

Component composition of the dissolved organic matter in water of the upper Kytaiv pond and its seasonal changes

Ivanechko Ya. S., Linnik P. N., Zhezherya V. A., Linnik R. P.

Results of researches of the content and seasonal dynamics of DOM and their separate groups (humic substances, carbohydrates, protein-like substances) in water of the upper Kytaiv pond for the period 2011-2012 are generalized. Such parameters as chemical oxygen demand (permanganate and dichromate methods of determination) and water colority are used for an estimation of DOM concentration. By results of determination of COD (dichromate method) the concentration of organic carbon (C_{org}) is calculated. On the basis of the received results the share of each of investigated groups of DOM in their total balance is calculated. It is shown that the share of humic substances is in averages 58,6%, carbohydrates – 13,3%, and protein-like substances – 1,6%. Seasonal changes of concentration of studied groups of DOM are revealed and data about their correlation are given. The received results testify that the investigated pond belongs to high a trophic reservoir in which biota actively develops and there are important processes of accumulation and destruction of DOM that essentially influences on their component composition.

Keywords: Kytaiv pond; the dissolved organic matter; component composition; humic substances; carbohydrates; protein-like substances; seasonal changes.

Надійшла до редколегії 13.12.2012

УДК 556.531.4 (282.247.32)

Осипенко В.П.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ ВУГЛЕВОДІВ І БІЛКОВОПОДІБНИХ РЕЧОВИН У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДОЙМАХ

Ключові слова: вуглеводи; білковоподібні речовини; молекулярно-масовий розподіл; поверхневі води

Постановка проблеми. Вуглеводи (В) і білки як гідрохімічна складова належать до найбільш досліджених груп розчинених органічних речовин (РОР). Значні кількості В надходять у водні об'єкти з поверхневим стоком внаслідок їхнього вимивання з ґрунтів, торф'яників, з атмосферними опадами, зі стічними водами підприємств. Потужним автохтонним джерелом В є водорості, особливо в період "цвітіння" водойм. Концентрація В у воді в період вегетації водоростей у 2–5 разів вища, ніж звичайно. Вони знаходяться у поверхневих водах у вигляді моно-, ди-, оліго- та полісахаридів, а також у складі комплексів з іншими групами речовин, тому їхня молекулярна маса (ММ) коливається в широких межах – від 0,1 до 1000,0 кДа.

Важливими компонентами РОР, незважаючи на невисоку концентрацію у воді, вважаються білки, природна структура яких підтримується лише в специфічних умовах. У сезон відмирання водоростей і гідролізу оболонки їхніх клітин білки, які представлені високомолекулярними сполуками з ММ від 5,0 до 1000,0 кДа, надходять у водне середовище, де поступово розпадаються на поліпептидні ланцюжки – білковоподібні речовини (БПР). Далі значна їхня кількість під дією протеолітичних ферментів розщеплюється на пептиди та амінокислоти і активно поглинається водними організмами.

Періодичні коливання концентрацій В і БПР співпадають в часі з продукційними або деструкційними процесами у водоймах [1, 2, 5]. Залежно від цього змінюється і кількісне співвідношення цих сполук з різними ММ. Таким чином, молекулярно-масовий розподіл (ММР) РОР у воді різних водойм слугує важливою характеристикою не тільки кількісного складу, але й ступеня трансформації, яка супроводжує процеси хімічної і біологічної деструкції

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2013. – Т.1(28)

органічних речовин. За ММ макромолекул РОР можна опосередковано оцінювати їхню лабільність, функціональні властивості, біодоступність для гідробіонтів у водних екосистемах. У наших попередніх дослідженнях з визначення ММР в межах окремих груп РОР ми вивчали їхні співвідношення в модельних системах “вода – донні відклади” за дії різних абіотичних чинників [3, 8].

Метою цієї роботи було вивчення ММР В і БПР, а також дослідження їхніх відмінностей залежно від дії сезонного і просторового чинників у різних водних об'єктах.

