

УДК 556.531.4(282.247.32)

П.М. Линник, Я.С. Іванечко, Р.П. Линник,
В.А. Жежеря

РОЗЧИНЕНІ ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ У ВОДІ ШАЦЬКИХ ОЗЕР

Розглянуто результати досліджень розчинених органічних речовин (РОР) у воді озер Люцимир та Чорного, що належать до групи Шацьких озер. Зосереджено основну увагу на вивченні загальних показників, що характеризують вміст та динаміку РОР, а також їхніх окремих груп. Наведено дані щодо їх сезонної динаміки. Встановлено, що концентрація РОР мало змінюється посезонно, що зумовлено особливостями досліджуваних озерних екосистем. Показано також особливості молекулярно-масового розподілу речовин у складі досліджуваних груп РОР.

Ключові слова: розчинені органічні речовини, гумусові речовини, вуглеводи, білковоподібні речовини, молекулярно-масовий розподіл, озера.

Вступ

Розчинені органічні речовини (РОР) – це важлива складова поверхневих природних вод, що значною мірою визначає їхню хімічну і біологічну якість та придатність як середовища мешкання водяних організмів. За походженням РОР поверхневих вод ділять на алохтонні та автохтонні [19, 25]. До алохтонних належать органічні речовини, що надходять до водних об'єктів з поверхневим стоком та атмосферними опадами, з болотних масивів і торфовищ, а також з промисловими, сільськогосподарськими та комунально-побутовими стічними водами. Другу групу, автохтонну, утворюють органічні сполуки, що виділяються гідробіонтами в процесі їхнього розвитку і життєдіяльності, а також внаслідок деструкції решток відмерлих рослинних та тваринних організмів [19, 25, 27]. Помітну роль у формуванні органічних речовин у водоймах з уповільненим водообміном (водосховища, озера, ставки) відіграють донні відклади, завдяки яким у воду може надходити до 5-11 % органічних сполук [4]. Залежно від стійкості до дії різних окисників розрізняють легко- та важкоокиснювані РОР. Перші з них окиснюються

перманганатом калію, тоді як для окиснення других необхідний сильніший окисник, найчастіше це дихромат калію в кислому середовищі. Відповідно для характеристики РОР використовують перманганатну (ПО) та біхроматну окиснюваність (БО) води¹. Крім окиснюваності води, для оцінки загального вмісту РОР дуже часто використовується такий показник, як органічний вуглець ($C_{\text{орг}}$), частка якого в масі органічних речовин становить близько 50%. Концентрацію $C_{\text{орг}}$ визначають за допомогою відповідних аналізаторів. За відсутності таких вміст $C_{\text{орг}}$ можна розраховувати на підставі даних про БО води ($C_{\text{орг}} = 0,375 \times \text{БО}$) [8, 22].

У поверхневих водах України концентрація $C_{\text{орг}}$ знаходиться в доволі широкому інтервалі величин. У річках басейну Прип'яті вона найбільша², а в південних річках – найменша (не більше 8,5 мг/дм³). Це можна проілюструвати також на прикладі окремих водних об'єктів. Так, у дніпровських водосховищах вміст $C_{\text{орг}}$ складає в середньому 7,4-15,8 мг/дм³, знижуючись вниз по каскаду, у Десні – 4,3-11,2, у Прип'яті – 10,6-23,0 мг/дм³ [2, 5, 9, 32]. Для річок Криму та басейнів Дунаю, Дністра і Сіверського Дінця величини концентрації $C_{\text{орг}}$ значно нижчі й знаходяться в межах 1,7-7,4 мг/дм³, 2,1-10,5, 3,8-8,5 та 4,4-8,0 мг/дм³ відповідно [5].

Незважаючи на відносно невисокий вміст РОР у поверхневих водах, вони беруть участь у різних фізико-хімічних і біохімічних процесах, впливаючи на біопродуктивність водойм і якість води [5]. Загальновідомо, що білки, амінокислоти, вуглеводи, карбонові кислоти – це основні джерела поживних речовин, зокрема біогенних елементів для водної біоти. Завдяки наявності природних РОР у поверхневих водах відбувається детоксикація багатьох токсичних речовин, зокрема важких металів та деяких органічних токсикантів (пестицидів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів та ін.) шляхом зв'язування їх у комплекси або ж через утворення адуктів. Найчастіше це відбувається за участю в цих процесах гумусових речовин (ГР) [6, 7, 11, 16, 28]. Найсприятливіша дія водного гумусу проявляється в тому, що він підтримує стабільність водних екосистем завдяки його великому значенню для функціонування біотичної компоненти. Водночас, високі концентрації РОР у водних

¹ У наукових публікаціях зарубіжних авторів замість окиснюваності води часто вживається термін “хімічне споживання кисню (ХСК)” із зазначенням методу його визначення – перманганатного чи дихроматного окиснення. У науковій літературі країн СНД під ХСК часто розуміють лише БО води.

² На підставі даних про вміст лише гумусових речовин [15] може бути оцінена в межах 15–60 мг/дм³.

об'єктах можуть негативно впливати на якість водного середовища, зумовлюючи погіршення кисневого режиму, спричиненого зростанням витрат кисню на їхнє окиснення. Високий вміст ГР як домінуючої складової РОР негативно проявляється на розвитку фітопланктону внаслідок зниження інтенсивності фотосинтезу та зв'язування біогенних елементів у малодоступні для водоростей форми. Низька продуктивність водних екосистем, збагачених ГР, зумовлена тим, що за участю цих природних органічних речовин відбуваються іммобілізація мікроелементів, поглинання світла, підвищення кислотності середовища та деякі інші явища [20].

Дослідження загальних характеристик РОР дозволяє оцінити з певним наближенням їхній вміст у воді та співвідношення легко- і важкоокиснюваних органічних сполук, прослідкувати їхню сезонну динаміку, а також з'ясувати основні джерела формування [8, 9]. Однак на підставі загальних характеристик практично неможливо встановити компонентний склад РОР, інформація про який надзвичайно актуальна з огляду на роль саме їхніх окремих груп у формуванні якості води та визначенні поведінки й шляхів міграції елементів, зокрема й тих, що характеризуються вираженими токсичними й канцерогенними властивостями. Вивчення компонентного складу РОР – завдання набагато складніше, оскільки потребує залучення надійних методів розділення та концентрування окремих груп органічних сполук.

Метою нашої роботи було дослідження компонентного складу РОР Шацьких озер, яке передбачало вивчення як загальноприйнятих характеристик (ПО і БО води, вміст $C_{\text{орг}}$ та кольоровість води), так і окремих груп органічних сполук, зокрема ГР, вуглеводів та білковоподібних речовин (БПР) після їхнього розділення.

Матеріал і методи дослідження

Проби води з озер Люцимир і Чорного відбирались щомісячно з лютого по жовтень 2011 р. з поверхневого шару ($\approx 0,5$ м) і доставлялись у лабораторію для подальших досліджень. Завись відокремлювали пропусканням проб води крізь мембранні фільтри “Synpro” (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Одержаний таким чином фільтрат води пропускали послідовно через колонки з целюлозними сорбентами – діетиламіноетилцелюлозою (ДЕАЕ-целюлозою) і карбоксиметилцелюлозою (КМ-целюлозою), завдяки чому РОР розділялись на три фракції відповідно до схеми, описаної в [21]. У першій

з них, кислотній, концентрувались головним чином ГР, у другій або основній – переважно БПР, а в третій, нейтральній, – в основному вуглеводи. Ступінь концентрування речовин у першій та другій фракціях складав 20-25 разів. Речовини нейтральної фракції концентрували виморожуванням у 10-12 разів [7]. Для дослідження молекулярно-масового розподілу речовин в отриманих фракціях застосовували метод гель-хроматографії з використанням скляних колонок, заповнених гелями HW-50F і HW-55F (Японія). Обидві колонки було попередньо відкалібровано за допомогою речовин з відомою молекулярною масою – поліетиленгліколів (1,0, 2,0, 15,0 і 20,0 кДа) і білків (альбуміну з людської сироватки ($\approx 67,0$ кДа) та інсуліну ($\approx 6,0$ кДа)). Вільний об'єм колонок встановлювали за допомогою розчину блюдекстрану (2000 кДа). Першу колонку (з гелем HW-50F) використовували для дослідження молекулярно-масового розподілу ГР, а другу (з гелем HW-55F) – для дослідження молекулярно-масового розподілу вуглеводів і БПР. Елюентом слугував $0,025$ моль/дм³ фосфатний буферний розчин з рН 7,0.

