

УДК 556.531.4(282.247.32)

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

СЕЗОННА ДИНАМІКА Й КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД РОЗЧИНЕНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У ВОДІ РІЧКИ СЕРЕТ ТА ТЕРНОПІЛЬСЬКОГО ВОДОСХОВИЩА

Узагальнено результати дослідження вмісту розчинених органічних речовин (ОР) та їхніх окремих груп (гумусових кислот, вуглеводів, білковоподібних речовин) у воді р. Серет та Тернопільського водосховища. Для оцінки загального вмісту ОР використано такі характеристики, як перманганатна окиснюваність (ПО), хімічне споживання кисню (ХСК) та концентрація вуглецю органічних сполук ($C_{орг}$). Показано вміст ОР у досліджуваних об'єктах. Обговорено сезонні зміни концентрації зазначених груп ОР та наведено результати дослідження молекулярно-масового розподілу гумусових кислот, вуглеводів і білковоподібних речовин.

Ключові слова: органічні речовини, гумусові кислоти, вуглеводи, білковоподібні речовини, молекулярно-масовий розподіл, річка, водосховище.

Вступ

Органічні речовини поверхневих вод відіграють надзвичайно важливу роль у формуванні якості водного середовища різнотипних водних об'єктів, оскільки беруть участь у різноманітних фізико-хімічних і біохімічних процесах, направленість і інтенсивність яких визначається значною мірою їхнім складом і вмістом. Вони є джерелом багатьох поживних речовин, і, водночас, значною мірою впливають на біодоступність металів та біогенних елементів у водних екосистемах. Найбільше це стосується гумусових речовин (ГР), які визначають шляхи міграції металів і органічних ксенобіотиків та їхній розподіл між абіотичними компонентами водних об'єктів [9, 11, 16, 17, 42, 43]. Важлива функція цих природних органічних кислот полягає також у зниженні токсичності як неорганічних, так і органічних екотоксикантів.

Склад і концентрація ОР у поверхневих природних водах визначається сукупністю багатьох, різних за своєю природою і

швидкістю, процесів. До найважливіших з них належать прижиттєві та посмертні виділення гідробіонтів, а також надходження з атмосферними опадами, з поверхневим стоком внаслідок взаємодії атмосферних опадів з ґрунтами і рослинним покривом на поверхні водозбору, з інших водойм, з боліт, торф'яників, з промисловими і господарсько-побутовими стічними водами. Залежно від джерел походження та їхнього домінування ОР поверхневих природних вод ділять на алохтонні та автохтонні.

ОР поверхневих вод характеризуються надзвичайною різноманітністю. Це і дуже складні високомолекулярні речовини (білки, полісахариди), і простіші сполуки (метан, формальдегід, нижчі жирні кислоти, аміни тощо). Структуру та властивості багатьох із них добре вивчено, але наявні й такі, хімічну природу яких ще й дотепер повністю не з'ясовано (гумінові (ГК) і фульвокислоти (ФК), низка речовин так званого “безбарвного гумусу” тощо) [25].

У поверхневих водах можуть знаходитися органічні сполуки різних класів і груп, зокрема продукти метаболізму водної біоти, а також речовини, що утворюються в процесі їхньої хімічної та біохімічної трансформації.

Проблемі вивчення ОР поверхневих вод присвячено значну частину наукових праць у галузі гідрохімії. Значний внесок у розвиток досліджень ОР різнотипних водних об'єктів зроблено проф. Скопінцевим Б.О. [30, 31]. У колишньому СРСР такі дослідження широко проводилися співробітниками Гідрохімічного інституту (м. Ростов-на-Дону) на чолі з проф. Семеновим А.Д. [26, 27]. Вагомі результати отримано Варшал Г.М. та її учнями [2, 28], а також Перміною І.В. і її учнями [21, 41] у процесі вивчення ГР як найважливішої складової ОР поверхневих вод. Широко відомі монографії зарубіжних колег, присвячені дослідженню властивостей ГР [36, 38, 43].

В Україні вивченням органічних речовин та їхніх окремих груп у різні роки займалися Майстренко Ю.Г. і Єнакі Г.О., Рябов А.К. [5, 8, 13, 14]. Об'єктами досліджень були водосховища дніпровського каскаду, річки басейнів Прип'яті, Десни, Дунаю [13]. Починаючи з 90-х років минулого століття, основні дослідження ОР було сконцентровано на вивченні вмісту та динаміки їхніх окремих груп, зокрема ГР, вуглеводів та білковоподібних речовин (БПР) у водосховищах Дніпра та річках басейну Прип'яті [3, 4, 39]. Останнім часом Осадчою Н.М. отримано

вагомі результати стосовно поширення, закономірностей міграції та ролі ГР у поверхневих водах України [19].

Однак дослідження ОР у воді малих та середніх річок України, зазвичай, обмежуються лише визначенням загальних характеристик. Найчастіше це перманганатна та дихроматна окиснюваність води (раніше вживався термін “біхроматна окиснюваність”), біохімічне споживання кисню (БСК₅) та деякі інші.

Метою нашої роботи було дослідження вмісту й компонентного складу ОР та сезонної динаміки окремих груп органічних сполук природного походження у воді р. Серет і Тернопільського водосховища, спорудженого на цій річці.

Матеріали та методи дослідження

Дослідження на обох об'єктах проводилися у всі пори року. Проби води з поверхневого шару відбирали на відстані $\approx 0,3-0,5$ м від поверхні. Завись відокремлювали, пропускаючи воду через мембранні фільтри “Synpor” (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. Окиснюваність фільтрату (ПО та ХСК – хімічне споживання кисню за дихроматом калію) визначали за допомогою загальновідомих методик [1, 15]. Надалі пробу фільтрованої води (0,5-1,0 л, а іноді і 1,5 л) пропускали послідовно через скляні колонки з іонообмінними целюлозами ДЕАЕ (діетиламіноетилцелюлоза) і КМ (карбоксиметилцелюлоза) для розділення ОР на три групи: кислотну, основну й нейтральну [29]. У першій з них концентруються переважно ГР, у другій – БПР, а в третій – вуглеводи. Для перших двох груп речовин досягається високий ступінь їхнього концентрування (зазвичай не менше, ніж у 20-50 разів). Нейтральну групу ОР концентрували виморожуванням у 10-15 разів [11]. У концентратах кожної з одержаних груп ОР досліджували молекулярно-масовий розподіл їхніх складових методом гель-хроматографії. Для цього використовували скляні колонки, заповнені гелями HW-50F та HW-55F (Японія), попередньо відкалібровані за допомогою речовин з відомою молекулярною масою (поліетиленгліколі – 1,0, 2,0, 15,0, 20,0 кДа та білки – альбумін з людської сироватки ($\approx 67,0$ кДа) та інсулін ($\approx 6,0$ кДа). Першу з них застосовували для розділення ГР, а за допомогою другої колонки досліджували молекулярно-масовий розподіл вуглеводів і БПР. Як елюент використовувався 0,025 моль/дм³ фосфатний буферний розчин з рН 7,0.