Методика досліджень. Проби води у досліджуваних водоймах відбирали за допомогою батометра Рутнера. Для відділення РОР воду пропускали через мембранні фільтри “Synpro” з діаметром пор 0,4 мкм, Чехія. Фракціонування РОР проводили методом іонообмінної хроматографії з використанням ДЕАЕ- та КМ-целюлоз [11], після чого визначали загальну концентрацію В за допомогою антрону [10] і БПР методом Фоліна-Лоурі [6]. ММР В і БПР вивчали методом гель-хроматографії на нейтральному сефадексі G-50 (Molselect, Угорщина). Для градування колонки використовували білки та поліетиленгліколи з відомою ММ, для визначення вільного об'єму – полісахарид блюдекстран з ММ 2,5 млн кДа [11].

Результати досліджень та їх обговорення. Як було зазначено, В та БПР у водному середовищі представлені сполуками з широким спектром ММ. У табл. 1 наведено загальний вміст та відсоткові частки В і БПР різної ММ після гель-хроматографічного фракціонування води, відібраної в межах верхньої ділянки Канівського водосховища протягом року.

Таблиця 1. Вміст і молекулярно-масовий розподіл вуглеводів та білковоподібних речовин у воді верхньої ділянки Канівського водосховища у 2007 р.

Сезони року	Вміст, мг/дм ³	Частка органічних сполук з різною ММ, %				
		>30 кДа	20-30 кДа	10-20 кДа	1-10 кДа	<1 кДа
Вуглеводи						
Зима	1,53	4,7	30,4	27,8	6,8	30,3
Весна	2,20	14,8	18,5	14,8	17,5	34,4
Літо	2,84	9,5	17,0	15,7	9,2	48,6
Осінь	1,91	9,0	21,0	19,9	12,2	37,9
Білковоподібні речовини						
Зима	0,31	2,7	17,6	46,8	2,2	30,7
Весна	0,43	4,1	17,2	20,1	7,7	50,9
Літо	0,63	12,6	9,4	7,6	5,8	64,6
Осінь	0,45	9,9	19,7	17,8	12,9	39,7

Як видно з таблиці, вміст у воді вуглеводних і білкових сполук залежав від пори року і коливався в межах 1,53–2,84 мг/дм³ (В) та 0,31–0,63 мг/дм³ (БПР). Сезонні зміни у загальному розподілі В і БПР мали тенденцію до підвищення їхньої концентрації від зими до весни з максимальними значеннями влітку, восени спостерігали суттєве зменшення загального вмісту органічних речовин внаслідок затухання процесів життєдіяльності у водоймі. Що стосується ММР зазначених РОР, то взимку серед БПР домінували сполуки з ММ від 10 до 20 кДа (46,8%), серед В – з ММ від 10 до 30 кДа (58,2%). В сезонному аспекті, частки як високомолекулярних (>30 кДа), так і низькомолекулярних (<1 кДа) РОР, у цю пору року були найменшими.

Найбільший відсоток високомолекулярних сполук спостерігали у весняно-літній період. Так, сполуки з ММ>30 кДа переважали навесні серед В та влітку

серед БПР. Відповідно їхні частки становили 14,8 та 12,6% і були у 3,0 і 4,5 рази вищі, ніж взимку. Це можна пояснити тим, що навесні з підвищенням температури води активізується фотосинтетична діяльність водоростей і збільшується концентрація РОР у воді [1], зокрема, їхньої високомолекулярної частки. Влітку з подальшим зростанням температури посилюються також деструкційні процеси у водосховищі [5], що призводить до збільшення вмісту у воді низькомолекулярних В і БПР. Їхні фракції з ММ<1 кДа домінували саме влітку і становили 48,6% (В) та 64,4% (БПР), що в 1,5–2,0 рази більше, ніж відповідних фракцій взимку. У воді дніпровських водосховищ в теплу пору року проходить до 5–6 циклів синтезу і деструкції органічних речовин [7], тому частка низько- і високомолекулярних сполук у цей період є стабільно високою.

