

ПРОВ 98

Пров. 1980

ПРОВ 2010

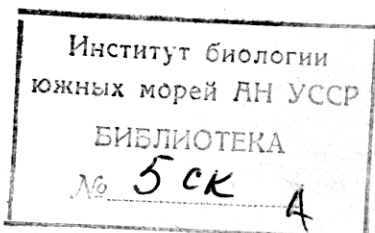
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ
им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

Экология моря

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК

Основан в 1980 г.

Выпуск 2



КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1980

comb. is a synonym for *U. sardae* (G. et W. MacCallum). In the Black Sea the family Didymozoidae is represented by 2 species; *U. pelamydis* in *Sarda sarda* and *N. scomber* in *Scomber scombrus*. The *Sprattus sprattus phalericus* infectivity with the Didymozoidae metacercaria has greatly reduced of late, which is due to a sharp decrease in the final host number.

УДК 582.2:551.463

М. А. ИЗМЕСТЬЕВА, О. А. ГАЛАТОНОВА, Г. В. ШУМАКОВА,
Л. Г. ГУТВЕЙБ, Т. А. АЙЗАТУЛЛИН

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ЕГО РАЗЛИЧНЫХ НАЧАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Деструкция взвешенного органического вещества (ВОВ) является важным звеном биогеохимических циклов органогенных элементов С, N, P и S в природных водах. Она представляет собой совокупность множества самых разнообразных процессов и зависит от ряда факторов: температуры, концентрации ВОВ в среде, концентрации и состава сопутствующего, растворенного органического вещества (РОВ), скорости водообмена и перемешивания и т. д. Сложность и многообразие процессов, связанных с разложением ВОВ, а также обилие факторов, влияющих на его динамику, приводят к неоднозначности интерпретации соответствующих натурных и экспериментальных данных, что вызывает необходимость тщательной проверки адекватности моделей деструкции ВОВ. Необходимыми критериями адекватности точечных моделей

$$r = -kc \quad (1)$$

(r — скорость реакции; c — концентрация вещества; k — константа скорости) является инвариантность параметров относительно времени и начальных условий [1]. При этом обычно используется уравнение турбулентной диффузии неконсервативной компоненты

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left(K_{x_{\alpha}} \frac{\partial c}{\partial x_{\alpha}} \right) - \sum_{\alpha=1}^3 V_{x_{\alpha}} \frac{\partial c}{\partial x_{\alpha}} - W \frac{\partial c}{\partial x_3} + r,$$

где $K_{x_{\alpha}}$ — коэффициент турбулентной диффузии; $V_{x_{\alpha}}$ — составляющие скорости течения, W — скорость оседания; t — время. В математических моделях морских экосистем, самоочищения, эвтрофикации и других [1, 3, 8] деструкция ВОВ описывается как простая реакция первого порядка. Согласно многочисленным литературным данным [1, 10, 14], константа скорости разложения в уравнении реакции первого порядка k уменьшается со временем, что свидетельствует о неадекватности такой модели. Цель данной работы — проверить влияние начальных концентраций ВОВ на скорость его разложения в самых простых модельных экспериментальных условиях и рассмотреть на основе этого адекватность простейших моделей деструкции ВОВ.

Материалы и методы исследований. В работе использовали сухие измельченные одноклеточные водоросли, приготовленные из культур в основном черноморских видов диатомовых и динофлагеллат (*Skeletonema costatum*, *Ditylum brightwellii*, *Chaetoceros socialis*, *Prorocentrum micans* etc.). Водоросли отделяли от раствора центрифугированием, высушивали при температуре 60°С и измельчали в ступке, чтобы получить однородную массу. Концентрации взвеси водорослей в среде задавали в широком диапазоне — от 8 до 280 мг/л (8, 20, 40, 80, 200

и 280 мг/л). Черноморскую воду, используемую в опытах, пропускали через мембранный фильтр с диаметром пор 1,5 мкм для отделения взвеси, фито- и зоопланктона. Разложение проводилось в темноте, при температуре в лаборатории 18—25° С, продолжительность опытов — до 30 суток.