У фільтратах води за допомогою загальноприйнятих методик визначали ПО і БО та кольоровість води за хромово-кобальтовою шкалою [1, 10, 13]. Концентрацію $C_{\text{орг}}$ одержували розрахунковим методом. Вміст ГР знаходили за градувальним графіком, побудованим в координатах “Оптична густина за 254 нм – концентрація ГР (мг/дм³)”. Для побудови градувального графіка використовували препарати ФК і ГК, вилучених з води Шацьких озер, очищених та висушених. Спектри поглинання та флуоресценції розчинів у кожній з фракцій після гель-хроматографічного розділення реєстрували за допомогою спектрофотометра Unico UV 2800 та люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55 з ксеноновою імпульсною лампою. Для визначення концентрації вуглеводів і БПР застосовували відповідні методики фотометричного аналізу [3, 18].

Результати досліджень та їх обговорення

Коротка характеристика об'єктів дослідження

До великої групи Шацьких озер, що знаходяться на території Шацького природного національного парку (ПНП), створеного в 1983 р. з метою збереження унікального озерного комплексу та рідкісних рослинних і тваринних видів, належать 22 озера із загальною площею майже 65 км² [23]. За своїми морфометричними характеристиками – це здебільшого невеликі озера. Площа водного дзеркала лише п'яти з них перевищує 2 км². Найбільші серед Шацьких озер – Світязь і Пулемецьке.

Переважна частина Шацького ПНП розміщена в зоні вододілу річок Західного Бугу та Прип'яті.

Шацькі озера належать до басейну Західного Бугу. Прибуткова частина їхнього водного балансу складається переважно з атмосферних опадів, поверхневого стоку і підземних вод, а витратна залежить головним чином від інтенсивності випаровування та стоку [23]. Шацькі озера характеризуються як слабо проточні водойми.

Ще до недавнього часу зазначені озера не зазнавали помітного антропогенного впливу, а тому їхній стан вважався екологічно благополучним. Однак широкомасштабне меліоративне будівництво, що велось в 60-х роках минулого століття, та інтенсивне рекреаційне використання озер останнім часом призвели до помітного впливу на них господарської діяльності людини, який проявляється, насамперед, через посилення їхньої евтрофікації [12, 14]. Доречно зазначити, що хімічний склад води озерних систем зазнав помітних змін порівняно з 80-ми рр. мин. ст. [12]. Так, мінералізація води у більшості з них зросла в середньому в 1,2-1,4 рази, концентрація фосфат-іонів – в 5-11 разів, амонійного азоту – майже в 2 рази, заліза – в 1,5-4 рази. Водночас, концентрація кремнію у воді Шацьких озер знизилася в 4-6 разів, що пов'язується з активізацією розвитку діатомових водоростей. Зростання мінералізації води супроводжувалось змінами в співвідношенні компонентів сольового складу [12]. Відбулися також зміни в співвідношенні найважливіших біогенних елементів – азоту і фосфору. Погіршився газовий режим озер, що виражається, зокрема, зниженням концентрації розчиненого у воді кисню [12].

Дослідженнями розчинених органічних речовин охоплено озера Люцимир та Чорне. Ці водойми характеризуються такими морфометричними характеристиками: довжина – відповідно 3,1 і 1,4 км, максимальна ширина – 1,9 (середня 1,4) і 0,8 км (середня 0,6), найбільша глибина – 11,0 (середня 4,4) і 5,0 м (середня 3,0), площа водного дзеркала – 4,5 і 0,8 км², об'єм – 19,8 та 2,4 млн м³. Період водообміну для зазначених озер складає відповідно 5,71 та 3,93 року [23]. Шацькі озера характеризуються в цілому невисокими величинами каламутності води. Зазвичай вона не перевищує 1-3 мг/дм³, лише на мілководних ділянках більшості з них і за умови інтенсивного вітрового перемішування може збільшуватися в 3-3,5 рази. Прозорість води озер Люцимир і Чорного становить відповідно 0,9 та 0,4 м, а потужність фотичного шару – майже

2,1 та 1,1 м.

Обидва озера зазнають впливу смт Шацьк, оскільки знаходяться поблизу нього, та належать до евтрофних водойм за низкою трофосапробіологічних показників [14]. Дослідження органічних речовин (ОР) у Шацьких озерах обмежується зазвичай визначенням лише таких характеристик як ПО та БО води. Виявилось, що вміст ОР у воді озер за цими характеристиками досить високий. Так, ще в 90-х рр. минул. ст. ПО води знаходилася в межах відповідно 13,0-25,7 та 18,0-31,4 мг О/дм³, а БО становила 14,3-43,2 та 32,0-41,6 мг О/дм³ [14].

У нашій роботі основну увагу було зосереджено на дослідженні динаміки загальних характеристик РОР та на вивченні їхнього компонентного складу і молекулярно-масового розподілу речовин у кожній з груп, тому одержані результати викладаються в такій же послідовності.

Загальні характеристики розчинених органічних речовин

Результати визначення ПО, БО, кольоровості води і вмісту в ній С_{орг} свідчать про те, що концентрація РОР у досліджуваних водних об'єктах характеризується доволі широким інтервалом величин (рис. 1).

Насамперед це стосується оз. Люцимир, в якому в зимову пору концентрація РОР була максимальною, у чому переконують величини ПО і БО води та її кольоровості. Найімовірніше, це зумовлено надходженням висококольорових вод в озеро, оскільки кольоровість води в цей період досягала 86-100 градусів за хромово-кобальтовою шкалою. В оз. Чорному такого широкого інтервалу величин загальних характеристик РОР не було відмічено. Загалом, в обох водоймах у цілому не спостерігалось помітних сезонних флуктуацій наведених характеристик, що може бути свідченням стабільності в динаміці РОР через значну уповільненість водообміну в озерах. Середньорічна концентрація С_{орг} у воді оз. Люцимир становила 13,4, а у воді оз. Чорного – 9,0 мг/дм³, тобто в останньому вона була майже на 50 % нижчою. Це зумовлено досить високим вмістом РОР в оз. Люцимир взимку, бо протягом усього іншого періоду середня величина С_{орг} не перевищувала 10,2 мг/дм³.

Для обох озер зв'язок між ХСК (БО) і ПО характеризується лінійною залежністю (рис. 2), що виражається емпіричним рівнянням:

$$\text{ХСК} = 1,81 \text{ ПО} - 4,58; \quad r = 0,92, \quad n = 15,$$

де r – коефіцієнт кореляції, n – кількість проаналізованих проб води.

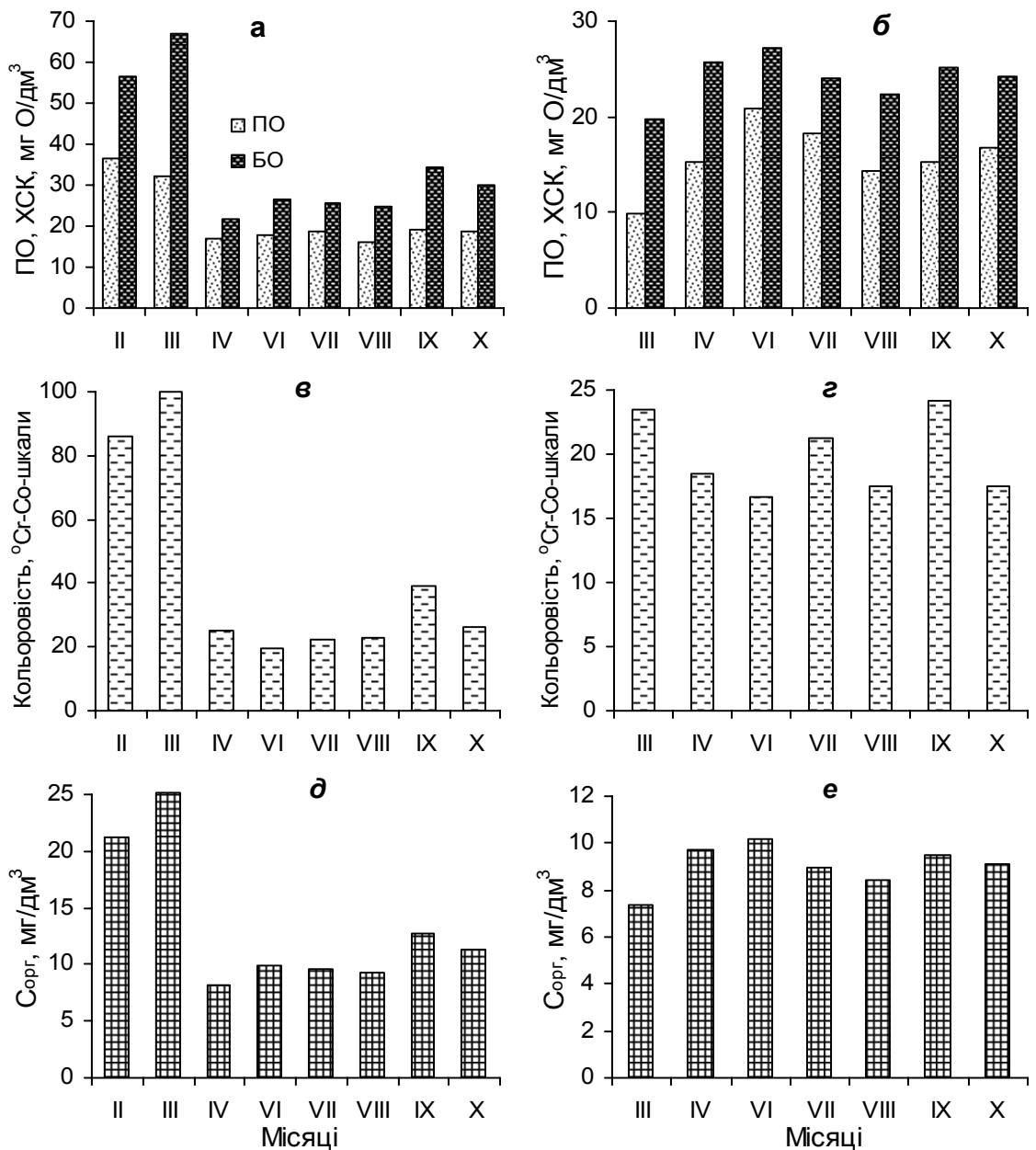


Рис. 1. Сезонні зміни ПО, ХСК, кольоровості води і концентрації $C_{орг}$ в озерах Люцимир (а, в, д) та Чорному (б, г, е) протягом 2011 р.

