

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

В. Г. ДАЦКО

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО
В ВОДАХ
ЮЖНЫХ МОРЕЙ
СССР

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1959

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Гидрохимический институт

В. Г. ДАЦКО

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО
В ВОДАХ
ЮЖНЫХ МОРЕЙ
СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1959

ОТБЕЛСБЕНННН ПЕДКТОР
чен-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН

ОТ РЕДАКТОРА

Если условно подразделять весь тот сложный комплекс веществ, который растворен в природных водах, на главные ионы, биогенные вещества, растворенные газы, микроэлементы и органические вещества, то вряд ли будет ошибкой утверждение о том, что именно последняя группа является наименее изученной. Вместе с тем было бы ошибочным считать, что сравнительно малая изученность органических веществ, содержащихся в природной воде, является результатом малого значения этих веществ для характеристики качества природных вод и химических процессов, происходящих в них.

Присутствие органических веществ в природных водах прежде всего является основным условием существования большинства организмов в различных водоемах, морях, озерах, реках, водохранилищах.

Именно присутствие органических веществ, по справедливому замечанию Б. А. Скопинцева, определяет в основном ту разницу в свойствах, которая существует между природными водами и растворами тех же солей и газов в дистиллированной воде.

Органические вещества, будучи генетически связанными с природными водами, являются показателями происходящих в них процессов, в значительной мере характеризуют качество воды для практических целей и предопределяют интенсивность развития жизненных процессов в водоеме. Поэтому изучение этой группы веществ в природных водах представляет несомненно большой интерес

~~Наши~~ знания об органических веществах природных вод ограничиваются преимущественно количественной характеристикой их общего содержания и то, главным образом, по косвенным показателям. В этом отношении данную стадию изучения органических веществ в природных водах можно сравнить с периодом, существовавшим лет сто тому назад, когда, не умея делать количественный анализ отдельных ингредиентов воды, большей частью ограничивались характеристикой величины минерализации на основе определения сухого остатка воды и несколькими другими определениями, суммирующими свойства воды (жесткость, щелочность, цвет и пр.).

Сейчас, когда уже не только изучены основные особенности растворенного в воде ионного и газового комплекса, но и выяснены основные, наиболее существенные черты их режима в различных условиях, разумеется, такая отсталость в изучении органических веществ в природных водах совершенно негерпима. Большое практическое значение изучения этого вопроса для целей рыбоводства, познания экологии жизненных процессов, характеристики качества воды и ряда других задач настоятельно требует всестороннего изучения органических веществ, их генезиса, форм существования в природных водах, методов определения стабильности в растворе, процессов взаимодействия этих веществ с окружающими живыми организмами и газовым и ионным комплексом.

В настоящее время, в большинстве случаев мы не можем еще сказать, какие именно группы веществ кроются под термином «органические вещества». Условно мы их делим на гумусовые вещества, связанные с распадом растительности континентального происхождения (продукты распада торфа, лесной подстилки и пр.); вещества, образующиеся при распаде водных организмов (преимущественно планктон), и многообразный по составу комплекс веществ, попадающих в воду в результате спуска в водоемы и реки сточных промышленных вод.

В свою очередь в каждой из этих больших групп пытаются выделить отдельные фракции, по аналогии с группами, принятыми в почвоведении и органической химии. Большим пре-

пятствием на этом пути являются очень малые концентрации органических веществ в природной воде.

Органические вещества, растворенные в морской воде, качественно менее разнообразны, чем в водах суши, но значение их огромно. Поверхностные слои моря являются областью, в которой в грандиозных масштабах совершается процесс воссоздания первичного растительного органического вещества, аналогично воссозданию растительности на поверхности суши. И развитие всей дальнейшей жизни в море зависит от интенсивности процесса создания первичной продукции, в котором участвуют фотосинтезирующие планктон и хемосинтезирующие бактерии. Совершенно очевидно, как важно для научно-обоснованного рыболовства определить размер вновь создаваемой продукции и знать баланс органического вещества в море.