Опыты проводили в склянках, определяя степень разложения водорослей весовым методом. Для этого через определенные промежутки времени взвесы водорослей отделяли на мембранных ультрафильтрах с диаметром пор 0,45 мкм, высушивали при 60° С и взвешивали. По разности между исходной массой внесенных водорослей и полученной по истечении определенного срока устанавливали потерю массы взвесью водорослей.

За процессом минерализации органического азотсодержащего вещества при начальных концентрациях ВОВ 8, 20, 80 и 280 мг/л в течение первых 12 суток следили по накоплению в среде иона аммония. Ион аммония определяли диффузионным методом Конвея [4]. Аммиак, выделяясь в виде газа, поглощался 0,01 N раствором H_2SO_4 . Избыток кислоты оттитровывался 0,01 N раствором NaOH.

Кроме того, при начальных концентрациях ВОВ 8, 20 и 80 мг/л изучали динамику развития микроорганизмов. Общее количество бактерий определяли методом прямого учета на мембранных ультрафильтрах с диаметром пор 0,45 мкм и диаметром фильтрующей поверхности 1,0 см. После фильтрации 1 мл воды фильтры отмывали от солей, высушивали и окрашивали 10%-ным раствором эритрозина на 5%-ной карболовой кислоте. Для расчета биомассы бактериальные клетки измеряли с помощью окуляр-микрометра. Сапрофиты учитывали методом Коха [7]. Пробы воды засеивали в расплавленный рыбопептонный агар (РПА), разведенный в соотношении 1 : 10 [5]. Колонии учитывали по всей чашке под бинокулярной лупой МБС-1 при увеличении 8×4 [7] на 5-е сутки роста при комнатной температуре (20—24° С).

Результаты и их обсуждение. Разложение водорослей складывается из физико-химических процессов, связанных в основном с автолизом клеток за небольшой промежуток времени после отмирания, и более длительных бактериальных процессов, приводящих к распаду структурных элементов мертвых водорослей [9, 15, 16]. Р. Д. Хантер [16] показал, что максимальная скорость автолиза при разложении сухого фукуса достигалась через 1 мин после его погружения в морскую воду.

В наших опытах величину автолиза определяли через 4 ч после погружения взвеси водорослей в воду. При вышеуказанном способе подготовки взвеси (высушивании и растирании) в раствор переходит от 32 до 52% вещества водорослей (рис. 1). Такую же высокую степень растворения (39%) при разложении убитого пресноводного зоопланктона получил Х. Краузе [12]. Наблюдаемое увеличение автолиза от опыта 1 к опыту 3 (рис. 1) связано с повышением температуры во время проведения автолиза: в первом опыте температура была около 18° С, во втором — около 21 и в третьем — около 25° С. Как видно из рис. 1, величина автолиза не зависит от исходных концентраций ВОВ. Необходимо иметь в виду, что автолиз с убывающими скоростями длится около 5 суток [9]. В дальнейшем, чтобы полнее оценить разложение за счет микроорганизмов, при расчетах использованы концентрации ВОВ, полученные после 4 ч пребывания взвеси водорослей в воде, так называемые концентрации нулевого дня — с (0), которые приняты исходными для последующего разложения.

Как видно из кривых разложения ВОВ (рис. 2), наиболее активное разложение происходило в первые 6—10 дней, после чего процесс в какой-то степени стабилизировался. В первый период разложения ВОВ, особенно при высоких концентрациях, наблюдались промежуточные максимумы. По-видимому, кроме погрешности опыта, связанной с ис-

пользованием для каждого анализа новой склянки, появление этих максимумов можно отнести за счет увеличения биомассы бактерий и количества бактериального детрита, величина которого может быть значительной [6]. Биомасса бактериопланктона, определенная при начальной концентрации ВОВ 80 мг/л, достигала 2,5 мг/л. Количество же перифитонных бактерий может достигать 1—5% массы детрита [13].

К 30-м суткам наибольшая степень разложения (72%) была достигнута при начальной концентрации ВОВ 200 мг/л, наименьшая (58%) — при начальной концентрации 280 мг/л, в последнем случае разложение после первых же суток протекало в анаэробных условиях. В диапазоне концентраций 20—80 мг/л степень разложения характеризовалась сходными величинами — 62—65%.