Відношення ПО до ХСК, що певною мірою характеризує джерело походження ОР [8], змінювалося в межах від 48,0 до 78,0 % (у середньому 64,2 %) і 59,3-76,8 % (у середньому 67,4 %) відповідно для оз. Люцимир та оз. Чорного. Це дає підставу стверджувати, що в зазначених озерах переважають алохтонні органічні речовини, оскільки відношення ПО до ХСК в них достатньо високе. Навіть за середньорічними величинами воно перевищує 60 %, а це вже свідчить про високий вміст ГР у воді [8].

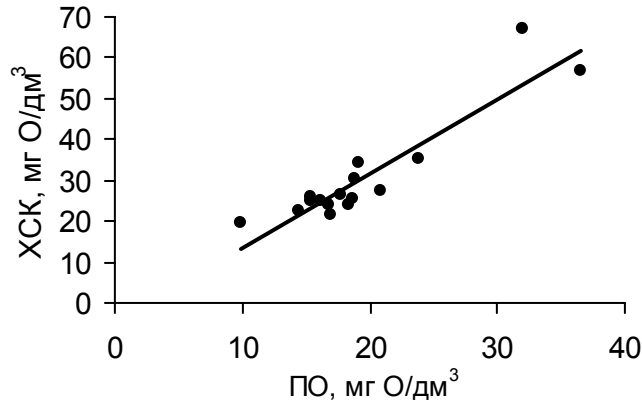


Рис. 2. Залежність ХСК від ПО для озер Люцимир і Чорного, 2011 р.

У цьому контексті важливого значення набуває висновок Ю.Г. Майстренка [9] про те, що збільшення концентрації ГР призводить до зростання величин зазначеного відношення. Тому можна вважати, що саме ГР домінують серед РОР. Це згодом було підтверджено і результатами безпосереднього визначення їхньої концентрації у воді досліджуваних озер. Безперечно, певну частку в загальний баланс РОР вносять екзаметаболіти у вигляді вуглеводів та білкових сполук, але здебільшого в ті пори року, коли активізується розвиток гідробіонтів або розкладання решток відмерлих організмів.

Гумусові речовини

Це найпоширеніша група РОР поверхневих природних вод. У воді досліджуваних озер концентрація ГР характеризується відносно невисокими величинами, рідко перевищуючи 20,0 мг/дм³ (рис. 3).

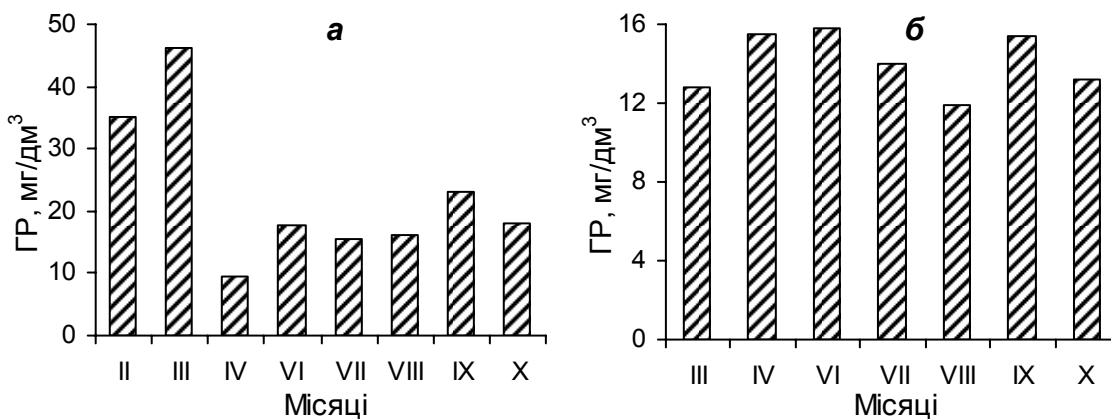


Рис. 3. Концентрація ГР у воді озер Люцимир (а) і Чорного (б) в різні сезони 2011 р.

Так, вміст ГР у воді оз. Люцимир знаходився в межах від 9,5 до 23,0, а оз. Чорного – 11,9-15,8 мг/дм³. Винятком була зимова пора, коли в

оз. Люцимир концентрація ГР досягала 35,0-46,3 мг/дм³. Отже, високі величини загальних показників вмісту РОР (див. рис. 1) і було зумовлено підвищеним вмістом у воді саме ГР (рис. 3, а).

Сезонна динаміка концентрації ГР не має чітко вираженого характеру. У цьому можна переконатися на прикладі оз. Чорного, що може бути зумовлено, з одного боку, уповільненим водообміном, а з іншого, відсутністю певної закономірності в їхньому надходженні з поверхневим стоком. Високий вміст ГР у воді оз. Люцимир взимку пов'язаний, вочевидь, з їхнім вимиванням та надходженням з болотистої місцевості, бо у воді була дещо підвищена концентрація ГК (майже 10 % загального вмісту ГР).

Між кольоровістю води і концентрацією ГР наявна лінійна залежність (рис. 4), що виражається емпіричним рівнянням $K = 2,49 \text{ ГР} - 14,81$, $r = 0,96$ за значимості 0,01, $n = 15$, де K – кольоровість води, r – коефіцієнт кореляції, n – кількість проаналізованих проб води.

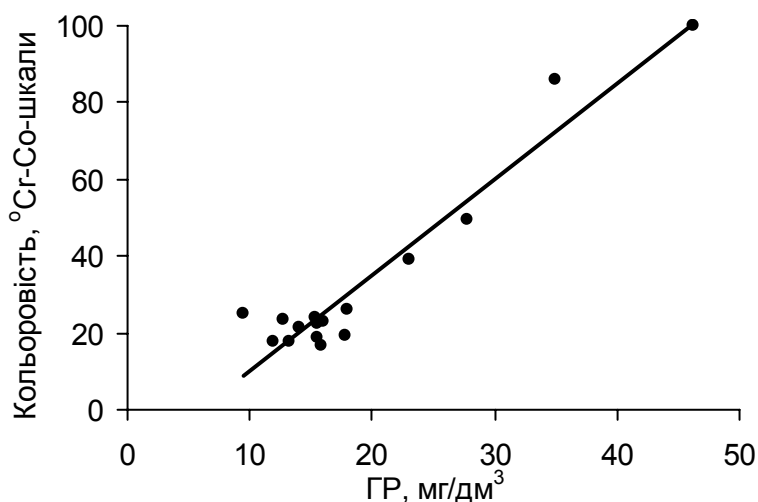


Рис. 4. Залежність кольоровості води від концентрації ГР у воді озер Люцимир та Чорного

Відношення кольоровості води до вуглецю ГР ($C_{\text{ГР}}$) характеризується доволі широким інтервалом величин – від 5,0 до 8,1 та від 3,3 до 6,4 відповідно для оз. Люцимир (рис. 5, а) і оз. Чорного (рис. 5, б) за середньорічних величин 5,8 та 4,5.

За результатами дослідження молекулярно-масового розподілу ГР у воді досліджуваних об'єктів з урахуванням відповідних гель-хроматограм, зареєстрованих за допомогою спектрофотометричного і флуоресцентного методів, виявилось, що значна частина ГР має молекулярну масу, яка перевищує 5,0 кДа (рис. 6).

