович Г.М. Сорбционное концентрирование и спектрофотометрическое определение гуминовых и фульвокислот в водах : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хим. наук. – К., 1990. – 23 с. **12.** Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод [Сироткина И.С., Варшал Г.М., Лурье Ю.Ю., Степанова Н.П.] // Журн. аналит. химии. – 1974. – **29**, № 8. – С. 1626–1632. **13.** Экологическое состояние трансграничных участков рек бассейна Днепра на территории Украины / Под ред. А.Г. Васенко и С.А. Афанасьева. – К. : Академперіодика, 2002. – 355 с.

Компонентний склад розчинених органічних речовин поверхневих вод з високою кольоровістю

Васильчук Т.О., Осипенко В.П.

Визначено компонентний склад розчинених органічних речовин (РОР) в деяких водотоках з високою кольоровістю води. Встановлено, що основну частину РОР складають гумусові речовини (ГР). Знайдено пряма залежність між вмістом ГР, кольоровістю води і концентрацією розчиненого заліза. Показано, що висока концентрація ГР призводить до зниження значень рН водного середовища.

Ключові слова: гумінові кислоти; фульвокислоти; кольоровість; значення рН; залізо.

Компонентный состав растворенных органических веществ поверхностных вод с высокой цветностью

Васильчук Т.А., Осипенко В.П.

Определен компонентный состав растворенных органических веществ (РОВ) в некоторых водотоках с высокой цветностью воды. Установлено, что основную часть РОВ составляют гумусовые вещества (ГВ). Обнаружена прямая зависимость между содержанием ГВ, цветностью воды и концентрацией растворенного железа. Показано, что высокая концентрация ГВ способствует снижению значений рН водной среды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; фульвокислоты; цветность; значение рН; железо.

Component content of dissolved organic matter of the highly coloured surface water

Vasylchuk T.A., Osypenko V.P.

The component content of dissolved organic matter (DOM) in some water bodies with high colour of water was studied. It was established that the main part of DOM is consisted of humic substances (HS). There was found the direct relation between the content of HS, colour of water and concentration of iron dissolved. It was shown that high HS concentration causes the decrease of pH value.

Keywords: humic acids; fulvic acids; colour of water; pH value; iron.

Надійшла до редколегії 09.02.10