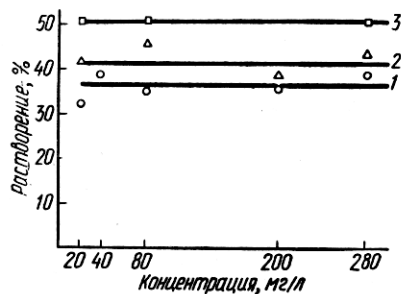


Рис. 1. Растворение ВОВ, %, за 4 ч при различных исходных концентрациях, мг/л:

- 1 — опыт 1, температура около 18° С;
- 2 — опыт 2, температура около 21° С;
- 3 — опыт 3, температура около 25° С.

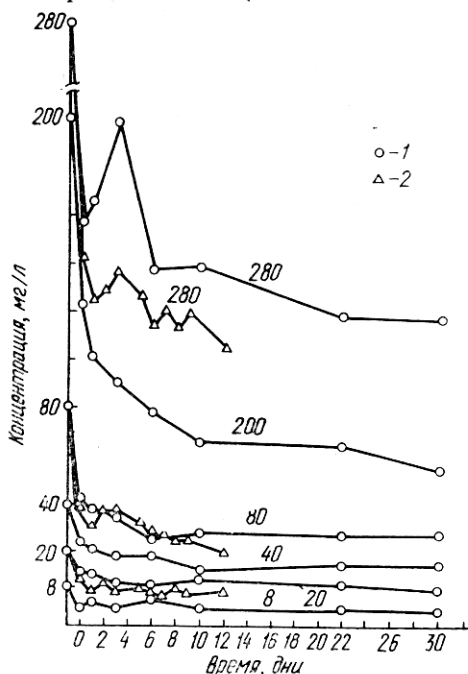


Рис. 2. Изменение концентраций ВОВ, мг/л, в процессе разложения:

- 1 — опыт 1, при исходных концентрациях ВОВ 8, 20, 40, 80, 200 и 280 мг/л; 2 — опыт 2, при исходных концентрациях ВОВ 20, 80 и 280 мг/л.

Обработка экспериментальных данных, проведенная по сглаженным кривым разложения ВОВ с помощью общеиспользуемого уравнения реакции первого порядка (1), показала неадекватность модели (1), поскольку величина k закономерно падала не только со временем, но и с увеличением концентраций ВОВ, полученных после прохождения процесса автолиза, в интервале $10 < c(0) < 140$ мг/л от $k=0,105$ до $k=0,05$ суток⁻¹. Зависимость k от $c(0)$ описывается эмпирическим уравнением

$$k = 0,044 + 0,8/c(0).$$

Как видно из этого выражения, поправка значений константы, необходимая при расчетах скорости разложения ВОВ в природных условиях, может быть значительной.

При предположении об обусловленности кинетики деструкции ВОВ его многокомпонентностью [11] модель (1) может быть преобразована в выражение

$$\frac{dc}{dt} = - \sum_{i=1}^m k_i c_i(t), \quad (\forall_i)(k_i \geq 0), \quad (2)$$

где i — номера компонент ($i = \overline{1, m}$).

Уравнение (2) имеет простое решение при начальном условии $c(0) = \sum_{i=1}^m c_i(0)$ при $t=0$:

$$c(t) = c(0) \sum_{i=1}^m \alpha_i \cdot e^{-k_i t},$$

где $\alpha_i = c_i(0)/c(0)$ — доля i -й компоненты в $c(0)$, $\sum_{i=1}^m \alpha_i = 1$.

Для описания кинетических кривых достаточным приближением оказывается двухкомпонентность ВОВ ($i=1,2$). Тогда уравнение изменения концентраций ВОВ во времени приводится к простому для расчета виду

$$c(t) = c(0) [(1 - \alpha_2) e^{-k_1 t} + \alpha_2 e^{-k_2 t}],$$

где $\alpha_2 = c_2(0)/c(0)$ — доля «стойкой» фракции. При малых k_2 ($k_2 \ll \ll 0,1$ сутки⁻¹), свойственных «стойкой» фракции, и при $t \ll 1/k_2$, разлагая вторую экспоненту в ряд и пренебрегая малыми членами, получим уравнение кинетики деструкции ВОВ, удобное для обработки экспериментальных данных:

$$c(t) = c(0) [(1 - \alpha_2) e^{-k_1 t} + \alpha_2 (1 - k_2 t)].$$

Оказалось, что значения k_1 и k_2 не меняются со временем и не зависят от концентраций ВОВ в пределах $10 < c(0) < 140$ мг/л, $k_1 = 0,36 \pm \pm 0,03$ сутки⁻¹; $k_2 = 0,0021 \pm 0,0006$ сутки⁻¹. Существенно, что $k \neq \bar{k}_i = (1/m) \sum_{i=1}^m k_i$, $k < \bar{k}_i$.