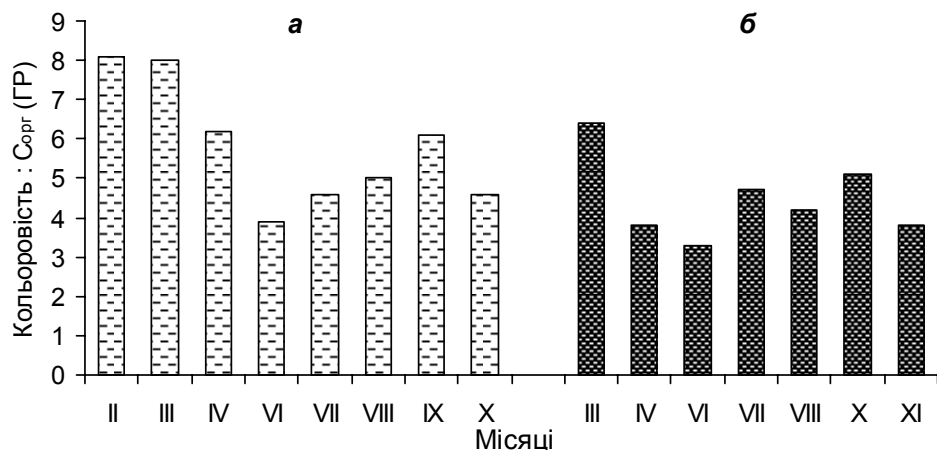


Рис. 5. Величини відношення кольоровості води до $C_{гр}$ для оз. Люцимир (а) і Чорного (б) протягом 2011 р. ($C_{гр}$ розраховано на підставі величин концентрації ГР у воді озер, виходячи з 50 %-го його вмісту в їхньому складі)

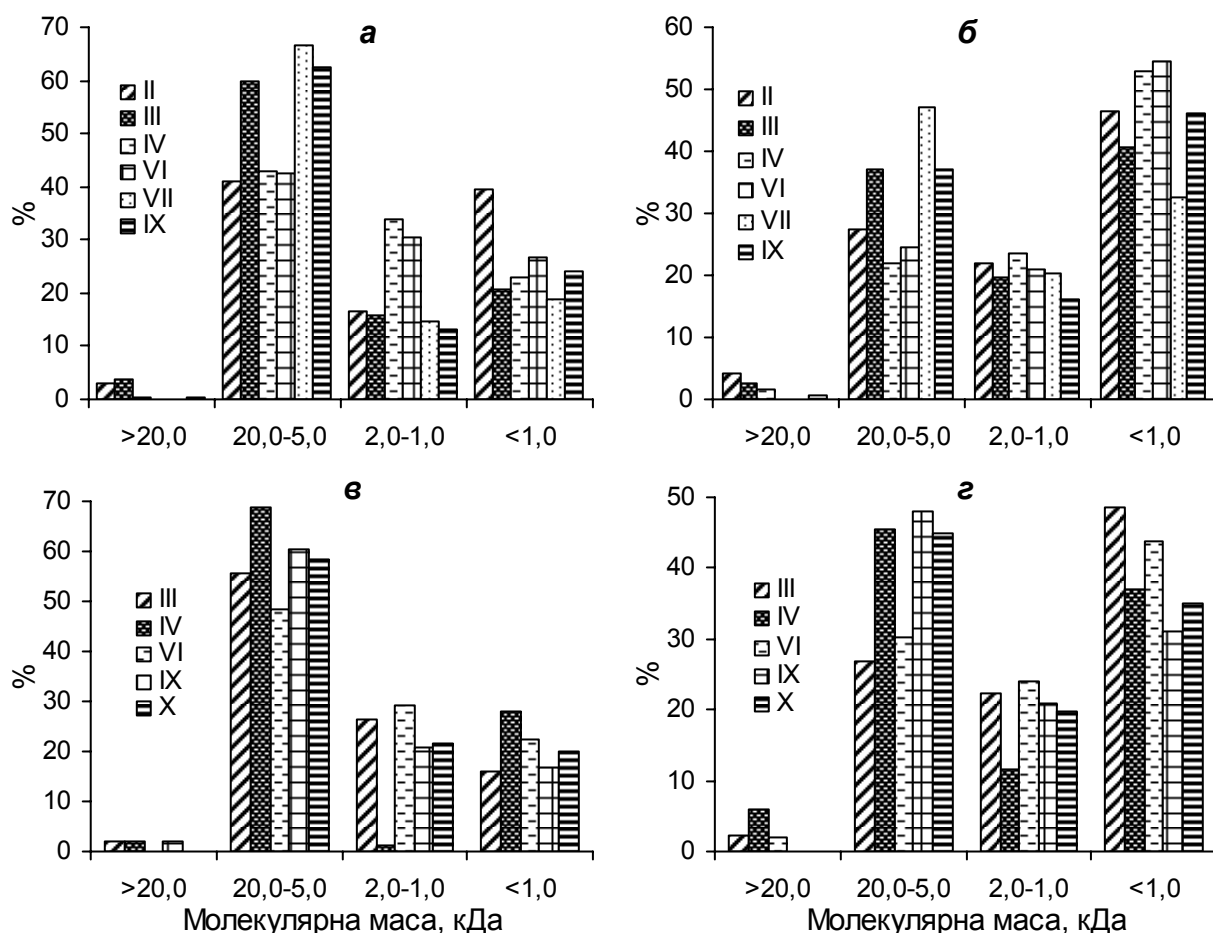


Рис. 6. Молекулярно-масовий розподіл ГР у воді озер Люцимир (а, б) і Чорного (в, г) за результатами спектрофотометричних (а, в) та флуоресцентних (б, г) досліджень (на цьому рисунку та на рис. 11 і 13 римськими цифрами позначено місяці відбору проб води)

Так, результати спектрофотометричних досліджень показують, що частка речовин із зазначеною молекулярною масою у воді оз. Люцимир становить 42,7-66,5, а у воді оз. Чорного – 48,3-71,0 % (рис. 6, а, в). За даними флуоресцентного дослідження частка цих речовин у складі гумусових кислот виявилася дещо меншою – відповідно 23,4-47,0 та 29,3-51,3 % (рис. 6, б, г). Водночас, значно більшою виявилася частка ГР з молекулярною масою $\leq 2,0$ кДа. Узагальнення одержаних результатів виявило, що частка сполук з більшою та меншою молекулярною масою у загальному балансі ГР може відрізнятися приблизно на 20 % залежно від способу реєстрації гель-хроматограм – спектрофотометричного чи флуоресцентного (рис. 7).

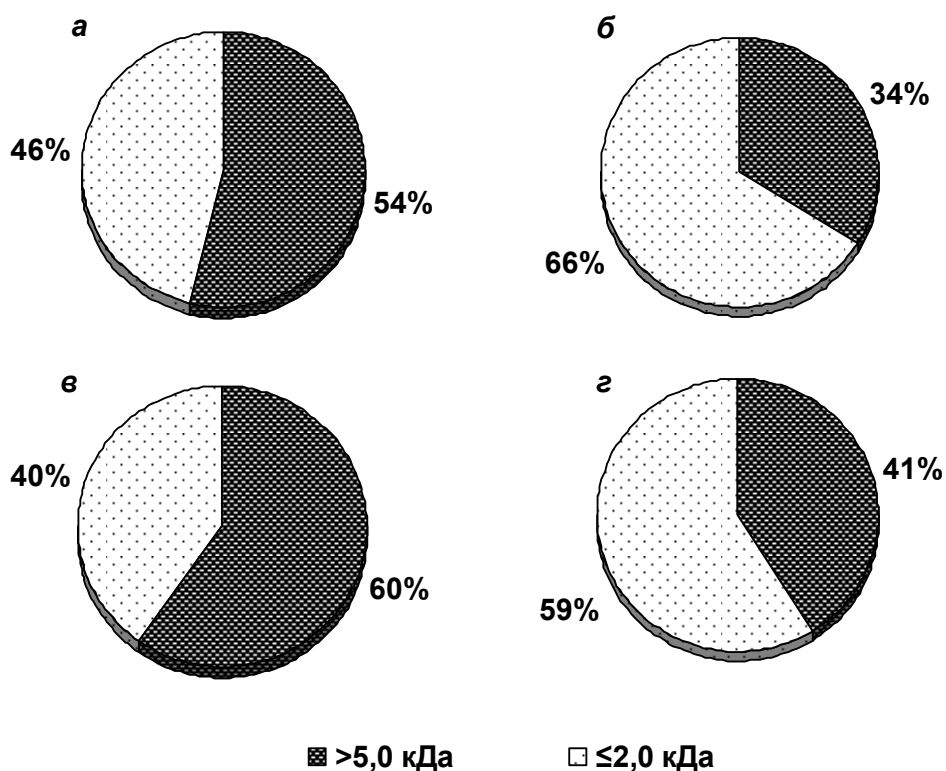


Рис. 7. Співвідношення різних за молекулярною масою фракцій ГР у воді озер Люцимир (а, б) і Чорного (в, г) за результатами спектрофотометричного (а, в) і флуоресцентного (б, г) досліджень та з урахуванням середньорічних величин

Така ситуація зумовлена різними причинами. По-перше, розділення ГР на фракції ГК і ФК проводилося лише в окремих випадках, хоча й відомо, що перші з них відрізняються дещо більшими величинами молекулярної маси, ніж другі [6, 16, 17, 30, 34]. Однак частка ГК у загальній сумі ГР у

водних об'єктах з відносно невисоким вмістом ГР зазвичай незначна – не більше 5-10 %. У водах таких об'єктів відношення ФК : ГК становить 10:1 [33]. Тому не варто вважати, що саме наявність ГК у загальному балансі ГР істотно впливає на співвідношення сполук з більшою та меншою молекулярною масою. В оз. Люцимир частка ГК не перевищувала 10 % у загальній сумі ГР, тобто основну масу складали ФК. Для порівняння на рис. 8 наведено гель-хроматограми ГК і ФК з води оз. Люцимир та результати розрахунку часток різних за молекулярною масою фракцій цих кислот.