В работе В. Г. Дацко рассматриваются проблемы, связанные с содержанием органического вещества в южных морях нашей страны: в Азовском, Черном и Каспийском, причем характерна комплексность подхода к количественному учету органических веществ моря. Поэтому автор в своей работе рассматривает не только растворенные органические вещества, но и вещества, входящие в состав живых морских организмов, стремясь тем самым к составлению полного баланса органических веществ в море. Составление подобного баланса является пока еще весьма сложным делом, однако даже эти первые приближенные величины являются очень ценными для многих гидрохимических, биологических и геохимических целей. Для Черного и Азовского морей подобный баланс вообще составляется впервые.

Тесная взаимосвязь, существующая в море между организмами и биогенными веществами, растворенными в воде, заставила автора подробно рассматривать и содержание этих веществ, а также формы, в которых они присутствуют в воде, основные черты режима и процессы регенерации их в условиях моря. На этой основе определяется важная для изучения продуктивности моря величина оборачиваемости биогенных элементов, характеризующая интенсивность воссоздания первичной продукции моря.

Кроме того, в работе для общей характеристики приводятся основные черты гидрологического режима морей, без чего трудно разобраться в особенностях их гидрохимического режима.

Детально разбираются также автором и методы определения органических веществ, над которыми еще требуется много работы, и методика подсчета первичной продукции моря.

Работа В. Г. Дацко существенно отличается от первой в гидрохимической литературе обобщающей работы по органическому веществу — монографии Б. А. Скопинцева. Она посвящена определенным объектам, вопрос о содержании органических веществ в которых рассматривается здесь с исчерпывающей, во всяком случае для нашего уровня знаний, полнотой. Несомненно эта книга является ценным вкладом в дело изучения органических веществ в природных водах вообще и наших морей в частности.

Член-корреспондент АН СССР О. А. АЛЕКИН

ВВЕДЕНИЕ

Гидрохимия является сравнительно молодой наукой, выделившейся в самостоятельную научную дисциплину лишь в последние десятилетия. Успехи, достигнутые в развитии гидрохимии, как отмечено О. А. Алекиным (1, 3) и другими исследователями, в значительной мере связаны с работами советских гидрохимиков и ученых ряда смежных дисциплин.

Гидрохимия в настоящее время интенсивно развивается в направлениях, имеющих большое теоретическое и практическое значение. Одна из важных проблем гидрохимии — проблема органического вещества в природных водах и процессов, связанных с его динамикой; решение этой задачи является делом не только гидрохимии, но и других научных дисциплин: геохимии, гидробиологии, геологии, почвоведения, географии и др.

Академик В. И. Вернадский (23, 24) показал огромную роль организмов в общем круговороте веществ в природе. Им введено понятие о «живом веществе» как совокупности организмов, сведенных к их весу, к их химическому составу и к их энергии. Одной из наиболее показательных в круговороте элементов является роль водных организмов. В. И. Вернадский уделял много внимания вопросам изучения живого вещества в морях, в частности, изучению его химического состава и энергии (21, 24).

Обширные исследования по элементарному составу морских организмов были выполнены академиком А. П. Виноградовым и его сотрудниками (37, 38, 39, 41, 42). Эти исследования явились звеном, связавшим химический состав природных вод с элементарным химическим составом водных организмов.

Развитие идей В. И. Вернадского усилило внимание к изучению химических процессов, связанных с образованием и разрушением органического вещества в природных водах. В настоящее время большое внимание уделяется изучению лимитирующего влияния ряда химических факторов на жизнедеятельность водных организмов. Эти факторы часто определяют величину первичной продукции органического вещества в водоемах.

В их изучении тесно переплетаются вопросы гидрохимии и гидробиологии.