Восени відмирання гідробіонтів і руйнування їхніх клітин супроводжується осіданням продуктів розпаду на дно, про що свідчить зменшення вмісту В і БПР у поверхневому шарі води відповідно до 1,91 та 0,45 мг/дм³ (осінь) проти 2,84 та 0,63 мг/дм³ (літо). В цю пору року внаслідок зниження метаболізму клітин спостерігали зменшення як високомолекулярних, так і низькомолекулярних РОР, проте частки вуглеводних і білкових сполук із середніми ММ суттєво збільшилися (див. табл. 1).

У дослідженнях, проведених раніше, на прикладі водойм з уповільненим водообміном ми з'ясовували чинники, які впливають на концентрацію РОР у поверхневому та придонному шарах води посезонно [4]. В цій роботі вивчалися відмінності, пов'язані з перерозподілом фракцій різної ММ влітку у поверхневому і придонному шарах води оз. Вербного, розташованого в межах м. Києва. Як випливає з даних табл. 2, концентрації В і БПР у поверхневому шарі води перевищували такі у придонному шарі, що можна пояснити суттєвим прогріванням води (до 24 °С) та активним розвитком фітопланктону.

Таблиця 2. Вміст і молекулярно-масовий розподіл вуглеводів та білковоподібних речовин у воді оз. Вербного влітку 2007 р.

Точка відбору проб	Вміст, мг/дм ³	Частка органічних сполук з різною ММ, %				
		>30 кДа	20-30 кДа	10-20 кДа	1-10 кДа	<1 кДа
Вуглеводи						
Поверхня	4,46	10,0	14,4	12,9	16,5	46,2
Дно	3,47	7,6	12,5	11,0	16,0	52,9
Білковоподібні речовини						
Поверхня	1,30	7,0	12,8	10,1	12,5	57,6
Дно	1,04	6,5	9,8	8,0	12,4	63,3

Частка фракцій з ММ>20 кДа була також вищою у поверхневому шарі і становила 19,8 проти 16,3% для В та 24,4 проти 20,1% для БПР, що є підтвердженням переваги продукційних процесів у поверхневому шарі води в цей період. Одночасно на глибині 13,5 м температура становила 12 °С, а вміст розчиненого кисню не перевищував 2,8 мг/дм³ (26,0% насичення). Такі умови на межі "вода–донні відклади" влітку за дефіциту кисню призводять до посилення десорбції РОР з донних відкладів і збільшення їхньої концентрації у придонному шарі, в першу чергу, за рахунок низькомолекулярних сполук [3]. Так, частка низькомолекулярних фракцій на дні превалювала над такою у поверхневому шарі і становила 63,3 мг/дм³ (В) та 52,2 мг/дм³ (БПР). Додатково збільшувати цю частку можуть мікроорганізми, які беруть участь у процесі анаеробної деструкції органічних сполук, що осідають на дно.

На прикладі різних ділянок Київського водосховища ми вивчали особливості ММР В та БПР у просторовому аспекті. Точки відбору проб, представлені в табл. 3, дають можливість простежити різні джерела надходження РОР у водосховище і зміни, які відбуваються з ними вздовж акваторії. Прип'ятський відріг є місцем виносу сильно забарвленої, збагаченої гумусовими речовинами води басейну р. Прип'яті, а Дніпровський відріг – слабо забарвленої, “чистої” води Дніпра. При їхньому змішуванні відбувається формування водного режиму Київського водосховища. Точка с. Страхолісся розташована на правому березі середньої частини, а с. Ровжі – на лівому березі нижньої озерної частини водойми. Пригреблевою ділянкою позначена точка відбору води у районі верхнього б'єфу Київської ГЕС.

Таблиця 3. Вміст і молекулярно-масовий розподіл вуглеводів та білковоподібних речовин у воді Київського водосховища у вересні 2010 р.