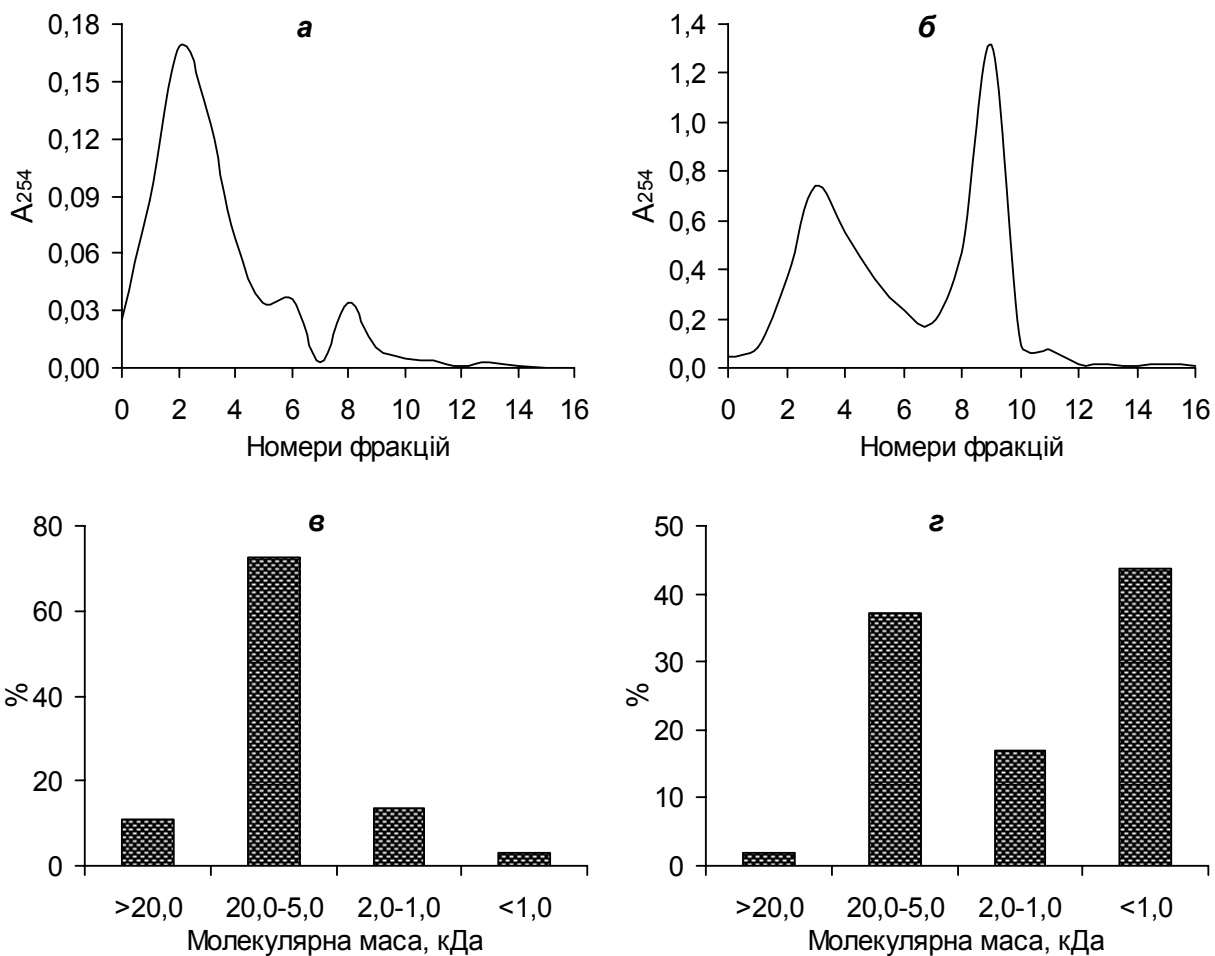


Рис. 8. Гель-хроматограми та співвідношення різних за молекулярною масою фракцій ГК (а, в) і ФК (б, г) у воді оз. Люцимир у лютому 2011 р. (за результатами спектрофотометричних досліджень)

Розрахунок частки фракцій з різною молекулярною масою в складі ГК і ФК здійснено окремо, причому загальну масу і ГК, і ФК брали за 100 %

Можна пересвідчитися, що більша частина ГК (понад 80 %) – це високомолекулярні сполуки з молекулярною масою, що перевищує

5,0 кДа. У складі ФК частка таких же сполук досягає лише 40 %. Але в загальному балансі ГР, коли не проводиться їхнє розділення на фракції ГК і ФК, частка високомолекулярних сполук може зростати на 8-10 % саме за рахунок внеску ГК (рис. 7а). По-друге, різні за молекулярною масою фракції ГР відрізняються своїми флуоресцентними властивостями. Вважається, що фракції з найменшою молекулярною масою мають найбільшу інтенсивність флуоресценції [24]. Це і могло стати причиною того, що під час флуоресцентного дослідження частка відносно низькомолекулярних сполук істотно перевищила частку речовин з більшою молекулярною масою (рис. 7, б і г). По-третє, не слід забувати про те, що інтенсивність флуоресценції ГР знижується в разі зв'язування іонів металів у комплекси (так званий ефект гасіння флуоресценції, що покладено в основу вивчення комплексоутворення) [6, 26, 29, 34]. У нашому випадку ГР не зазнавали спеціального очищення від металів, тому можна було передбачити, що інтенсивність флуоресценції окремих фракцій буде різною залежно від того, де знаходилось більше металів, зв'язаних з ними в комплекси.

Як приклад, на рис. 9 наведено гель-хроматограми ГР та зв'язані з ними метали – Al (а, з), Fe (б, д) і Cu (в, е) у воді цих озер. Виявилось, що від 60 до 70 % досліджуваних металів було сконцентровано в складі високомолекулярних фракцій ГР (> 5,0 кДа, на графіку це 0-7 фракції), тому цілком імовірно, що інтенсивність їхньої флуоресценції виявилася дещо нижчою. Водночас, у складі фракцій з меншою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа, фракції 8-16) зв'язаних металів було менше, тому й гасіння флуоресценції могло бути не таким помітним. Але тут необхідно враховувати й ту обставину, що концентрації зв'язаних у комплекси Al(III) і Fe(III) значно більші, ніж Cu(II), і тому саме ці два метали, на нашу думку, можуть істотно впливати на інтенсивність флуоресценції ГР. Подібний молекулярно-масовий розподіл ГР характерний і для інших водних об'єктів, що досліджувались нами (Тернопільське водосховище, річки Десна, Рось, Південний Буг, Серет, Десенка), тобто результати флуоресцентних досліджень свідчать про те, що в складі ГР знаходиться більше сполук з відносно невисокою молекулярною масою ($\leq 2,0$ кДа), ніж це встановлено шляхом спектрофотометричного дослідження. Однак обидва зазначені методи широко використовуються для дослідження ГР [16, 29], а на відмінностях між отриманими даними увага не акцентується.