Хотя модель (2) удовлетворяет двум необходимым критериям адекватности, она может быть признана лишь условно адекватной, так как в ней в явном виде не учитывается активность микроорганизмов, в значительной степени ответственных за деструкцию ВОВ (значения активности входят в величину константы).

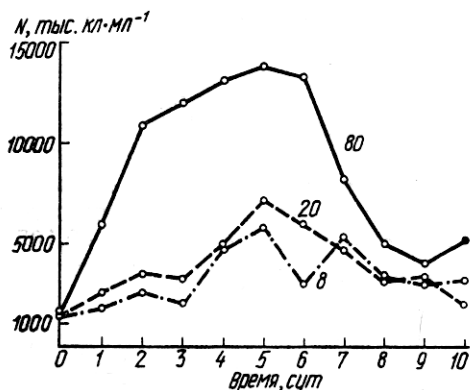


Рис. 3. Изменение общей численности бактерий N , тыс. кл·мл⁻¹, в процессе разложения при исходных концентрациях ВОВ 8, 20, 80 мг/л.

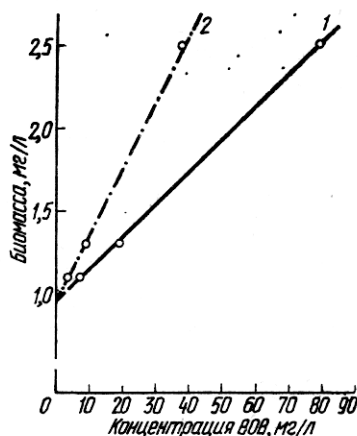


Рис. 4. Зависимость максимальной биомассы бактерий, мг/л, от исходных концентраций ВОВ (1) и от концентраций, полученных после растворения за 4 ч (2).

За динамикой развития микроорганизмов наблюдали в течение первых 10 дней опыта. Исходное общее количество бактерий при всех заданных концентрациях ВОВ было практически одинаковым — около 1500 тыс. кл/мл (рис. 3). Независимо от начальных концентраций ВОВ

максимум общего количества бактерий был отмечен на 5-е сутки. При этом величины максимумов зависели линейно и от начальных концентраций ВОВ, и от концентраций, полученных после автолиза (рис. 4), и выражались уравнениями $B_{\max} = 0,94 + 0,02 \cdot c_{\text{нач}}$ при начальных концентрациях ВОВ и $B_{\max} = 0,94 + 0,04 \cdot c(0)$ при концентрациях после автолиза. Здесь $B_{\max}$ — максимальная биомасса бактерий. К 9-м суткам количество бактерий резко уменьшилось и при разных концентрациях ВОВ находилось в пределах одного порядка. В течение опыта индивидуальный объем бактериальных клеток изменялся незначительно и составил на фильтрах $0,06 \text{ мкм}^3$. Биомасса бактерий в сырой массе

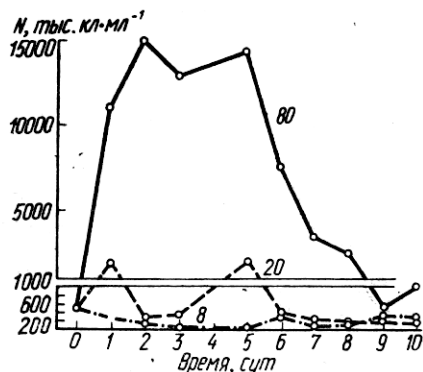


Рис. 5. Изменение количества гетеротрофных бактерий N , тыс. кл.·мл⁻¹, в процессе разложения при исходных концентрациях ВОВ 8, 20 и 80 мг/л.