Концентрацію ГР у фракціях після їхнього гель-хроматографічного розділення визначали методами спектрофотометрії та флуоресцентної спектроскопії. Для цього реєстрували спектри поглинання та флуоресценції розчинів, використовуючи спектрофотометр Unicо UV 2800 та люмінесцентний спектрометр Perkin Elmer LS-55 з ксеноновою імпульсною лампою. Попередньо було побудовано градууювальні графіки для визначення ГР з використанням розчинів препаратів ФК і ГК, вилучених з води Канівського водосховища і Шацьких озер, та очищених, як описано в [28]. Концентрацію БПР і вуглеводів визначали фотометрично відповідно за методом Лоурі-Фоліна та з використанням розчину антрону в концентрованій H_2SO_4 (х. ч.) [7, 23].

Кольоровість води (в градусах хромово-кобальтової шкали) як опосередкований показник вмісту ГР визначали відповідно до методики, викладеної в [18]. Концентрацію C_{org} розраховували за емпіричною формулою: $C_{org}=0,375 XСК$ [12, 31]. При цьому зважали на те, що частка C_{org} в органічних сполуках складає приблизно 50 %. Розрахунки частки кожної з досліджуваних груп ОР проведено відносно концентрації C_{org} . Однак слід зазначити, що такий спосіб розрахунку C_{org} не завжди прийнятний, оскільки може давати значні відхилення від істинних величин в разі забруднення водойм ОР неприродного походження [31]. Досліджувані нами об'єкти не зазнають помітного антропогенного забруднення, тому і було використано такі розрахунки.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Коротка характеристика об'єктів дослідження

Річка Серет належить до лівосторонніх приток Дністра. Її довжина 248 км, площа водозбірного басейну складає 3900 км². Ширина річки 10-20 м, глибина 1,5-2,5 м, швидкість течії незначна ($\approx 0,6$ м/с), дно мулисте, в'язке. Басейн р. Серет розташований у північно-західній частині Волино-Подільської височини [22]. Живлення річки змішане, але відбувається переважно завдяки снігових талих вод. Тому чітко виділяються періоди весняного водопілля та низької літньо-осінньої межені, що може порушуватися дощовими паводками [22, 33]. Весняне водопілля починається в першій половині березня, досягає свого максимуму в середині та другій половині березня, а закінчується в першій половині квітня [22]. Межень починається в квітні і триває до листопада. Льодовий режим нестійкий, а в теплі зими річка практично не замерзає. Льодостав

зазвичай встановлюється в другій половині грудня, а в першій декаді березня він руйнується. Середньорічні величини вмісту завислих речовин у воді р. Серет змінюються від 39 до 120 мг/дм³. Вода зазначеної річки характеризується дещо підвищеною мінералізацією, яка складає в середньому 380-515 мг/дм³. Максимальна мінералізація досягає 630 мг/дм³. Твердість води протягом року становить в середньому від 4,6 до 6,8 ммоль-екв/дм³ [20]. Концентрація органічних речовин невисока, про що можна стверджувати на підставі результатів досліджень 60-х років минулого століття. У той період ПО води не перевищувала 3-5 мг О/дм³ [22].

Тернопільське водосховище розміщене в центральній частині м. Тернополя. Його було споруджено в 1548 р. на 182-му кілометрі р. Серет, воно простягається з півночі на південь. Належить до водойм руслового типу, площа його водного дзеркала складає близько 3 км². Довжина водосховища становить 3,6 км, ширина – 0,83 км, максимальна глибина – 12,0 м, середня – 4,0 м, об'єм – 12,5 млн. м³ [6, 34]. На формування хімічного складу води Тернопільського водосховища впливає, з одного боку, р. Серет, а з іншого, внутрішньоводоймні процеси, що відбуваються в ньому. У водоймі активізуються процеси фотосинтезу та відбувається “цвітіння води” [6], що свідчить про зростання біопродуктивності порівняно з р. Серет.

Загальні характеристики вмісту розчинених органічних речовин

Наведені нижче (рис. 1) результати дослідження ПО, ХСК, кольоровості води і вмісту в ній С_{орг} свідчать про те, що досліджувані водні об'єкти характеризуються порівняно невисокими величинами концентрації ОР.

Сезонні ж флуктуації наведених характеристик мають певні особливості. Так, їхня сезонна динаміка у воді р. Серет виражена помітніше, ніж у Тернопільському водосховищі. Збільшення вмісту ОР у річкової воді проявляється в літньо-осінній період, про що свідчать окиснюваність та кольоровість води, а також концентрація С_{орг} (рис. 1, а, в, д). У водосховищі подібної сезонної динаміки не спостерігається, вона досить “розмита”. Слід зазначити, що вміст ОР у воді водосховища за результатами розрахунку С_{орг} не набагато більший, ніж у р. Серет (середньорічна величина становить відповідно 4,1 і 3,1 мг С_{орг}/дм³). Тому і не доводиться говорити про те, що в Тернопільському водосховищі відбувається досить активне продукування

органічних речовин, хоча воно, безперечно, є. Цілком ймовірно, що й антропогенний чинник мало себе проявляє, а це, безумовно, варто розглядати як позитивне явище.

Зв'язок між величинами ХСК і ПО для досліджуваних об'єктів має лінійний характер (рис. 2) і виражається емпіричним рівнянням:

