

УДК (551.464:574.63) (26)

Е. А. Куфтаркова

КОМПОНЕНТЫ УГЛЕКИСЛОТНО-КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ДЕСТРУКЦИИ НЕСТОЙКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В результате деструкции нестойкого органического вещества (НОВ) в море изменяется соотношение компонентов углекислотно-карбонатной системы. Качественные характеристики этих изменений при хранении загрязненной морской воды описывались ранее [5, 7, 9]. Большой интерес представляет количественный учет тех изменений в химическом составе морской воды, которые происходят при распаде НОВ.

Необходимость тщательного изучения изменений этого важного для жизни моря и наиболее сложного химического равновесия морской воды возникла в связи с возрастающим объемом сброса в прибрежную часть моря хозяйственно-бытовых сточных вод, содержащих НОВ.

Материал и методика исследований. Компоненты углекислотно-карбонатной системы (двуокись углерода, карбонатный и гидрокарбонатный ионы) определяли расчетным путем. Исходными параметрами служили значения температуры, солёности, общей щёлочности и величины pH. Расчет выполняли по известной методике [6], но с использованием констант диссоциации угольной кислоты Лаймена [1]. Общую щёлочность определяли электрометрическим методом на блоке автоматического титрования БАТ-15, величину pH — на pH-метре марки pH-673; проверку прибора производили по стандартным буферным растворам. Солёность находили аргентометрическим методом.

Присутствие в воде НОВ и его распад ведут к повышению концентрации двуокиси углерода, которое, в свою очередь, снижает pH, растворение солей кальция и изменяет содержание гидрокарбонатного и карбонатного ионов. Разнообразие целей исследований механизма деструкции НОВ определило несколько подходов к оценке данного процесса. Объектом исследований служила не только закрытая модель-система (склянки объемом 1 л), но и 100-литровые аквариумы, использование которых в большей степени приближено к естественным условиям без искажения газового режима в пробе.

Результаты исследований и их обсуждение

Динамика рассматриваемого процесса зависит от температуры, концентрации НОВ, степени освещённости и аэрации. Все перечисленные условия определяют жизнедеятельность фито- и бактериопланктона в пробе, а следовательно, и интенсивность процесса деструкции нестойкого органического вещества.

Так, установлено, что в морской воде с начальной окисляемостью 3 мг О/л повышению температуры на 1 °C соответствует прирост парциального давления двуокиси углерода на $0,10 \cdot 10^{-4}$ ат; а окисляемости 5 и 15 мг О/л — соответственно $0,27 \cdot 10^{-4}$ и $0,84 \cdot 10^{-4}$ ат. Приведенные данные свидетельствуют о прямой зависимости прироста двуокиси углерода, образующейся в результате деструкции НОВ, от степени загрязнения морской воды. Следует, однако, отметить, что при оптимальных температурных условиях (16—18 °C) происходит наибольший прирост двуокиси углерода [8].

Несмотря на общую тенденцию накопления двуокиси углерода во время экспозиции, концентрация ее претерпевает значительные колебания; в результате дыхания микроорганизмов происходит накопление CO_2 , а также ассимиляция углерода углекислоты сапрофитными бактериями на построение своих клеток [3, 4].

Концентрация НОВ находится в прямой связи с количеством сапрофитных микроорганизмов. До некоторого времени фиксацию CO_2 рассматривали исключительно как свойство автотрофов, однако поз-

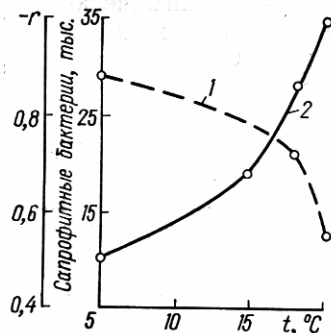
же установили способность фиксации CO_2 бактериями. Так, у гетеротрофов, способных жить только за счет углерода сахаров, без реакции фиксации CO_2 не могут образовываться аминокислоты [3]. Способностью потреблять двуокись углерода гетеротрофными микроорганизмами можно объяснить неравномерность накопления CO_2 в процессе экспозиции загрязненной морской воды.