Изучение продукции органического вещества в водоемах и представление о судьбе основных количеств образующегося органического вещества является важной проблемой не только в гидрохимии и гидробиологии, но оно необходимо для решения ряда вопросов в области геологии. Так, например, большое значение имеют исследования по величине отложения органического вещества в грунт водоемов, по выяснению роли автохтонного и аллохтонного органического вещества в этих процессах, по изучению трансформации органического вещества в водах и грунтовых растворах и т. д.

Изучение количеств и распределения органического вещества, растворенного и взвешенного в природных водах, и изменений его содержания во времени и пространстве является разделом гидрохимии, который тесно связан с географическими проблемами. Вопросы выноса органического вещества с суши в водоемы не могут рассматриваться оторванно от процессов тумусообразования и вымывания органического вещества из почв отдельных географических зон. Изучение их, таким образом, связано с проблемами почвоведения.

В то же время разработка и совершенствование методов исследования органического вещества в природных водах, его выделения из воды и разделения, а также изучение элементарного состава и структурного строения, являются вопросами гидрохимии, имеющими самое непосредственное отношение к разделу органической химии.

Весь комплекс затронутых вопросов по изучению органического вещества в природных водах все еще мало исследован. В сравнении с состоянием наших знаний о минеральных компонентах природных вод органическое вещество изучено в слабой степени. Несомненно, что систематизация знаний по органическому веществу природных вод и акцентирование внимания на наиболее актуальных вопросах могли бы способствовать поискам новых путей исследования в этой области знаний и их более успешному выполнению. Такую работу целесообразно провести на примере некоторых более изученных водоемов с тем, чтобы ее результаты можно было бы использовать при изучении других, менее исследованных объектов.

Наши южные моря — Азовское, Черное и Каспийское — являются водоемами, где проводились многолетние гидрохимические исследования, связанные в значительной мере с рыбопромысловыми изысканиями. В этих исследованиях уделялось внимание вопросам изучения количеств и распределения органического вещества, его динамики и происхождения. Нельзя считать, что знания по органическому веществу в этих морях

являются исчерпывающими, однако изложение тех сведений, которые имеются, представляется полезным. Оно поможет разобраться в некоторых процессах, протекающих в этих водоемах и обусловливаемых в значительной мере факторами, связанными с динамикой органического вещества.

Обзор данных по органическому веществу в водах южных морей СССР полезно также привести потому, что они получены в условиях, характерных для водоемов в период до зарегулирования стока ряда впадающих в них рек. После зарегулирования условия продуцирования органического вещества в этих водоемах могут измениться столь значительно, что по его содержанию, распределению и динамике нельзя будет составить представления о том, что имело место в период до зарегулирования.

Морские воды значительно преобладают по объему над поверхностными водами суши. Тем не менее значение поступления с речными водами органического вещества и биогенных элементов в моря, особенно внутренние, весьма велико и иногда определяет интенсивность продуцирования органического вещества в этих водоемах или в отдельных их частях. В этой работе известная доля внимания уделяется органическому веществу вод суши и биогенным элементам речного стока и делается попытка оценить их влияние на процессы, связанные с динамикой органического вещества в морских водах.

Степень изученности органического вещества природных вод в сильной мере определяется развитием методов его исследования. Еще в середине XVIII в. было известно, что в природных водах наряду с минеральными компонентами содержатся органические вещества (191). Однако сведения о них накапливались лишь постепенно. Так, например, главным образом в XIX в., изучалось распределение жизни по глубинам в океанах. В первой четверти XIX в. было обращено внимание на большую роль микроскопических организмов океана и других водоемов в образовании горных пород. Попытки определить содержание растворенного органического вещества в природных водах, а также выделить его и установить химическую природу, были сделаны еще в первой половине XIX в. Берцелиус в 1833 г. выделил из минеральных вод и болотного ила, богатого окисью железа, два вещества, которые он назвал «креновой» и «апокреновой» кислотами (18). Он считал, что эти вещества содержатся также в растениях и в почве.