$$\text{ХСК} = 1,35 \text{ ПО} + 2,04; r = 0,94, n = 14,$$

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

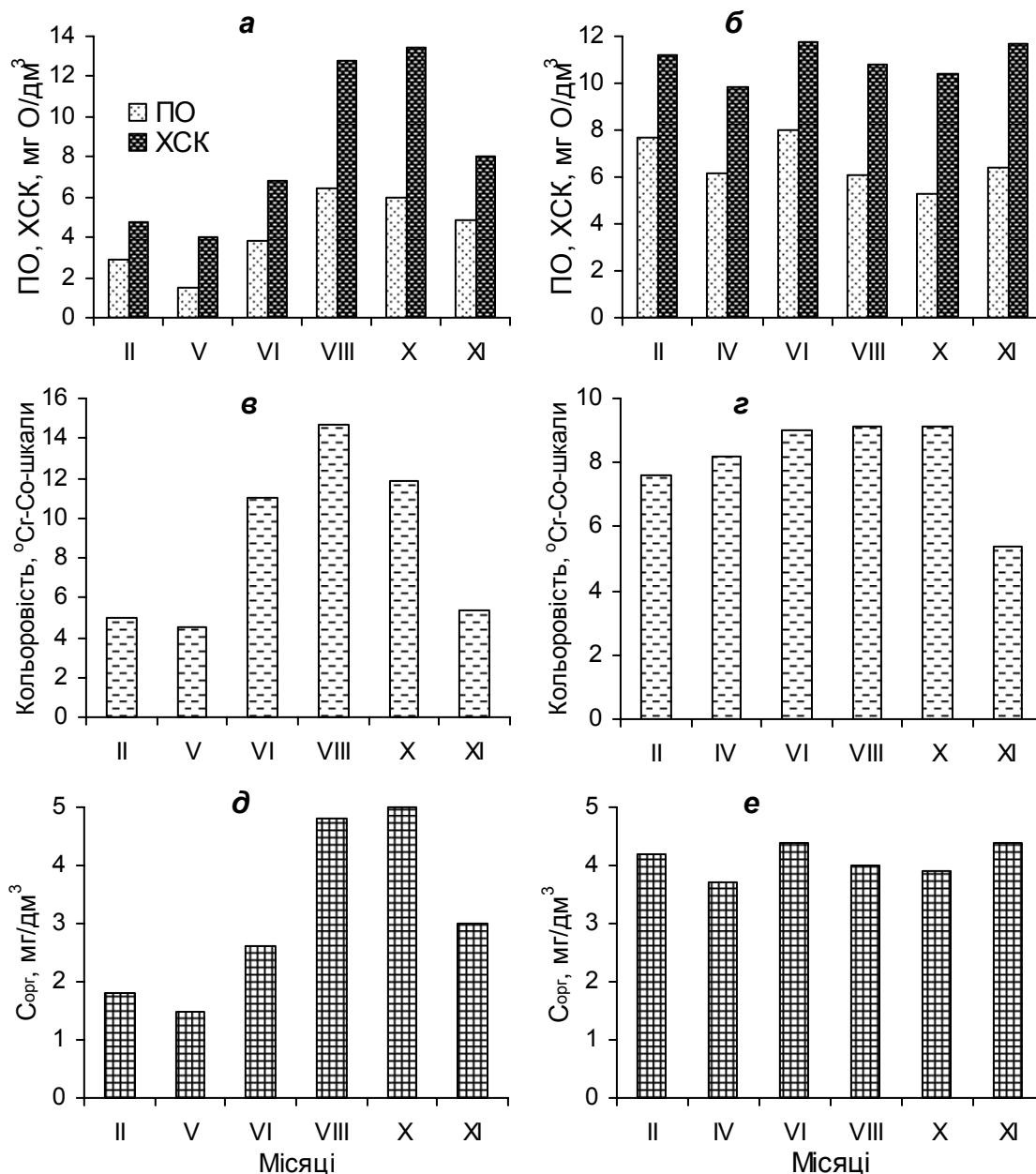


Рис. 1. Сезонні зміни ПО, ХСК, кольоровості води та вмісту в ній $C_{орг}$ протягом 2011 р. відповідно в р. Серет (а, в, д) та Тернопільському водосховищі (б, г, е)

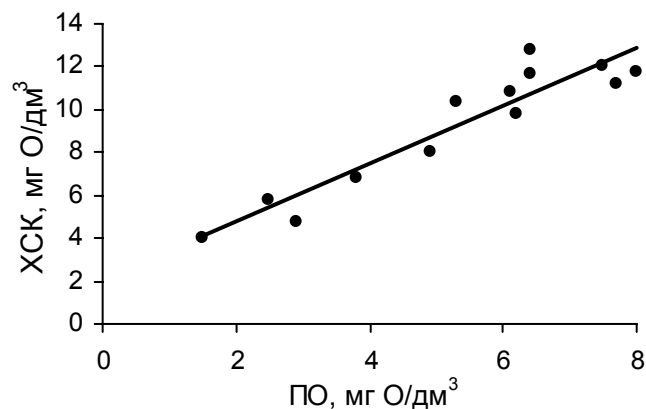


Рис. 2. Залежність ХСК від ПО для р. Серет і Тернопільського водосховища

Відношення ПО / ХСК змінювалось від 37,5 до 61,3 % для р. Серет та від 51,0 до 68,8 % для Тернопільського водосховища. Якщо взяти до відома думку авторів роботи [12], що чим більша величина зазначеного відношення, тим більше алохтонних органічних речовин у загальному балансі ОР, то стане зрозумілим, що в досліджуваних нами водних об'єктах переважають саме ОР алохтонного походження. Однак у зазначеній роботі стверджується також, що для високогумусних вод відношення ПО/ХСК > 60, а для низькогумусних < 40 %. Подібне твердження міститься і в роботі Ю. Г. Майстренка [13], де зазначено, що зростання концентрації ГР у воді зумовлює збільшення відношення ПО / ХСК. Водночас, досліджувані нами водні об'єкти, як буде показано нижче, не належать до високогумусних. Проте цілком можливо, що така оцінка співвідношення алохтонних і автохтонних органічних речовин заслуговує на увагу, якщо це стосується річок, що живляться з різних джерел, зокрема за рахунок болотних вод, і тих, що протікають, наприклад, у степовій зоні.

Гумусові речовини

ГР – це полімери оксикислот, які вважаються відносно стійкими до біохімічного розкладу. Це й зумовлює ту обставину, що ГР – найпоширеніша складова ОР поверхневих вод. Як відомо, до поверхневих вод вони надходять у результаті вимивання з поверхні водозбору. Річкові води, що протікають через болотисту місцевість, завжди містять у своєму складі високі концентрації цих природних органічних речовин. Однак певна частина ГР формується також у самій водоймі як побічний продукт мікробіологічних трансформацій різноманітних біохімічних сполук, що

утворюються з відмерлих клітин та позаклітинних продуктів життєдіяльності різних водяних організмів. Доведено, що деякі водні ГР продукуються з білків, вуглеводів і ліпідів водоростей [25]. Властивості ГР значно варіюють залежно від природи речовин, з яких вони утворюються.

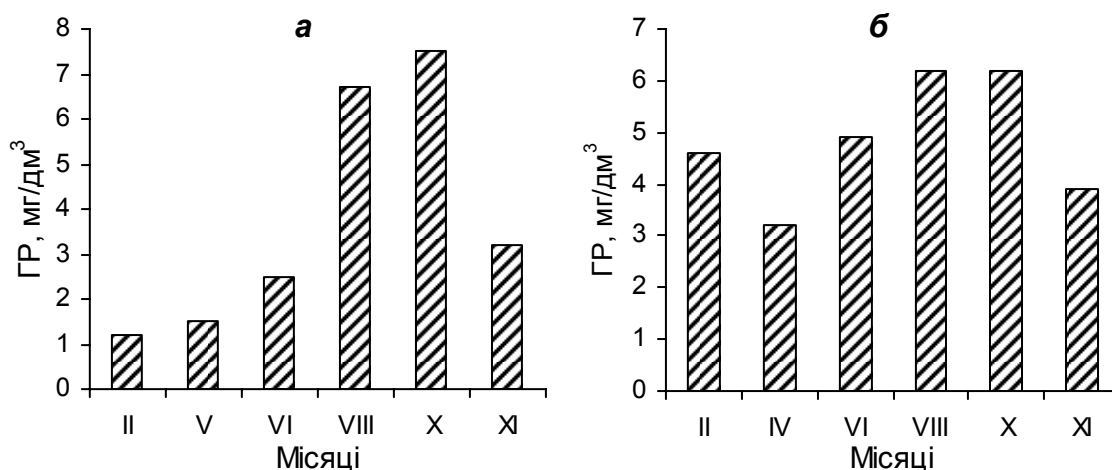


Рис. 3. Концентрація ГР у воді р. Серет (а) і Тернопільського водосховища (б) в різні сезони 2011 р.