Точка відбору проб	Вміст, мг/дм ³	Частка органічних сполук з різною ММ, %				
		>30 кДа	20-30 кДа	10-20 кДа	1-10 кДа	<1 кДа
Вуглеводи						
Прип'ятський відріг	1,88	21,8	29,9	15,5	4,0	28,8
Дніпровський відріг	1,35	14,0	24,1	23,8	5,7	32,4
с. Страхолісся	1,46	16,5	30,5	16,5	4,7	36,5
с. Ровжі	1,51	10,5	19,4	24,7	8,2	37,2
Пригреблева ділянка	1,71	10,2	21,8	20,3	7,7	40,0
Білковоподібні речовини						
Прип'ятський відріг	0,40	8,5	20,4	16,8	12,2	42,1
Дніпровський відріг	0,45	6,1	16,9	19,2	18,3	39,5
с. Страхолісся	0,40	6,7	20,2	17,2	7,1	48,3
с. Ровжі	0,48	7,2	10,9	21,8	10,9	49,2
Пригреблева ділянка	0,62	5,9	12,7	15,9	11,1	54,4

Аналізуючи відмінності у ММР досліджуваних РОР, можна відмітити зменшення відсотка вуглеводних і білкових сполук з ММ>30 кДа і збільшення відсотка зазначених сполук з ММ<1 кДа від верхньої частини водосховища до нижньої. У воді Прип'ятського відрігу, наприклад, максимальний вміст високомолекулярних сполук з ММ>20 кДа становив 51,7% (В) і 28,9% (БПР). Води р. Прип'яті, як відомо, несуть велику кількість алохтонних органічних речовин торф'яного і болотного походження, які характеризуються наявністю більшої частки високомолекулярних сполук, ніж в інших природних водах [9]. В той же час у воді пригреблевої ділянки відмічали найбільшу частку низькомолекулярних В і БПР – 40,0 та 54,4% відповідно, що свідчить про високий ступінь трансформації цих речовин. Слід зазначити, що нижня пригреблева ділянка Київського водосховища вирізняється більш сприятливим кисневим режимом, ніж верхня, вода якої насичена РОР гумусового походження, але збіднена киснем. Тому вуглеводні і білкові речовини, які належать до легко окиснюваних органічних

сполук, в нижній частині водойми представлені найбільшим відсотком низькомолекулярних РОР.

Серед відмінностей ММР В і БПР, виділених з води середньої частини Київського водосховища, слід відмітити більший відсоток речовин з ММ>20 кДа у правобережній частині водойми (с. Страхолисся) порівняно з лівобережною (с. Ровжі): відповідно 47,0 та 39,9 мг/дм³ (В) і 26,9 та 18,1 мг/дм³ (БПР). В низькомолекулярній частці фракцій цих речовин (<1 кДа) у зазначених точках відбору суттєвих розбіжностей не виявлено. Схожі закономірності спостерігали також при порівнянні ММР РОР у воді Прип'ятського (права частина) і Дніпровського (ліва частина) відрогів.

Висновки. На прикладі сезонних змін ММР вуглеводних і білкових речовин у воді верхньої частини Канівського водосховища показано, що частка високомолекулярних (>30 кДа) і низькомолекулярних (<1 кДа) сполук збільшувалась від зими до літа, що відбувалося на фоні посилення як продукційних, так і деструкційних процесів у водоймі в теплу пору року. Восени знизилася частка обох груп сполук із зазначеною ММ. Одночасно збільшився вміст В і БПР з ММ від 10 до 30 кДа, що в період загального зменшення концентрацій цих речовин у воді відповідало затуханню життєдіяльності гідробіонтів.

При порівнянні ММР зазначених РОР у поверхневому і придонному шарах води оз. Вербного відмічено перевищення низькомолекулярних речовин влітку у придонному шарі за глибокого дефіциту кисню у ньому. Така тенденція могла бути спричинена як посиленням процесів анаеробної деструкції на дні, так і десорбцією низькомолекулярних сахарів і пептидів з донних відкладів.

У просторовому аспекті (вздовж акваторії Київського водосховища), спостерігається зменшення відсотка високомолекулярних (>30 кДа) і збільшення відсотка низькомолекулярних (<1 кДа) В і БПР від верхньої частини водосховища до нижньої. Важливим чинником такого розподілу є кисневий режим, більш сприятливий для трансформації легко окиснюваних В і БПР саме у нижній частині водосховища.