В начале XX в. Ашаном (215, 216) был выполнен элементарный анализ органического вещества, выделенного из вод ряда рек и озер Финляндии; результаты анализа были следующие: С — 48,8%; Н — 4,7%; О — 44,3%; N — 2,2%. Вещество с таким составом относилось к окрашенному органическому веществу, которое увлекалось в осадок гидроокисью железа.

В. В. Пономарева и А. И. Эттингер (157) выделили креновые кислоты из невской воды, путем упаривания больших ее объемов и последующего использования электродиализа, и выполнили их элементарный анализ (С — 49,7%; Н — 8,3%; О — 39,7%; N — 2,3%). Эти кислоты оказались менее окисленными, чем гумус, выделенный из воды Ашаном.

Изучению окрашенного органического вещества пресных вод уделили много внимания П. П. Воронков и О. К. Соколова (49—51). В работах этих авторов по исследованию гумусовых веществ в водах Карельского перешейка и других районов Европейской части СССР цветность являлась одним из основных показателей для количественной и качественной характеристики органического вещества. Во многих образцах воды были учтены отдельно органические вещества, относящиеся к группе гуминовых кислот, фульвокислоты и истинно-растворенные органические вещества. Для количественного определения использовались показатели цветности, величины перманганатной и бихроматной окисляемости и, в ряде случаев, сухой остаток. По соотношению этих показателей производилась качественная оценка органического вещества.

Использование косвенных показателей для оценки содержания органического вещества в природных водах и его качественной характеристики было и еще остается наиболее широко распространенным приемом при его изучении. Для вод с небольшой минерализацией и относительно высоким содержанием органического вещества проводились исследования по выделению и анализу последнего. Кроме указанных выше исследований Ашана и Пономаревой, можно назвать работы американских исследователей (230, 253). Петерсоном и другими на пробах вод Висконсинских озер и некоторых рек было выполнено исследование азотсодержащих органических веществ. Для этого воду предварительно центрифугировали для удаления планктона и бактерий и упаривали при 60° под вакуумом. В концентратах до и после гидролиза были получены качественные реакции на белки и аминокислоты, а также количественно определялся азот некоторых групп органических соединений. В гидролизатах количественно определялся азот триптофана, тирозина, гистидина и цистина. В воде озера Мендота был определен также азот аминов, пуринов и амидов.

Концентрирование и выделение органических веществ из высокоминерализованных, в частности, из морских вод является весьма затруднительным. Наши знания об органических веществах в морских водах пока основаны главным образом на данных косвенных методов его определения, поэтому в дальнейшем мы основное внимание уделяем описанию именно этих методов определения органического вещества.

Часть первая

**ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО
В МОРСКИХ ВОДАХ**

(Методы исследования и общие сведения)

Исследование органического вещества в морских водах осуществляется путем применения многообразных методов, при помощи которых решаются две основные задачи. Первая из них состоит в определении количества органического вещества в водах и в изучении его качественного состава, вторая — в познании происхождения органического вещества и судьбы основных его количеств.

Количество органического вещества в морских водах и его качественный состав определяются рядом процессов, протекающих в водной среде, — гидробиологических, биохимических, физико-химических и др. Если остановиться только на количественной стороне вопроса, так как качественный состав органического вещества в морских водах исследован очень слабо, то величину содержания органического вещества можно рассматривать как результативную величину двух противоположно направленных процессов: с одной стороны, процесса образования органического вещества в водоеме и поступления извне и, с другой стороны, процесса его расхода, в частности разложения, коагуляции и т. п.

Для учета содержания органического вещества в морских водах используется ряд методов, например, методы определения окисляемости, определения органического углерода, органического и альбуминоидного азота и др. О процессах продуцирования и разложения, от которых зависит содержание органического вещества в морской воде, судят по таким признакам, как интенсивность продуцирования кислорода, потребление биогенных элементов, биохимическое потребление кислорода и т. д.