Розрахунки концентрації ГР за результатами вимірювання оптичної густини (за 254 нм) розчинів у фракціях після гель-хроматографічного розділення концентрату кислотної фракції ОР показали, що досліджувані води характеризуються порівняно невисоким вмістом цих природних органічних кислот (рис. 3). Максимальні величини вмісту ГР у воді досліджуваних об'єктів припадають на літньо-осінню пору. Проте в р. Серет концентрація ГР в осінньо-зимовий період набагато менша, ніж у Тернопільському водосховищі. З одного боку, це пояснюється різним гідрологічним режимом досліджуваних об'єктів, зокрема водообміном у річці і водосховищі, а з іншого, не слід нехтувати можливістю утворення певної частини автохтонного гумусу у самому водосховищі. У цьому можна пересвідчитися на підставі середньорічних величин вмісту ГР у воді р. Серет і Тернопільського водосховища, які складають відповідно 3,7 та 4,8 мг/дм³.

Між кольоровістю води і вмістом ГР наявна лінійна залежність (рис. 4), що виражається емпіричним рівнянням:

$K = 1,29 \text{ ГР} + 2,49$, $r = 0,87$ за значимості 0,01, де K – кольоровість води, r – коефіцієнт кореляції.

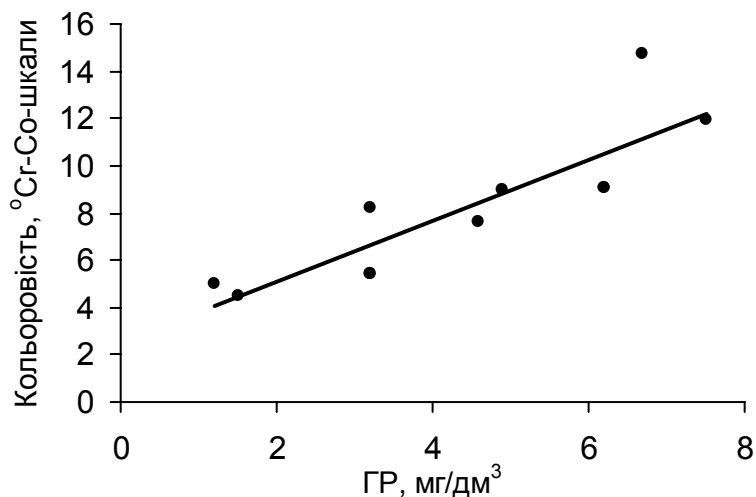


Рис. 4. Залежність кольоровості води від концентрації ГР у воді р. Серет та Тернопільського водосховища.

Нижче (рис. 5) наведено результати дослідження молекулярно-масового розподілу ГР у воді досліджуваних об'єктів, отримані на підставі відповідних гель-хроматограм, зареєстрованих за допомогою спектрофотометричного і флуоресцентного методів. Виявилося, що значна частина ГР має відносно невисоку молекулярну масу, що не перевищує 2,0 кДа. При цьому варто зазначити про деяку відмінність в результатах дослідження молекулярно-масового розподілу ГР, отриманих спектрофотометричним і флуоресцентним методами. Ця відмінність стосується часток ГР з більшою ($> 5,0$ кДа) та з меншою ($\leq 2,0$ кДа) молекулярною масою в загальному їхньому балансі. Так, частка ГР з меншою молекулярною масою у воді р. Серет становить в середньому 61,0 (за коливань 51,2-81,0 %) і 71,0 % (62,6-85,8 %), а у воді Тернопільського водосховища – 48,7 (34,0-61,5 %) та 67,2 % (55,6-77,9 %) відповідно за результатами спектрофотометричного та флуоресцентного досліджень, тобто у другому випадку вона більша майже на 10 та на 18 %.

Помітних сезонних змін у молекулярно-масовому розподілі ГР не проявляється. Хоча, як показують результати спектрофотометричних досліджень, частка низькомолекулярних сполук ($< 1,0$ кДа) знижується від весни до осені (рис. 5, а, в). Найімовірніше, це зумовлено засвоєнням їх водною біотою в процесі її розвитку та життєдіяльності.

Відмінності між співвідношенням різних за молекулярною масою фракцій, що проявились у разі використання спектрофотометричного і флуоресцентного методів, можуть бути зумовлені різними причинами.

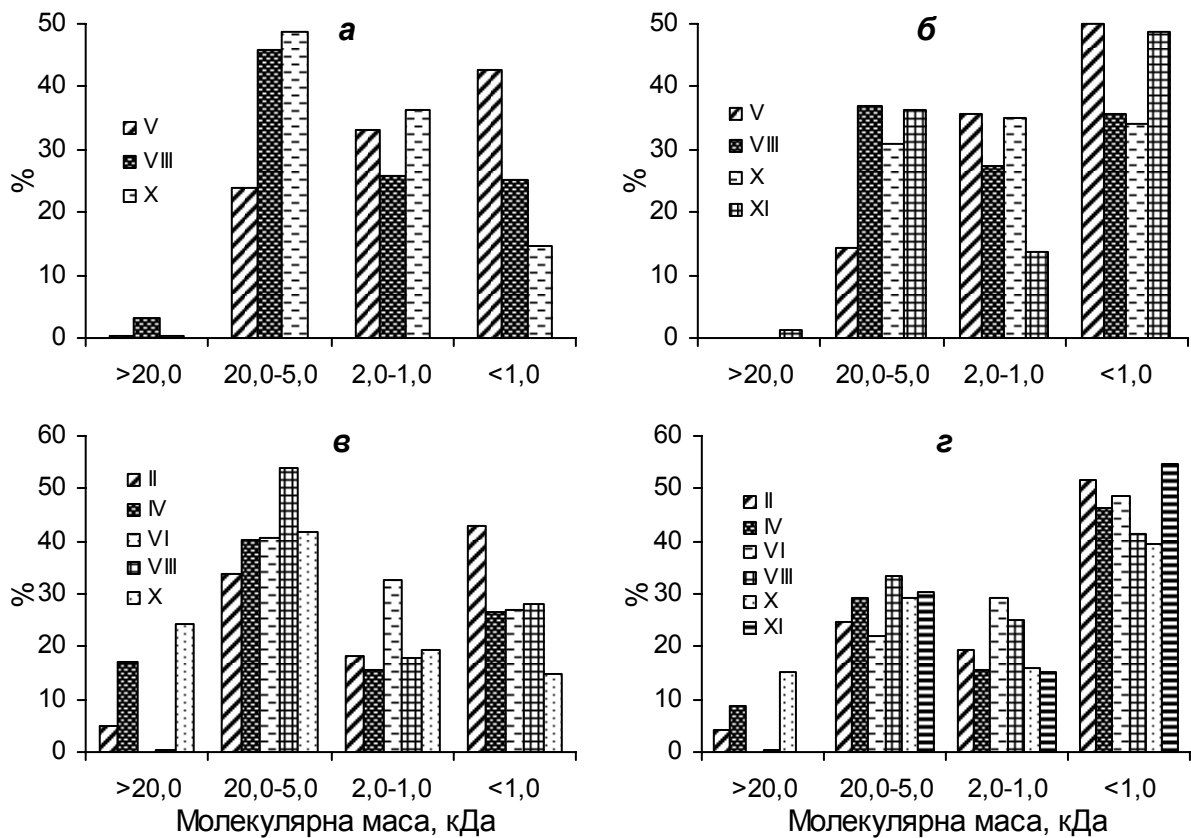


Рис. 5. Молекулярно-масовий розподіл ГР у воді р.Серет (а, б) і Тернопільського водосховища (в, г) за результатами спектрофотометричних (а, в) та флуоресцентних (б, г) досліджень (У легенді на рис. 5, 7 і 9 римськими цифрами позначено місяці, коли відбирались проби води)