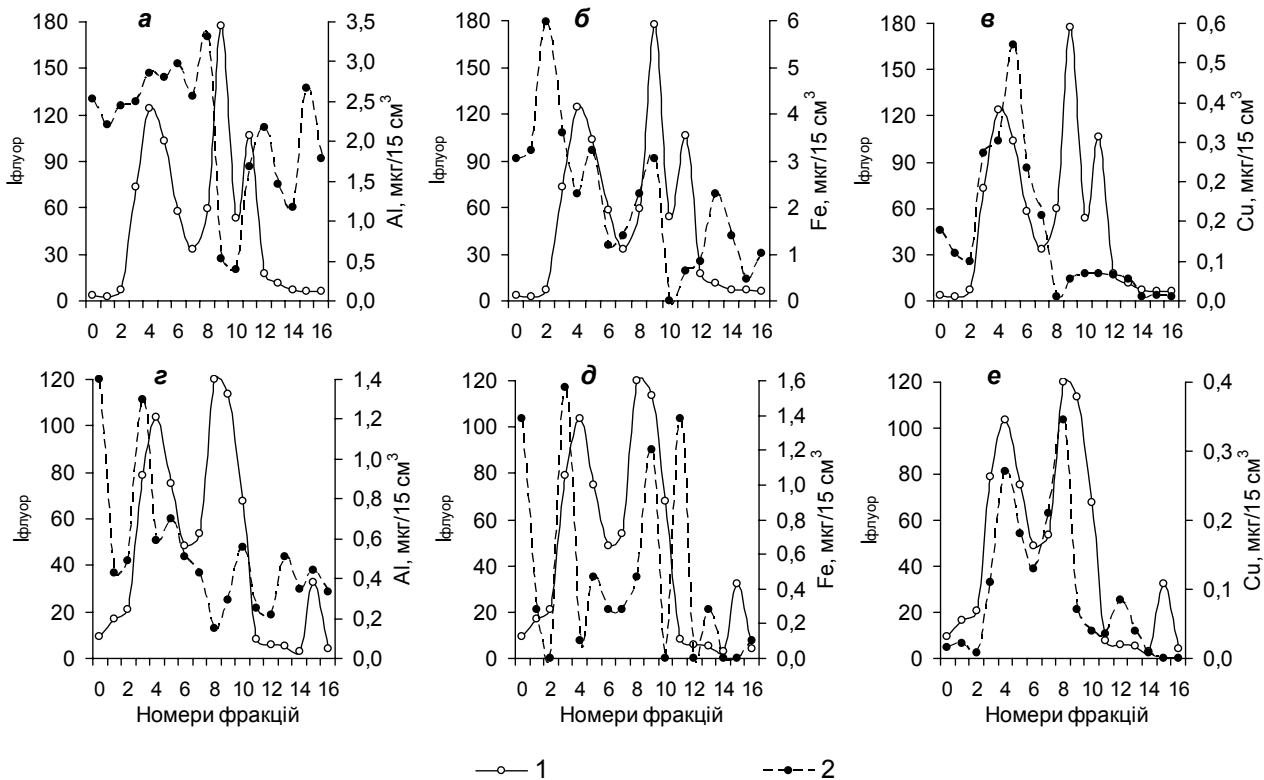


Рис. 9. Гель-хроматограми ГР за результатами флуоресцентного дослідження (1) та розподіл металів серед комплексних сполук з ними (2) у воді озер Люцимир (а, б, в) і Чорного (з, д, е) в червні 2011 р.

Помітних сезонних змін у молекулярно-масовому розподілі ГР, як і в співвідношенні різних за молекулярною масою фракцій не виявлено (див. рис. 6), тому не доводиться стверджувати однозначно, що низькомолекулярні сполуки засвоюються водяною біотою легше, ніж високомолекулярні.

Вуглеводи

У прісних водоймах концентрація вуглеводів значною мірою залежить від інтенсивності розвитку фітопланктону, зокрема синьозелених, діатомових або зелених водоростей [18, 19]. Збільшення вмісту позаклітинних вуглеводів свідчить зазвичай про зростання рівня “цвітіння” води у водоймі. За даними [18] вміст редукованих сахарів і полісахаридів у поверхневих водах в перерахунку на глюкозу варіює в досить широких межах – відповідно 0,1-0,6 і 0,3-1,0 мг/дм³ у річках, 0,1-0,4 і 0,2-0,3 мг/дм³ у водосховищах та 0,1-6,5 і 0,2-6,9 мг/дм³ в озерах.

За вмістом у воді Шацьких озер вуглеводи виявилися другою групою POP (рис. 10). Максимальні величини концентрації (2,8-

3,5 мг/дм³) було виявлено ранньою весною, а влітку їхній вміст поступово знижувався і досягав мінімуму восени (0,68-0,75 мг/дм³).

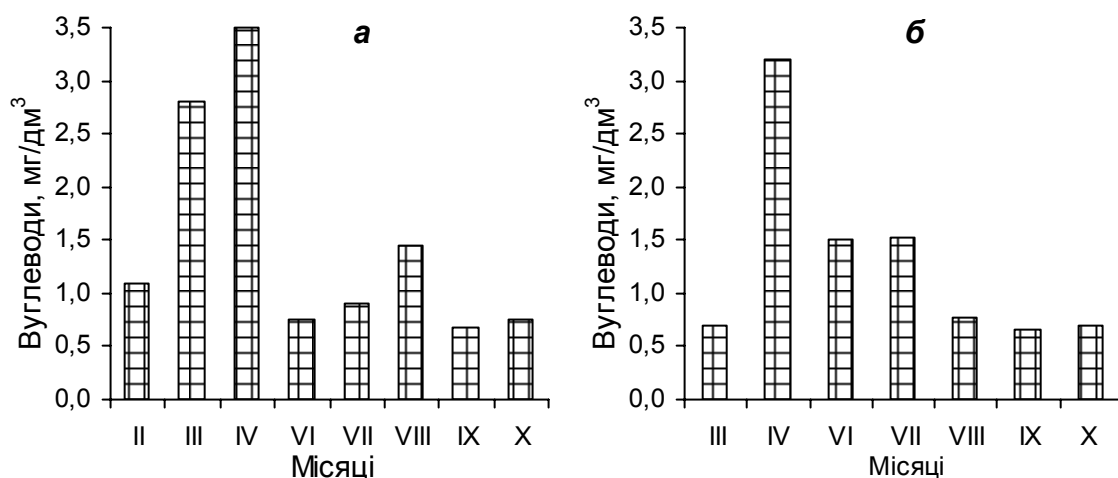


Рис. 10. Концентрація вуглеводів у воді озер Люцимир (а) і Чорного (б) в різні сезони 2011 р.

Причина такої сезонної динаміки концентрації вуглеводів зумовлена тим, що ці речовини легко засвоюються гідробіонтами і, водночас, зазнають деструкції зі зростанням температури води влітку та активізацією розвитку бактеріопланктону. У цілому вміст вуглеводів у воді досліджуваних озер виявився невисоким, що, на нашу думку, може бути свідченням не досить активного “цвітіння” води в них.

Для вуглеводів характерний широкий діапазон молекулярної маси (рис. 11), зумовлений наявністю в їхньому складі як простих редукованих сахарів, так і полісахаридів. Частка вуглеводів з найменшою молекулярною масою (< 1,0 кДа) становить 25-28%. Фракції з найбільшими величинами молекулярної маси (50-70 та > 70 кДа) також досягають в сумі 25-26%. Раніше вважалося, що у внутріклітинному та позаклітинному комплексі вуглеводів переважають полісахариди, а вільні моносахариди становлять лише незначну частку [19]. Дослідження останніх років свідчать про наявність інших поглядів стосовно складу вуглеводів, що виділяються фітопланктоном. Зокрема в монографії [25] на підставі узагальнення результатів дослідження багатьох авторів стверджується, що серед цієї групи РОР домінують низькомолекулярні сполуки, а частка високомолекулярних набагато менша. Результати проведених нами гель-хроматографічних досліджень показали наявність низькомолекулярних вуглеводів практично у всі пори року, що може бути

підставою для висновку про трансформацію полісахаридів за участю позаклітинних ферментів водоростей і бактерій. У зимовий період цей процес, безперечно, уповільнюється, однак і засвоєння моносахаридів відбувається меншою мірою.

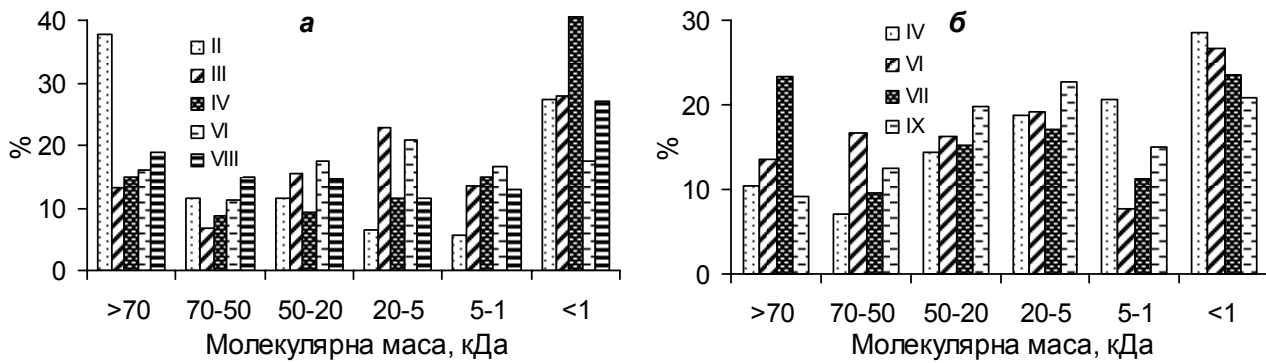


Рис. 11. Молекулярно-масовий розподіл вуглеводів у воді озер Люцимир (а) і Чорного (б) в різні сезони 2011 р.