В свете изложенного целесообразно разделить все методы исследования органического вещества в морских водах на две

основные группы. К первой группе следует отнести методы определения содержания органического вещества в морских водах и методы исследования его качественного состава. Вторая группа объединяет методы определения интенсивности продуцирования органического вещества и его разложения.

Глава I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРСКОЙ ВОДЕ

§ 1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К МЕТОДАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Органическое вещество находится в морской воде в истинно-растворенном, коллоидно-растворенном состоянии и в виде взвесей. Основные количества приходятся на долю истинно-растворенного органического вещества; однако вещество в коллоидно-растворенной и взвешенной формах иногда составляет значительный процент от общего количества. Соотношение форм нахождения органического вещества в морской воде не является постоянным и меняется во времени и пространстве.

Большое влияние на содержание органического вещества в морских водах и на соотношение растворенной его части и взвешенной оказывают биологические факторы. В период вегетации в зоне фотосинтеза общее содержание органического вещества повышается в значительной мере вследствие повышения количеств взвешенных и коллоидно-растворенных веществ. Снижение жизнедеятельности фитопланктона приводит прежде всего к уменьшению содержания взвешенных веществ и в дальнейшем — к понижению количеств коллоидно-растворенного и истинно-растворенного органических веществ.

По современным представлениям, главной составной частью растворенного органического вещества морской воды является «гумус». Под термином «водный гумус» Б. А. Скопинцев (184) понимает сложный углеводо-протеиновый комплекс, возможно, пектино-протеиновый. Так как этот сложный комплекс очень мало изучен, то еще нет оснований утверждать, что состав его является постоянным и неизменным во времени и пространстве.

Морской гумус в отличие от терригенного обладает рядом специфических свойств; поэтому к растворенному органиче-

скому веществу морской воды термин «гумус» не может быть применен в обычном агрохимическом понимании.

Кроме гумусового комплекса, в природных водах содержится комплекс малостойких растворенных органических веществ, состоящих из промежуточных продуктов распада «свежего» органического вещества отмерших организмов и выделений животными и растениями в процессе жизнедеятельности.

Так как из морской воды до настоящего времени не выделены индивидуальные органические соединения и не определены их количества, то о содержании их можно судить лишь по аналогии с пресными водами. По данным американских исследователей (230, 253), количества азота аминокислот в водах Висконсинских озер составили в среднем около 14% от общего количества азота растворенных органических веществ. Азот аминов, пуринов и амидов был определен в количествах, составляющих около 12% от общего азота. Подобные количества являются вероятными и для морской воды в период распада белков. К таким выводам приходит, например, Л. Купер (228). Учитывая это обстоятельство, комплекс малостойких органических соединений должен приниматься во внимание при количественном учете органического вещества в морских водах. В зависимости от соотношений количеств стойких и нестойких органических соединений в воде некоторые относительные методы его учета могут давать колебания, непропорциональные изменениям общего содержания органического вещества.

Для получения сравнимых данных очень важно, чтобы методы количественного учета органического вещества обладали качествами, которые позволяли бы учитывать в более или менее равной степени комплекс стойких и малостойких, взвешенных и растворенных веществ, и чтобы постоянно меняющееся соотношение комплексов, а также содержание индивидуальных веществ в них в возможно малой степени отражалось на результатах анализов. Кроме того, весьма важно производить учет истинно-растворенных, коллоидно-растворенных и взвешенных веществ раздельно. К методам количественного учета предъявляются также требования, чтобы минеральные вещества морской воды оказывали минимальное влияние на результаты определений. Методы, кроме того, не должны быть очень сложными и трудоемкими.

Б. А. Скопинцевым (182) предложена классификация методов определения органического вещества в природных водах, согласно которой все они делятся на две основные группы — методы прямые и косвенные. К прямым относятся определение потери при прокаливании и методы выделения и анализа определенных органических веществ. К косвенным методам отно-