По-перше, флуоресцентні властивості окремих фракцій ГР можуть бути різними, що проявляється на інтенсивності флуоресценції. Вважається, що менші за розміром молекул фракції ГР характеризуються найбільшою інтенсивністю флуоресценції [35]. По-друге, не слід забувати про те, що досліджуються не препарати ГР, вилучених з води і очищених, а лише їхні концентрати, а тому в їхньому складі завжди наявні метали, що зв'язані з ними в комплексні сполуки. Це зокрема іони Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та інші, які в процесі комплексоутворення призводять до гасіння флуоресценції ГР залежно від концентрації зв'язаного металу в тій чи іншій фракції [10, 35, 37, 43].

Вуглеводи

Вуглеводи також належать до поширеної фракції ОР у поверхневих водах після фракції ГР. До найважливішого джерела надходження

вуглеводів у поверхневій воді належать, насамперед, посмертні та прижиттєві виділення їх водяними організмами. При цьому водорості розглядаються як потужне джерело автохтонних вуглеводів у прісних поверхневих водоймах, особливо тих, що „цвітуть” окремими видами синьо-зелених, діатомових або зелених водоростей [24, 36]. Тому концентрація вуглеводів у воді залежить, з одного боку, від інтенсивності розвитку фітопланктону, а з іншого, від ступеня їхньої трансформації до моно- і дисахаридів, які є важливою поживною речовиною для бактеріопланктону.

Результати дослідження вмісту вуглеводів у воді досліджуваних водних об'єктів показали, що концентрація цієї фракції ОР зазнає помітних сезонних змін (рис. 6). Максимальні величини вмісту вуглеводів у воді р. Серет виявлено наприкінці літа і восени, а в Тернопільському водосховищі – навесні та влітку, коли розпочався період активного розвитку водоростей. Помітне зниження концентрації вуглеводів у воді водосховища в серпні зумовлено активним засвоєнням їх бактеріопланктоном, а також, можливо, й іншими організмами. Пізно восени вміст вуглеводів різко знизився як у р. Серет, так і в Тернопільському водосховищі. Звертає на себе увагу та обставина, що максимальні величини концентрації вуглеводів у водосховищі були майже в 1,5-2 рази вищі, ніж у річці, що засвідчує їхню різну біопродуктивність. Середньорічний вміст вуглеводів у водосховищі також у 1,5 рази більший, ніж у річці.

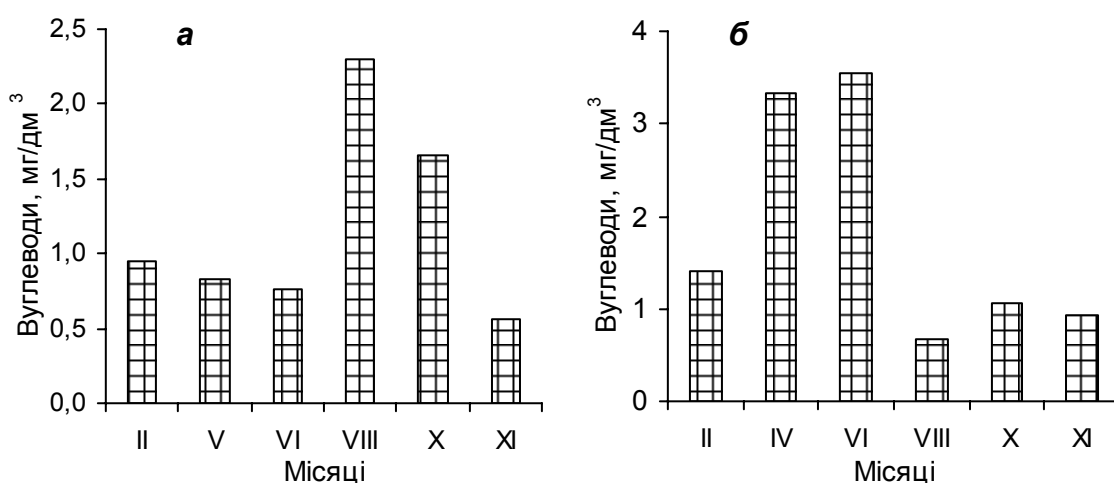


Рис. 6. Концентрація вуглеводів у воді р. Серет (а) і Тернопільського водосховища (б) в різні сезони 2011 р.

Результати дослідження молекулярно-масового розподілу вуглеводів свідчать про широкий інтервал їхньої молекулярної маси (рис. 7). Це дає підставу стверджувати про наявність у складі вуглеводів як вільних редукованих сахарів, що є сумішшю моно-, ди- і трисахаридів, так і складних вуглеводів, оліго- і полісахаридів та вуглеводоподібних сполук, з якими вони входять до складу складних комплексів з іншими класами речовин [23].

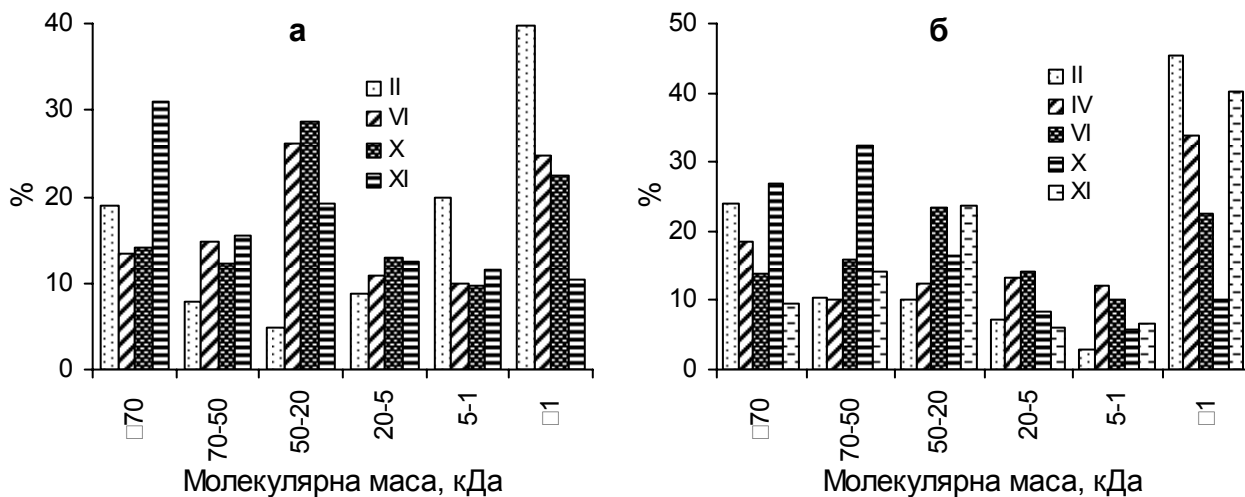


Рис. 7. Молекулярно-масовий розподіл вуглеводів у воді р. Серет (а) та Тернопільського водосховища (б)