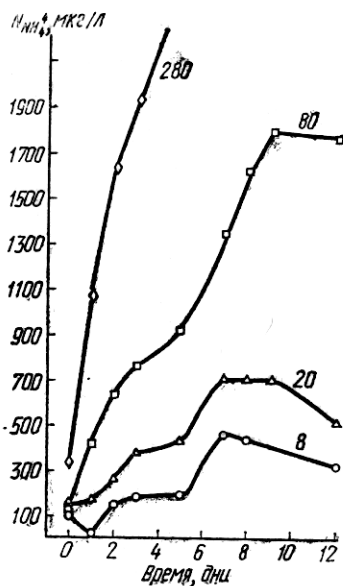


Рис. 6. Накопление иона аммония в процессе разложения при концентрациях ВОВ 8, 20, 80 и 280 мг/л.

изменялась от 0,3 мг/л (при всех концентрациях ВОВ в начале опыта) до 1,1; 1,3 и 2,5 мг/л при начальных концентрациях ВОВ соответственно 8, 20 и 80 мг/л. При увеличении плотности популяции микроорганизмов от 1,1 до 2,5 мг/л физиологическая активность бактерий уменьшается, хотя общая активность популяции микроорганизмов в отношении разложения ВОВ изменяется мало. Таким образом, постоянство констант k_1 и k_2 может достигаться в результате как адекватности модели (2), так и постоянства активности бактериальной популяции на двух отрезках времени инкубации проб: высокой активности в первый период и низкой — при дальнейшей инкубации проб.

Исходное количество сапрофитных бактерий при всех исходных концентрациях ВОВ также было практически одинаковым — около 500 тыс. кл./мл (рис. 5). При начальной концентрации ВОВ 80 мг/л максимум в развитии сапрофитных бактерий отмечен на 2-е сутки, после чего их количество продолжало оставаться высоким до 5-х суток. На 9-е сутки количество бактерий резко уменьшилось. При начальной концентрации взвеси 20 мг/л наблюдались два максимума в развитии сапрофитных бактерий — на 1-е и 5-е сутки, а при начальной концентрации взвеси 8 мг/л во все сроки наблюдений количество сапрофитных бактерий было меньше исходной величины. Можно предположить, что в склянках развились определенные физиологические группы микроорганизмов, которые мы не смогли учесть, используя в качестве среды только РПА.

Определение накопления иона аммония в течение первых 12 дней показало, что при исходных концентрациях ВОВ 8 и 20 мг/л процесс

аммонификации закончился, по-видимому, к 7-м суткам, при этом концентрации иона аммония достигли соответственно 460 и 700 мкгN/л. При исходной концентрации ВОВ 80 мг/л процесс аммонификации закончился, вероятно, к 9-м суткам, концентрация иона аммония достигла 1800 мкгN/л (рис. 6). Накопления нитритов и нитратов в этот 12-дневный период обнаружено не было. При исходной концентрации взвеси 280 мг/л (ВОВ после первых же суток разлагалось в анаэробных условиях) концентрация иона аммония к 12-м суткам была выше

Степень минерализации взвешенного органического азотсодержащего вещества за 9 суток

Концентрация ВОВ, мг/л	Содержание иона аммония в исходной морской воде, мкг N/л	Внесено азота общего с ВОВ, мкг N/л	Минерализовалось $N_{орг}$ до иона NH_4^+ , мкг N/л	Минерализация, %
8	157	344	303	88,0
20	157	860	543	60,3
80	157	3400	1643	47,8

5000 мкгN/л. Константы скорости аммонификации, вычисленные как средние величины для удвоенных сроков наблюдений [10] по уравнению реакции первого порядка с использованием десятичных логарифмов, как это принято в гидрохимической практике, в ряду исходных концентраций ВОВ 8, 20 и 80 мг/л уменьшались, и их значения составили соответственно 0,125; 0,109 и 0,096 дня⁻¹. Значения же истинных констант аммонификации, которые следует использовать в уравнении турбулентной диффузии неконсервативной компоненты, будут больше вычисленных в 2,3 раза (т. е. в $\ln 10$) и составят соответственно 0,287; 0,251 и 0,221 дня⁻¹. Зависимость величины константы аммонификации от исходных концентраций органического вещества свидетельствует о неадекватности уравнения реакции первого порядка как математической модели аммонификации. Степень минерализации органического азотсодержащего вещества можно вычислить, приняв количество общего азота в смеси фитопланктона за 4,3% сухой массы (см. таблицу) [2]. Как видно из таблицы, при увеличении начальных концентраций органического азотсодержащего вещества степень минерализации снижается.