В таблице приведены результаты одного из экспериментов, выполненного в закрытой БПК-системе без доступа света. Значительному увеличению численности гетеротрофных микроорганизмов на 3-и сут-

Изменение содержания двуокиси углерода и гетеротрофных бактерий в одном из опытов (начальная окисляемость 10,0 мг О/л)

Сутки опыта	CO_2 , 10 ⁻⁶ г-моль/л	Гетеротрофные бактерии, тыс. кол/мл*
Начало экспозиции	13,1	25,0
1-е	14,6	41,5
2-е	23,7	59,3
3-и	41,8	105,3
4-е	42,3	123,1
5-е	36,4	186,6
10-е	64,0	46,7

* По данным Л. Г. Сеничкиной.



Зависимость коэффициента корреляции $r \text{ CO}_2/\text{O}_2$ (1) и максимальной численности сапрофитных бактерий (2) от температуры в опыте.

ки, при наличии еще достаточного количества ОВ, сопутствует повышение концентрации CO_2 , обусловленное, по-видимому, их дыханием. Дальнейшему росту численности бактерий соответствует понижение содержания двуокиси углерода, что, по всей вероятности, обусловлено потреблением углерода CO_2 на построение клеток. И только на десятые сутки, когда происходит резкое снижение численности микроорганизмов, содержание двуокиси углерода значительно повышается.

В данном случае между содержанием CO_2 и численностью гетеротрофных микроорганизмов нельзя отметить четкой обратной связи, поскольку концентрация двуокиси углерода в пробе — это результирующий фактор.

Гетеротрофные микроорганизмы наряду с потреблением CO_2 на построение своих клеток участвуют в деструкции НОВ, которое сопровождается выделением CO_2 . И только преобладание какого-то процесса, например значительное повышение численности микроорганизмов на 5-е сутки, вызывает понижение концентрации CO_2 . Этим можно объяснить низкие значения коэффициента корреляции между CO_2 и O_2 в загрязненной воде, содержащей большое количество гетеротрофных микроорганизмов. В чистой морской воде в процессе деструкции НОВ расходованию O_2 , как правило, соответствует выделение CO_2 ; следовательно, имеет место высокий коэффициент корреляции между ними. Установлено, что в закрытой БПК-системе каждому 1 мл потребленного кислорода соответствует в среднем прирост $3,7 \cdot 10^{-6}$ г-моль CO_2 .

При низких температурах экспозиции, как и в воде, содержащей незначительные концентрации НОВ, обратная связь между двуокисью углерода и кислородом сохраняется, о чем свидетельствует высокий коэффициент корреляции между ними (рисунок).

В 100-литровых аквариумах возможна утилизация CO_2 фитопланктоном и обмен ее с атмосферой. Результаты эксперимента пока-

зали, что в закрытой БПК-системе в течение 13 сут экспозиции содержание CO_2 повысилось на 100, а в аквариумах — только на 50 % начальной концентрации.

В условиях искусственной аэрации и освещенности за 13 сут содержание двуокиси углерода не только не повысилось, а даже снизилось в два раза.

Для изучения дифференцированного влияния фито- и бактериопланктона на процесс деструкции НОВ перед экспозицией можно произвести фильтрацию пробы через мембранный фильтр под вакуумом. Однако гидрохимические характеристики фильтрата иные, чем у нефильтованной воды. В частности, в фильтрате снижается общее содержание ОВ за счет удаления взвешенного, нарушаются окислительно-восстановительные условия и газовое равновесие. В серии проб в результате фильтрации содержание кислорода снизилось на 20—30 %, рН — на 0,20—0,30, а концентрация двуокиси углерода увеличилась на 60—90 %.

Фильтрацию проб морской воды через мембранный фильтр можно применять, если после фильтрации довести содержание кислорода и двуокиси углерода, а следовательно, и окислительно-восстановительные условия в фильтрате до исходного.