Найпомітніших сезонних змін зазнали фракції вуглеводів з відносно невисокою молекулярною масою (< 5,0 кДа). Від зими до осені їхня частка у воді р. Серет знижувалася з 60 до 22 %, а в Тернопільському водосховищі – з майже 50 до 16 %. Особливо це чітко видно на прикладі фракції з найменшою молекулярною масою (< 1,0 кДа). Накопичення цієї фракції вуглеводів у воді можливе лише в зимову пору, коли “затухають” біохімічні процеси і знижується температура водного середовища.

Білки та білковоподібні речовини

Необхідність дослідження БПР у поверхневих водах зумовлена їхньою важливою роллю у розвитку та функціонуванні гідробіонтів. Білкові сполуки та продукти їхнього розпаду – це джерела різних форм органічного вуглецю, азоту і фосфору, що містяться у воді та донних відкладах поверхневих водних об’єктів і від яких залежить біопродуктивність водойм. Дуже часто БПР розглядаються як джерело енергії і будівельного матеріалу для живих організмів і, водночас, вони

сприяють формуванню якості води, фіто- і зооценозів [32]. БПР належать до нестійких органічних сполук і зазнають деструкції у водоймах, особливо влітку, коли підвищується температура води та активізується діяльність бактеріопланктону [5, 23].

Результати проведених нами досліджень цієї групи ОР свідчать про незначний їхній вміст у воді (рис. 8). Це зумовлено, з одного боку, порівняно невисокою біопродуктивністю як р. Серет, так і Тернопільського водосховища, а з іншого, деструкцією БПР, зокрема в літню пору. Позаклітинні гідролітичні ферменти тваринного, водоростевого і бактеріального походження зумовлюють розщеплення білків до пептидів і амінокислот, які в подальшому включаються в метаболізм водяних організмів тієї ж самої водойми.

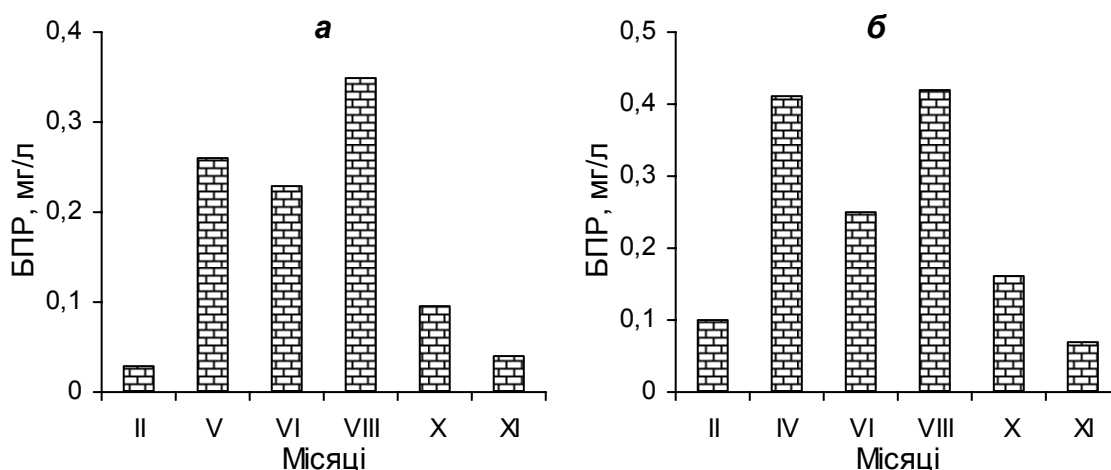


Рис. 8. Концентрація БПР у воді р. Серет (а) і Тернопільського водосховища (б) в різні сезони 2011 р.

Максимальні концентрації БПР припадають на весняно-літню пору і знаходяться в межах 0,23-0,35 і 0,25-0,42 мг/дм³ відповідно у воді р. Серет та Тернопільського водосховища. Середньорічна концентрація білкових сполук у воді водосховища лише в 1,4 рази вища, ніж у річці.

Для БПР, як і для вуглеводів, характерний широкий інтервал молекулярної маси (рис. 9). Фракція з найменшою молекулярною масою (< 1,0 кДа) становить у загальній сумі в середньому 35-38 %. Частка високомолекулярних фракцій (> 50,0 кДа) також достатньо висока – від 20 до 40 % у воді р. Серет та від 16 до 44 % у воді Тернопільського водосховища. Чітко виражених сезонних змін у співвідношенні різних за молекулярною масою фракцій білкових сполук не виявлено. Лише у

водосховищі було помітним зниження частки низькомолекулярної фракції (< 1,0 кДа) з весни до осені.