Таким образом, по-видимому, одного предположения об обусловленности кинетики деструкции ВОВ его многокомпонентностью еще недостаточно для построения модели, полностью адекватной натурным условиям. Здесь должна быть учтена динамика функционирования популяции микроорганизмов.

1. Айзатуллин Т. А., Лебедев Ю. М. Моделирование трансформации органических загрязнений в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов. — Итоги науки и техники / ВИНТИ. Общ. экология, биоценология. Гидробиология, 1977, 4, с. 8—74.
2. Барашков Г. К. Химия водорослей. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 143 с.
3. Беляев В. И. Теория сложных геосистем. — Киев: Наук. думка, 1978. — 156 с.
4. Горбатенький Г. Г. Использование диффузионного метода Конвея для определения аммонийного азота в природных и сточных водах. — Биол. ресурсы водоемов Молдавии, 1965, вып. 3, с. 178—185.
5. Горбенко Ю. А. О наиболее благоприятном количестве сухого питательного агара в средах для культивирования морских гетеротрофных микроорганизмов. — Микробиология, 1961, 30, вып. 1, с. 168—172.
6. Иерусалимский Н. Д. Основы физиологии микробов. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 242 с.
7. Лебедева М. Н., Бучакчийская А. Н. Количественное развитие гетеротрофных бактерий в Черном и Средиземном морях в ноябре—декабре 1971 г. — В кн.: Экспедиционные исследования в Средиземном и Черном морях: 69-й рейс НИС «Академик А. Ковалевский». Киев: Наук. думка, 1971, с. 72—84.

8. *Моделирование* морских систем: Пер. с англ. — Л.: Гидрометеиздат, 1978. — 280 с.
9. *Никитина Н. С.* Распад органических остатков на литорали Баренцова моря. — Тр. Мурман. биол. станции, 1958, 4, с. 18—40.
10. *Скопинцев Б. А.* О скоростях регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов. — Микробиология, 1938, 7, вып. 6.
11. *Скопинцев Б. А.* Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Тр. Гос. океанограф. ин-та, 1950, 17, с. 253—273.
12. *Скопинцев Б. А.* Закономерности разложения (минерализации) органического вещества отмершего планктона. — Вод. ресурсы, 1976, № 2, с. 150—160.
13. *Хайлов К. М., Финенко З. З.* Взаимодействие детрита с высокомолекулярными компонентами растворенного органического вещества морской воды. — Океанология, 1968, 8, вып. 6, с. 980—991.
14. *Шульгина Е. Ф.* О биохимическом потреблении кислорода и процессах нитрификации в районах, загрязненных бытовыми сточными водами. — Биология моря, Киев, 1972, вып. 27, с. 124—131.
15. *Grill E. V., Richards F. A.* Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in seawater. — J. Mar. Res., 1964, 22, N 1, p. 51—69.
16. *Hunter R. D.* Change in carbon and nitrogen content during decomposition of three macrophytes in freshwater and marine environments. — Hydrobiologia, 1976, 51, N 2, p. 119—128.

Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского АН УССР

Поступила в редколлегию
11.03.79

M. A. IZMEST'EVA, O. A. GALATONOVA,
G. V. SHUMAKOVA, L. G. GUTVEIB, T. A. AIZATULLIN

KINETICS OF SUSPENDED ORGANIC SUBSTANCE DESTRUCTION AT ITS VARIOUS INITIAL CONCENTRATIONS

Summary

When studying the suspended organic substance (SOS) destruction rate as affected by its initial concentrations, two decomposition rate constants (for labile and „stable” fractions) were introduced into the first order reaction equation. The constants k_1 and k_2 do not depend on the time and SOS concentrations in the 10-140 mg/l range: $k_1 = 0.36 \pm 0.03 \text{ day}^{-1}$, $k_2 = 0.0021 \pm 0.0006 \text{ day}^{-1}$.