Изменение содержания двуокиси углерода ведет к сдвигу углекисотно-карбонатного равновесия в целом. Даже незначительное уменьшение в содержании двуокиси углерода при фотосинтезе вызывает переход части гидрокарбонатных ионов в карбонатные, увеличивая тем самым величину рН. И напротив, процесс деструкции НОВ вызывает снижение концентрации карбонатных ионов; в отдельных случаях эта величина достигает 50—80 % исходного содержания. Повышение концентрации гидрокарбонатного иона при этом менее значительно и составляет 10—20 %. Степень загрязнения морской воды оказывает влияние на изменение концентрации карбонатного и гидрокарбонатного ионов. Характер колебаний карбонатного иона более выражен, чем гидрокарбонатного, однако эти ионы не оказывают существенного влияния на величину карбонатной щелочности. С одной стороны, это можно объяснить противоположным ходом изменений карбонатного и гидрокарбонатного ионов — составляющих карбонатной щелочности; с другой — абсолютно малыми концентрациями карбонатного иона, изменения которого наиболее значительны. Кроме степени загрязнения морской воды на динамику концентрации гидрокарбонатных и карбонатных ионов оказывает влияние освещение. Так, в темновых условиях эксперимента к 10-му дню экспозиции концентрация карбонатного иона понизилась на 50 % по сравнению с исходным значением, а при слабой освещенности (не более 1000 лк) — только на 10. Незначительное снижение концентрации карбонатного иона в световых склянках могло быть обусловлено процессом фотосинтеза.

Заключение

В результате деструкции НОВ происходит образование двуокиси углерода и сдвиг углекислотно-карбонатного равновесия в целом. В закрытой БПК-системе накопление CO_2 находится в прямой зависимости от концентрации загрязнения. Максимальный прирост его отмечен при температуре 16—18 °С. Между выделившейся CO_2 и потребленным O_2 в условиях опыта существует обратная зависимость. При низкой температуре и малой концентрации НОВ коэффициент корреляции составляет —0,9. Повышение температуры и загрязнения ослабляет эту связь до —0,5; В открытой БПК-системе при аэрации накопление CO_2 значительно ниже за счет ее утилизации и обмена с атмосферой.

Полученные количественные зависимости динамики компонентов углекислотно-карбонатного равновесия от различных факторов позволяют определить условия сброса хозяйственно-бытовых сточных вод в море без значительного изменения гидрохимического режима примыкающих к выпуску морских акваторий.

*

The quantitative dependences of changes in the carbonic acid-carbonate system components caused by destruction of unstable organic substance on environmental factors are presented. This is of practical importance as permits determining conditions of domestic waste discharge to sea causing no considerable changes in the hydrochemical regime of the adjacent sea areas.

*

1. Богоявленский А. Н. Воспроизводимость результатов и ошибки гидрохимических определений в океанах. Сообщ. V. Определение pH и расчета углекислотной системы // Тр. Ин-та океанологии АН СССР.—1973.—63.— С. 214—224.
2. Бруевич С. В. Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов // Там же.— С. 18—56.
3. Гулый М. Ф. Фиксация CO_2 у микроорганизмов и других гетеротрофных организмов и ее физиологическое значение // Изв. АН СССР.—1971.— Вып. 5.— С. 724—742.
4. Жарова Т. В. Ассимиляция углекислоты гетеротрофными бактериями и ее значение при определении хемосинтеза в водоемах // Микробиология.—1963.—32, вып. 5.— С. 843—850.
5. Скопинцев Б. А., Овчинникова Ю. С. Изучение окислительных процессов, протекающих в загрязненных водах при аэробных условиях // Там же.—1934.—3, вып. 1.— С. 138—147.
6. Скопинцев Б. А., Максимова М. П. Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря // Химические ресурсы морей и океанов.— М.: Наука, 1970.— С. 95—108.
7. Черновская С. Н. Изменение химического состава проб воды при их хранении // Вопр. гидрохимии.—1946.— Вып. 32.— С. 87—97.
8. Шулгина Е. Ф., Куракова Л. В., Куфтаркова Е. А. Химизм вод шельфовой зоны Черного моря при антропогенном воздействии.— Киев: Наук. думка, 1978.—120 с.
9. Harvey H. K. The chemistry and fertility of sea waters.— Cambridge: Univ. press, 1955.—199 p.

Институт биологии южных морей АН УССР,
Севастополь

Поступила 09.11.82