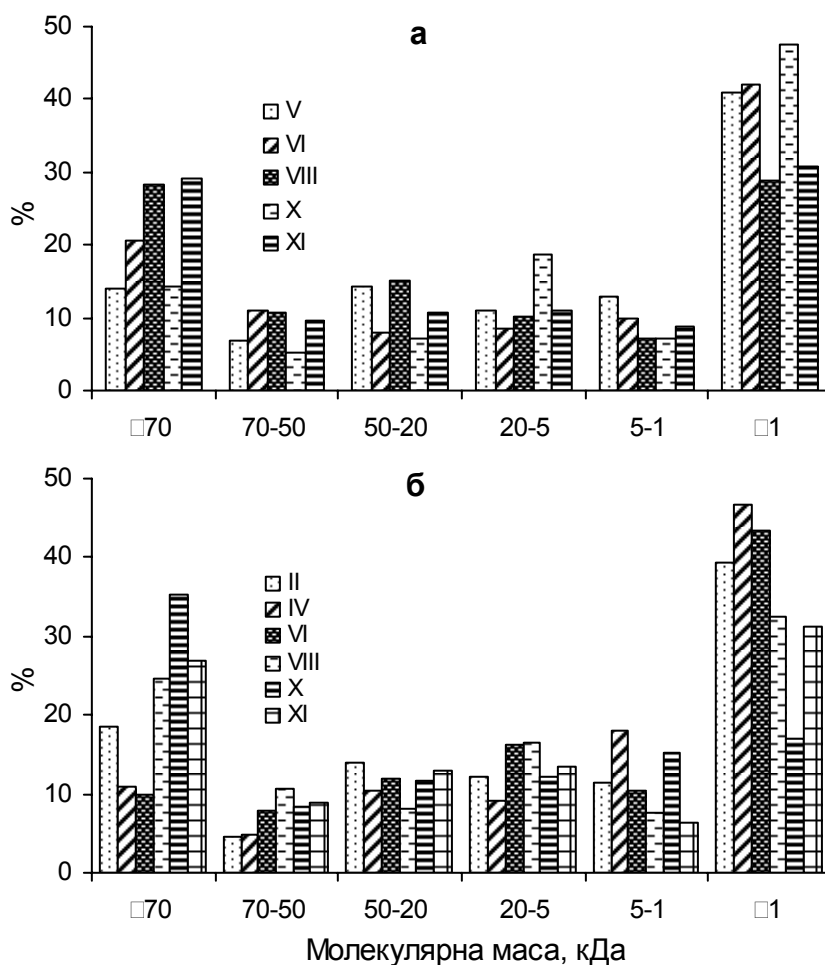


Рис. 9. Молекулярно-масовий розподіл БПР у воді р. Серет (а) та Тернопільського водосховища (б)

Нами проведено розрахунки частки кожної з досліджуваних груп ОР у загальному балансі розчинених ОР (табл. 1). При цьому прийнято, що $C_{орг}$ становить приблизно 50 % у їхньому складі. Цілком зрозуміло, що ці розрахунки носять наближений характер, оскільки концентрація $C_{орг}$ не визначалася аналітичним методом, а була розрахована на підставі результатів визначення ХСК. Проте результати проведених розрахунків дають можливість оцінити як сукупну частку зазначених груп, так і кожної з них окремо в загальному балансі розчинених ОР.

Виявилось, що сукупна частка досліджуваних груп ОР у загальному їх балансі змінюється від 55 до 98 %. Найменші величини характерні для пізньої осені та зимової пори.

Таблиця 1

Величини концентрації та частка ГР, вуглеводів і білкових сполук у загальному балансі розчинених ОР у воді досліджуваних об'єктів

Об'єкти досліджень	Дати відбору проб	C _{орг} , мг/дм ³	ГР		Вуглеводи		БПР	
			мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
р. Серет	13.02.11	1,8	1,2	33,3	0,95	26,4	0,03	0,8
	09.05.11	1,5	1,5	50,0	0,83	27,7	0,26	8,7
	13.06.11	2,6	2,5	48,0	0,76	14,6	0,23	4,4
	29.08.11	4,8	6,7	69,8	2,30	24,0	0,35	3,6
	09.10.11	5,0	7,5	75,0	1,66	16,6	0,10	1,0
	13.11.11	3,0	3,2	53,3	0,56	9,3	0,04	0,7
Тернопільське водосховище	13.02.11	4,2	4,6	54,8	1,4	16,7	0,1	1,2
	26.04.11	3,7	3,2	43,2	3,34	45,1	0,41	5,5
	13.06.11	4,4	4,9	55,7	3,55	40,3	0,25	2,8
	29.08.11	4,0	6,0	75,0	0,68	8,5	0,42	5,3
	09.10.11	3,9	6,2	79,5	1,05	13,5	0,16	2,1
	13.11.11	4,4	3,9	44,3	0,93	10,6	0,07	0,8

Примітка: розрахунки частки окремих груп ОР проведено відносно C_{орг}.

При цьому кислотна фракція ОР, в якій домінують ГР, переважає серед інших, що узгоджується із загальноприйнятим твердженням, що саме ГР – найпоширеніша група органічних сполук у поверхневих природних водах. Так, за середньорічними величинами частка ГР становить 53 і 57 %, частка вуглеводів – 20 і 23 %, а частка білкових сполук – 3,2 та 3,0 % відповідно у воді р. Серет і Тернопільського водосховища. Вважається, що в поверхневих водах частка ФК становить зазвичай 40-70 %, у регіонах з підвищеною вологістю – 80-90 %, а в ґрунтових і поверхневих водах з переважанням автохтонних джерел формування ОР – 10-30 % від загального вмісту розчинених ОР [36]. Тому одержані нами результати значною мірою узгоджуються з наведеними даними. До того ж відомо, що частка ГК у загальній концентрації ГР зазвичай незначна. Так,

відношення ФК до ГК у низькокольорових водах становить 10:1, а у висококольорових – 5:1 [40]. Досліджувані нами об'єкти за співвідношенням ФК і ГК та за показниками кольоровості води належать до низько кольорових. Тому відношення ФК до ГК в них, складає, напевно, як 10:1. Спеціальні дослідження цього відношення не проводилися із-за низького вмісту ГР. Водночас, у водосховищі в окремі періоди частка вуглеводів зрівнюється з часткою ГР або дуже близька до неї (табл. 1). Це проявляється в період активного розвитку фітопланктону, у результаті якого концентрація вуглеводів істотно зростає.

Висновки

На підставі аналізу результатів проведених досліджень можна стверджувати про те, що р. Серет та Тернопільське водосховище належать до водних об'єктів з відносно невисоким вмістом розчинених ОР. Про це свідчать дані щодо окиснюваності води і розрахунки концентрації $C_{\text{орг}}$ у різні пори року. Так, величина ПО води р. Серет протягом року змінювалася в межах 1,5-6,4, а ХСК – в межах 4,0-13,4 мг О / дм³. У Тернопільському водосховищі зазначені характеристики були такими: ПО – 5,3-8,0, БО – 9,8-11,8 мг О / дм³. Невисокими величинами характеризувався і вміст $C_{\text{орг}}$ – у воді річки він становив 1,5-5,0 мг / дм³ (в середньому за рік – 3,1 мг / дм³), а у воді водосховища – 3,7-4,4 мг / дм³ (в середньому 4,1 мг / дм³). Найімовірніше, основний внесок у формування ОР досліджуваних об'єктів вносять алохтонні органічні сполуки. Хоча може утворюватись і певна частина автохтонних ОР, що більшою мірою властиво для водосховища, біопродуктивність якого вища. Це зокрема прослідковується на прикладі сезонної динаміки вуглеводів, концентрація яких була більшою, ніж у річковій воді. Сезонні зміни показників, що характеризують вміст розчинених ОР, більше виражені для р. Серет, ніж для Тернопільського водосховища, де їхня сезонна динаміка проявляється з меншими флуктуаціями.

У загальному балансі розчинених ОР найбільшу частку складають ГР, що узгоджується із загальноприйнятим твердженням, що саме ця група органічних сполук – найпоширеніша в природних поверхневих водах. Друге місце посідають вуглеводи, а третє – БПР.

У результаті спектрофотометричних та флуоресцентних досліджень встановлено, що серед ГР домінують сполуки з відносно невисокою

молекулярною масою, що не перевищує 2,0 кДа. Їхня частка за спектрофотометричними даними становить 61,0 % у воді р. Серет та 48,7 % у воді Тернопільського водосховища, а за флуоресцентними даними ці величини дещо вищі – відповідно 71,0 та 67,2 %. Така відмінність зумовлена флуоресцентними властивостями різних фракцій ГР. Цілком імовірно, що фракції з меншою молекулярною масою проявляють більшу інтенсивність флуоресценції. Крім того, інтенсивність флуоресценції окремих фракцій ГР залежить від того, де переважно концентруються зв'язані з ними метали, оскільки утворення комплексних сполук призводить у більшості випадків до гасіння флуоресценції.