Вважається, що молекулярно-масовий розподіл вуглеводів змінюється посезонно, а збільшення частки полісахаридів відбувається в період масового розвитку водоростей (“цвітіння” води) [31]. Щодо сезонних змін у молекулярно-масовому розподілі вуглеводів у воді досліджуваних озер однозначно стверджувати не доводиться, оскільки вони не мають чітко вираженого характеру. В оз. Чорному частка вуглеводів з відносно невисокою молекулярною масою (5-1 і < 1 кДа) дещо знижувалася влітку (рис. 11, б). Цього слід було очікувати, бо такі вуглеводи, напевно, найбільше біодоступні як для водоростевих організмів, так і для бактеріопланктону.

Білковоподібні речовини

Білкові сполуки хоч і належать до життєво необхідних і важливих речовин, але їхні концентрації в поверхневих водах зазвичай низькі [2]. Так, у воді дніпровських водосховищ вміст розчинних білків варіює в межах від 0,3 до 1,1 мг/дм³.

У досліджуваних озерах концентрація БПР не перевищувала 0,5-0,7 мг/дм³ (рис. 12). Найнижчий вміст білкових сполук характерний для осінньо-зимового періоду, коли відбувається істотне зниження біологічних процесів. У водосховищах дніпровського каскаду мінімальна концентрація білкових сполук припадає на весняну пору, а максимальна спостерігається в осінньо-зимовий період [2]. Мабуть, це зумовлено

низкою причин, зокрема фізико-географічним розміщенням водосховищ, їхнім гідрологічним режимом та біопродуктивністю на відміну від озер Шацької групи.

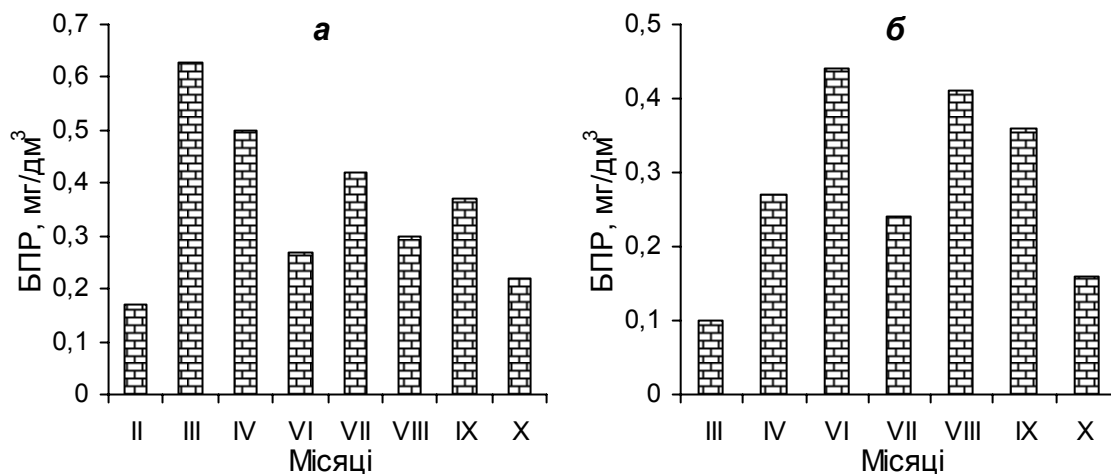


Рис. 12. Концентрація БПР у воді озер Люцимир (а) і Чорного (б) в різні сезони 2011 р.

Молекулярно-масовий розподіл білкових сполук свідчить про наявність у їхньому складі широкого спектра речовин – від низькомолекулярних до високомолекулярних (рис. 13). Однак найбільшу частку становить фракція з відносно невисокою молекулярною масою, що не перевищує 1,0 кДа. Вона досягає у воді оз. Люцимир 31,5-42,5, а у воді оз. Чорного – 33,6-45,5% загального вмісту білкових сполук. Найбільша за молекулярною масою фракція БПР (> 70,0 кДа) також доволі помітна і складає в середньому 20,0-22,0%. Співвідношення різних за молекулярною масою фракцій білкових сполук мало змінюється посезонно.

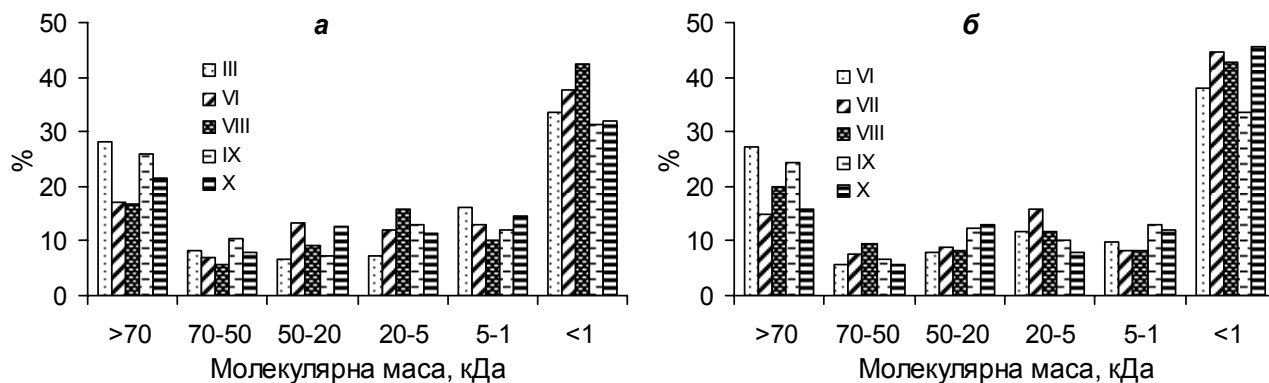


Рис. 13. Молекулярно-масовий розподіл БПР у воді озер Люцимир (а) і Чорного (б) в різні сезони 2011 р.

Для узагальнення результатів досліджень нами проведено розрахунки частки кожної з досліджуваних груп РОР у їхньому загальному балансі, які наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Величини концентрації та частка ГР, вуглеводів і білкових сполук у загальному балансі РОР озер Люцимир і Чорного

Об'єкти досліджень	Дати відбору проб	C _{орг} , мг/дм ³	ГР		Вуглеводи		БПР	
			мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
Оз. Люцимир	16.02.11	21,2	35,0	82,5	1,1	2,6	0,2	0,5
	10.03.11	25,1	46,3	92,2	2,8	5,6	0,6	1,2
	12.04.11	8,1	9,5	58,6	3,5	21,6	0,5	3,1
	02.06.11	9,9	17,8	89,9	0,8	4,0	0,3	1,5
	06.07.11	9,6	15,5	80,7	0,9	4,7	0,4	2,1
	08.08.11	9,3	16,0	86,0	1,5	8,1	0,3	1,6
	21.09.11	12,8	23,0	89,8	0,7	2,7	0,4	1,6
	20.10.11	11,3	18,0	79,6	0,8	3,5	0,2	0,9
Оз. Чорне	10.03.11	7,4	12,8	86,5	0,7	4,7	0,1	0,7
	12.04.11	9,7	15,5	79,9	3,2	16,5	0,3	1,5
	02.06.11	10,2	15,8	77,5	1,5	7,4	0,4	2,0
	06.07.11	9,0	14,0	77,8	1,5	8,3	0,2	1,1
	08.08.11	8,4	11,9	70,8	0,8	4,8	0,4	2,4
	21.09.11	9,5	15,4	81,0	0,7	3,7	0,4	2,1
	20.10.11	9,1	13,2	72,5	0,7	3,8	0,2	1,1

Примітка: частки окремих груп РОР розраховано відносно C_{орг}.

Як і слід було очікувати, найпоширенішою групою виявились ГР, друге місце займають вуглеводи, а третє – сполуки білкової природи. За середньорічними величинами частка ГР становить 78-82 %, вуглеводів – близько 7 %, а білкових сполук – 2 %. Відносний вміст інших органічних сполук досягає 9-13 % (рис. 14).

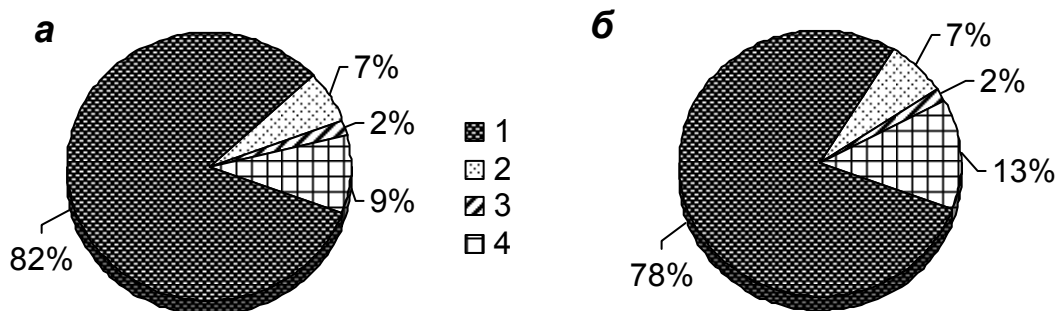


Рис. 14. Частка різних груп POP у воді озер Люцимир і Чорного (за середньорічними величинами)

1 – ГР, 2 – вуглеводи, 3 – білкові сполуки, 4 – інші органічні речовини

Висновки

Проведено комплексне дослідження розчинених органічних речовин озер Люцимир і Чорного, яке базується на вивченні не лише їх загальних характеристик, але й індивідуальних груп. На підставі одержаних результатів можна стверджувати, що досліджувані озера характеризуються досить високими величинами концентрації органічних речовин, що пояснюється їх фізико-географічним розташуванням. Серед досліджуваних груп розчинених органічних речовин домінують гумусові кислоти, частка яких досягає 78-82 %. Другу важливу групу складають вуглеводи. Однак їхня частка не перевищує в середньому 7 %. У найменших концентраціях виявлено білкові сполуки, частка яких становить близько 2 %.