Отже, велика частка низькомолекулярних сполук може свідчити про перевагу деструкційних процесів над продукційними в різні пори року і здатність поверхневої водойми до самоочищення. А вищий, ніж звичайно, відсоток високомолекулярних фракцій, навпаки, може бути показником застійних явищ у ньому, антропогенного забруднення тощо. Тому сезонні і просторові зміни ММР РОР у комплексі з іншими гідрохімічними показниками дозволяють оцінити екологічний стан водного об'єкта.

Список літератури

1. Васильчук Т. А. Компонентный состав растворенных органических веществ некоторых притоков р. Днепр и его взаимосвязь с развитием водорослей / Т. А. Васильчук, П. Д. Клоченко // Гидробиол. журн. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 101–114.
2. Васильчук Т. А. Углеводы в воде днепровских водохранилищ / Т. А. Васильчук, П. Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 99–104.
3. Васильчук Т. А. Донные отложения как источник вторичного загрязнения поверхностных вод органическими веществами в зависимости от абиотических факторов / Т. А. Васильчук, В. П. Осипенко // Совр. фундамент. проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России : Матер. науч. конф. (Азов, 8–10 июня 2009 г.). – Ростов/Д., 2009 – С. 35–38.
4. Васильчук Т. О. Вплив аеробних та анаеробних умов на міграцію та розподіл органічних речовин у водоймах з уповільненим водообміном / Васильчук Т. О., Осипенко В. П., Євтух Т. В. // Совр. проблемы гидробиологии. Перспективы, пути и методы решений : Матер. Междунар. науч. конф. (Херсон, 26–29 авг. 2008 г.). – Херсон, 2008 – С. 83–87.
5. Головка Т. В. Особенности функционирования бактериопланктона верхнего участка Каневского водохранилища на современном этапе его существования / Головка Т. В., Якушин В. М., Тронько Н. И. // Гидробиол. журн. – 2010. – Т. 46, №5. – С. 90–101.
6. Дебейко Е. В. Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах / Дебейко Е. В., Рябов А. К., Набиванец Б. И. // Гидробиол. журн. – 1973. – Т.9, №6. – С. 109–113.
7. Гидрология и гидрохимия Днепра и его

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2013. – Т.1(28)

водохранилищ / Денисова А. Н., Тимченко В. М., Нахшина Е. П. и др. – К. : Наук. думка, 1989. – 216 с. **8.** Осипенко В. П. Влияние минерализации на обмен органическими соединениями между донными отложениями и водой / В. П. Осипенко, Т. А. Васильчук // Гидробиол. журн. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 105–114. **9.** Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : автореф. на соиск. уч. степени дис. докт. хим. наук / И. В. Перминова. – М., 2000. – 50 с. **10.** Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеиздат, 1977. – 542 с. **11.** Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / [И. С. Сироткина, Г. М. Варшал, Ю. Ю. Лурье, Н. П. Степанова] // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 8. – С. 1626–1632.

Молекулярно-масовий розподіл вуглеводів і білковоподібних речовин у поверхневих водоймах

Осипенко В. П.

Представлені результати вивчення молекулярно-масового розподілу вуглеводів і білковоподібних речовин у різних поверхневих водоймах. Показані зміни співвідношення зазначених розчинених органічних речовин з різною молекулярною масою залежно від сезонного і просторового чинників.

Ключові слова: вуглеводи; білковоподібні речовини; молекулярно-масовий розподіл; поверхневі водойми.

Молекулярно-массовое распределение углеводов и белковоподобных веществ в поверхностных водоемах

Осипенко В. П.

Представлены результаты изучения молекулярно-массового распределения углеводов и белковоподобных веществ в различных поверхностных водоемах. Показаны изменения соотношения указанных растворенных органических веществ в зависимости от сезонного и пространственного факторов.

Ключевые слова: углеводы; белковоподобные вещества; молекулярно-массовое распределение; поверхностные водоемы.

The molecular mass distribution of the carbohydrates and protein-like substances in different surface water bodies

Osypenko V. P.

The results of study of the molecular mass distribution carbohydrates and protein-like substances in surface water bodies are presented. The changes of correlation these dissolved organic substances in dependence on the seasonal and spatial factors are shown.

Keywords: carbohydrates; protein-like substances; molecular mass distribution; surface water bodies.

Надійшла до редколегії 24.12.2012