Для вуглеводів та БПР характерний значно ширший спектр значень молекулярної маси – від одиниць до десятків кДа. Найпомітніших сезонних змін зазнають фракції з найменшою молекулярною масою ($\leq 5,0$ кДа у вуглеводів та $\leq 1,0$ кДа у БПР), що може бути свідченням активного їх засвоєння гідробіонтами в процесі життєдіяльності.

За розрахунками частки окремих груп органічних сполук у загальному балансі ОР гумусові кислоти становлять 53 і 57 %, вуглеводи – 20 і 23 %, а БПР – 3,2 та 3,0 % відповідно для р. Серет і Тернопільського водосховища. Одержані результати добре узгоджуються із загальновідомими літературними даними стосовно співвідношення окремих груп ОР у прісних поверхневих водах.

* *

1. *Ананьевская М.П., Щекатурина Л.Г.* Руководство по химическому анализу воды. – Новочеркасск: Новочеркасский политехн. ин-т, 1960. – С. 39-41.
2. *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.
3. *Васильчук Т.А., Осипенко В.П.* Компонентный состав растворенных органических веществ природных поверхностных вод с высокой цветностью // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. – К.: ВГЛ Обрії. – 2010. – Т. 3(20). – С. 136-141.
4. *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.
5. Гідрологія і гідрохімія Дніпра і його водохранилищ / *Денисова А.И.*,

- Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.*
6. *Дворак О.В.* Фітопланктон Тернопільського водосховища та його роль у формуванні фітостоку р. Серет: Автореф. дис. ... канд. біол. наук. – К., 2006. – 21 с.
 7. *Дебейко Е.В., Рябов А.К., Набиванець Б.И.* Прямое фотометрическое определение растворимых белков в природных водах // Гидробиол. журн. – 1973. – Т. 9, № 6. – С. 109-113.
 8. *Знаки Г.А.* О качественном составе органического вещества вод днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн., 1972, Т. 8, № 1. – С. 26-31.
 9. *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.
 10. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т.4, № 1. – С. 73-84.
 11. *Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
 12. *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.
 13. *Майстренко Ю.Г.* Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. – К.: Наук. думка, 1965. – 240 с.
 14. *Майстренко Ю.Г., Енаки Г.А.* Органическое вещество воды и донных отложений водохранилища // Киевское водохранилище: Гидрохимия, биология, продуктивность. – К.: Наук. думка, 1972. – С. 64-109.
 15. 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.
 16. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
 17. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
 18. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.
 19. *Осадча Н.М.* Закономірності міграції гумусових речовин у поверхневих водах України: Автореф дис. ... д-ра геогр. наук. – К., 2011. – 32 с.

20. *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.
21. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 50 с.
22. Ресурси поверхностних вод СРСР. Т. 6: Україна і Молдавія. Вып. 1: Западная Украина и Молдавия. Ч. 4: Описания отдельных рек и водохранилищ бассейна Днестра / Под ред. *К.Л. Михайловой.* – Л.: Гидрометеиздат, 1964. – С. 118-124.
23. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. *А.Д. Семенова.* – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
24. *Сакевич О.Й., Усенко О.М.* Алелопатія в гідроекосистемах. – К.: НАН України, Ін-т гідробіології, 2008. – 342 с.
25. *Секи Хумитаке.* Органические вещества в водных экосистемах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 200 с.
26. *Семенов А.Д.* Химическая природа органических веществ поверхностных вод // Гидрохим. мат-лы, 1967. – Т. 45. – С. 155-172.
27. *Семенов А.Д.* Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новочеркасск: Иркутский госуниверситет, 1971. – 41 с.
28. *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.
29. *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.
30. *Скопинцев Б.А.* Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод // Гидрохим. мат-лы, 1971. – Т. 56. – С. 74-83.
31. *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.
32. *Телитченко М.М., Остроумов С.А.* Введение в проблемы биохимической экологии. – М.: Наука, 1990. – 228 с.
33. *Щербак В.І., Бондаренко О.В.* Просторово-часова динаміка фітопланктону в системі “річка – водосховище – річка” // Гидробиол. журн. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 36-41.

34. Щербак В.І., Гошовська Г.О., Бондаренко О.В. Фітопланктон урбанізованих водойм м. Тернополя // Наук. записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія, № 3(14). Спец. випуск: Гідроекологія. – 2011. – С. 106-107.
35. 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.
36. Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter / Edited by Stuart E.G. Findlay, Robert L. Sinsabaugh. – San Diego: Academic Press, 2003. – 512 p.
37. 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.
38. Humic substances in soil, sediment and water / Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. – 692 p.
39. 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.* – NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. – Dordrecht: Springer. – 2005. – Vol. 52. – P. 135-154.
40. 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.* – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993. – P. 19-30.
41. Perminova I.V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology // *Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice.* – NATO Science Series. IV: Earth and Environmental Series. – Dordrecht: Springer. – 2005. – Vol. 52. – P. 3-36.
42. Salomons W., Förstner U. Metals in the hydrocycle. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. – 352 p.
43. 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

Сезонная динамика и компонентный состав растворенных органических веществ в воде реки Серет и Тернопольского водохранилища

Обобщены результаты исследования содержания растворенных органических веществ (ОВ) и их отдельных групп (гумусовые кислоты, углеводы, белковоподобные соединения) в воде р. Серет и Тернопольского водохранилища. Для оценки общего содержания ОВ использованы такие характеристики, как перманганатная окисляемость (ПО), химическое потребление кислорода (ХПК) и концентрация углерода органических соединений ($C_{орг}$). Показано содержание ОВ в исследованных объектах. Обсуждены сезонные изменения концентрации указанных групп ОВ, а также приведены результаты исследования молекулярно-массового распределения гумусовых кислот, углеводов и БПВ.

Ключевые слова: органические вещества, гумусовые кислоты, углеводы, белковоподобные вещества, молекулярно-массовое распределение, река, водохранилище.

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

Seasonal dynamics and component composition of the dissolved organic substances in water of the river Seret and the Ternopil reservoir

Data about the dissolved organic matter (DOM) content and their different groups (humic acids, carbohydrates, protein-like compounds) in water from Seret River and Ternopil reservoir are generalized. For an estimation of total DOM content were used such characteristics as chemical oxygen demand (by potassium permanganate and potassium dichromate), and concentration of dissolved organic carbon (DOC). It is shown, that DOM content in the investigated objects is rather low. Seasonal changes of concentration of individual groups of DOM are discussed. The results of research of molecular-weight distribution of humic acids, carbohydrates and protein-like compounds are given.

Keywords: organic substances, humic acids, carbohydrates, protein-like compounds, molecular-weight distribution, river, reservoir.