Чітко вираженої сезонної динаміки в концентрації ГР не виявлено, що зумовлено слабкою проточністю досліджуваних озер та уповільненим водообміном. Водночас, можливе надходження ГР з поверхневим стоком з боліт, внаслідок чого вміст цієї групи органічних речовин може істотно збільшуватись, як це було характерно для озера Люцимир взимку 2011 р. Відносно невисокі концентрації вуглеводів і білковоподібних речовин у воді досліджуваних озер не дають підстав для висновку про активний перебіг фотосинтетичних процесів у озерних системах. Найбільші концентрації вуглеводів спостерігаються навесні, коли активізується розвиток фітопланктону. Влітку і восени їхній вміст знижується, що пояснюється засвоєнням водоростевими організмами та бактеріопланктоном. Максимальні концентрації білкових сполук характерні для весняно-літньої пори, тоді як восени і взимку вміст цієї

групи органічних речовин найменшій. Така ситуація зумовлена розвитком та життєдіяльністю біотичної компоненти озер.

Серед гумусових речовин значну частку становить фракція з відносно невисокою молекулярною масою, що не перевищує 2,0 кДа, але величина цієї частки відрізняється приблизно на 20 % залежно від того, яким методом реєструвались гель-хроматограми – спектрофотометричним чи флуоресцентним. Водночас, слід зазначити, що частка високомолекулярних ГР (> 5,0 кДа) залишається достатньо високою незалежно від способу реєстрації гель-хроматограм – в середньому 54-60 і 34-41 % відповідно під час спектрофотометричного та флуоресцентного досліджень. Помітних сезонних змін у співвідношенні різних за молекулярною масою фракцій ГР не виявлено, що пояснюється, очевидно, слабким водообміном в озерах. Вуглеводи представлено широким інтервалом сполук – від низькомолекулярних редукованих сахарів до високомолекулярних полісахаридів. Це стосується і білковоподібних речовин, але частка низькомолекулярних сполук (< 1,0 кДа) у складі останніх значно більша (майже 40-50 %), ніж у складі вуглеводів (менш як 30 %). Це, з одного боку, свідчення того, що водною біотою виділяються як високомолекулярні, так і низькомолекулярні екзаметаболіти, а з іншого, що відбувається деструкція високомолекулярних сполук за участю ферментів водоростей та бактеріопланктону, зокрема в літню пору року.

* *

1. *Ананьевская М.П., Щекатурина Л.Г.* Руководство по химическому анализу воды. – Новочеркасск: Новочеркас. политехн. ин-т, 1960. – С. 39-41.
2. *Гидрология и гидрохимия Днестра и его водохранилищ / Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др.* – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.
3. *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.
4. *Денисова А.И.* Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днестра и методы его прогнозирования. – К.: Наук. думка, 1979. – 291 с.
5. *Линник П.М.* Органічні речовини поверхневих вод // Екологічна енциклопедія (у 3 томах) / Голов. ред. А.В. Толстоухов. – К.: ТОВ Центр екол. освіти та інформації, 2008. – Т. 3. – С. 45-46.

6. *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.
7. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
8. *Лозовик П.А., Морозов А.К., Зобков М.Б., Духовичева Т.А., Осипова Л.А.* Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Вод. ресурсы. – 2007. – Т. 34, № 2. – С. 225-237.
9. *Майстренко Ю.Г.* Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. – К.: Наук. думка, 1965. – 240 с.
10. *Арсан О.М., Давидов О.А., Дьяченко Т.М. і ін.* Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / За ред. В. Д. Романенка. – НАН України. Ін-т гідробіології. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
11. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
12. *Морозова А.А.* Основные тенденции изменения качества воды озерных систем Шацкого национального природного парка // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 111-118.
13. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
14. *Оксиюк О.П., Якушин В.М., Тимченко В.М.* Трофо-сапробиологическая характеристика Шацких озер // Гидробиол. журн. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 24-36.
15. *Осипенко В.П., Васильчук Т.О., Євтух Т.В.* Порівняння вмісту вуглеводів і білковоподібних речовин у воді річок басейну р. Прип'яті та Київського водосховища залежно від концентрації гумусових речовин // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. – 2011. – Т. 1(22). – С. 179-184.
16. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 50 с.
17. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.Пб. ун-та, 2004. – 248 с.
18. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова.* – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
19. *Сакевич О.Й., Усенко О.М.* Алелопатія в гідроекосистемах. – К.: Логос, 2008. – 342 с.
20. *Секи Хумитаке.* Органические вещества в водных экосистемах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 200 с.

21. *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.
22. *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: Сб. науч. тр., 1987. – С. 95-117.
23. *Тимченко В.М., Ярошевич А.Е., Виденина Ю.Л., Безродная С.М.* Экологические аспекты гидрологии Шацких озер // Гидробиол. журн. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 59-71.
24. *Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F.H.* Structural characterization of aquatic humic substances – the need for a multiple method approach // *Aquat. Sci.* – 2004. – Vol. 66. – P. 151-170.
25. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter / Edited by Stuart E. G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh.* – San Diego: Academic Press, 2003. – 512 p.
26. *Esteves da Silva J.C.G., Machado A.A.S.C., Oliveira C.J.S., Pinto M.S.S.D.S.* Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO_2^{2+} // *Talanta.* – 1998. – Vol. 45. – P. 1155-1165.
27. *Fogg G. E.* Excretion of organic matter by phytoplankton // *Limnol. and Oceanogr.* – 1977. – Vol. 22. – P. 576-577.
28. *Förstner U., Wittman G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983. – 486 p.
29. *Hudson N., Baker A., Reynolds D.* Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review // *River Res. Applic.* – 2007. – Vol. 23. – P. 631-649.
30. *Humic substances in soil, sediment and water / Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. McCarthy.* – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
31. *Lignell R.* Excretion of organic carbon by phytoplankton: its relation to algal biomass, primary productivity and bacterial secondary production in the Baltic Sea // *Marine Ecology Progress Series.* – 1990. – Vol. 68. – P. 85-99.
32. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice (I.V. Perminova, K. Hatfield, N. Hertkorn, Eds.).* – NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. – Dordrecht: Springer. – 2005. – Vol. 52. –

P. 135-154.

33. *Malcolm R.K.* Concentration and composition of dissolved organic carbon in soils, streams and ground waters // *Organic substances in soil and water: Natural constituents and their influence on contaminant behavior* / A.J. Beck, K.C. Jones, M.H.B. Hayes and U. Mingelgrin, eds. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993. – P. 19-30.
34. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 434 p.

*Інститут гідробіології НАН України, Київ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

П.Н. Линник, Я.С. Иванечко, Р.П. Линник, В.А. Жежеря

Растворенные органические вещества в воде Шацких озер

Обобщены результаты исследований растворенных органических веществ (РОВ) в воде озер Люцимир и Черного, относящихся к группе Шацких озер. Основное внимание было сконцентрировано на изучении общих показателей, характеризующих содержание и динамику РОВ, а также их отдельных групп. Приведены данные относительно их сезонной динамики. Установлено, что концентрация РОВ мало меняется посезонно, что обусловлено особенностями исследованных озерных экосистем. Показаны также особенности молекулярно-массового распределения веществ в составе исследованных групп РОВ.

Ключевые слова: растворенные органические вещества, гумусовые вещества, углеводы, белковоподобные вещества, молекулярно-массовое распределение, озера.

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

The dissolved organic matter in water of the Shatski lakes

Results of investigations of the dissolved organic matter (DOM) in water of Lyutsymyr and Chorne lakes, belonging to the Shatska group of lakes are generalized. The principal attention has been concentrated on studying of the general parameters describing the concentration and dynamics of DOM, as well as their individual groups. Data concerning to seasonal dynamics both general parameters of DOM and the individual groups of organic substances are given. It is established, that DOM concentration varies seasonally a little that is caused by features of the lake ecosystems studied. Features of molecular-weight distribution of the substances in composition of DOM groups studied are shown also.

Keywords: dissolved organic matter, humic substances, carbohydrates, protein-like substances, molecular-weight distribution, lakes.