

Институт водных проблем севера – обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Карельский научный центр российской академии наук»
(ИВПС КарНЦ РАН)

На правах рукописи



ЗОБКОВА МАРИЯ ВАЛЕНТИНОВНА

**ОЦЕНКА АВТОХТОННОЙ, АЛЛОХТОННОЙ И АНТРОПОГЕННОЙ
СОСТАВЛЯЮЩИХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
(НА ПРИМЕРЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ)**

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Рыжаков А. В.

Петрозаводск – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Органическое вещество: источники поступления, трансформация, состав, содержание и роль в экологическом состоянии объектов гидросферы (литературный обзор).....	10
1.1. Источники поступления органического вещества в природные воды, содержание и его трансформация.....	12
1.1.1. Источники автохтонного органического вещества	14
1.1.2. Источники природного аллохтонного органического вещества.....	15
1.1.3. Содержание органического вещества в различных природных водах.....	18
1.1.4. Процессы преобразования органического вещества в воде	25
1.2. Качественный состав автохтонного и аллохтонного органического вещества	27
1.2.1. Качественный состав автохтонного органического вещества	28
1.2.2. Качественный состав аллохтонного органического вещества	35
1.3. Роль автохтонного и аллохтонного органического вещества в экологическом состоянии объектов гидросферы	44
1.4. Отличительные признаки автохтонного и аллохтонного органического вещества	50
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	57
2.1. Объекты исследования и их характеристика	58
2.1.1. Отбор проб.....	58
2.1.2. Гидрологическая характеристика исследованных водных объектов	62
2.2. Методы химического анализа	68
2.3. Характеристика объектов исследования по химическим показателям.....	74
Глава 3. Методики оценки автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих в содержании органического вещества поверхностных вод.....	99
3.1. Методика разделения органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе	99
3.1.1. Подбор оптимального режима сорбции	103
3.1.2. Влияние взвешенных веществ	107
3.1.3. Подбор оптимального количества добавляемого сорбента.....	108
3.1.4. Разделение органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие.....	110
3.1.5. Верификация и точность методики.....	111
3.2. Методика выделения природной и антропогенной составляющих в составе аллохтонного органического вещества в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы	116
3.2.1. Степень сорбции ЛСФ в присутствии гумусовых веществ.....	117

3.2.2. Процесс разделения органического вещества на природную и антропогенную составляющие.....	119
3.2.3. Выявление закономерностей в пространственном распределении речных и сточных вод в Кондопожской губе по различным химическим и физико-химическим показателям.....	120
3.2.4. Достоверность разделения аллохтонного органического вещества на природную и антропогенную составляющие	124
3.3. Устройство для определения содержания органического углерода с реализованной на нем методикой УФ-персульфатного окисления в системе непрерывного газового потока.....	126
3.3.1. Схема устройства.....	127
3.3.2. Процесс определения органического углерода.....	128
3.3.3. Погрешность и чувствительность методики.....	134
3.3.4. Верификация и точность методики.....	135
Глава 4. Химическая характеристика органического вещества природных вод по кинетическим параметрам его окисления и элементному составу	137
4.1. Кинетические параметры трансформации автохтонного и аллохтонного органического вещества	137
4.2. Элементный состав органического вещества	147
4.2.1. Углерод, кислород, водород и азот составе органического вещества.....	148
4.2.2. Фосфор и железо в составе органического вещества.....	151
Глава 5. Автохтонное, аллохтонное и антропогенное органическое вещество в природных водах Карелии	157
5.1. Содержание общего, растворенного и взвешенного автохтонного органического вещества и его сезонная динамика	157
5.2. Содержание аллохтонного органического вещества и его сезонная динамика	168
5.3. Компоненты природного и антропогенного органического вещества в поверхностных водах Карелии.....	175
5.3.1. Гумусовые вещества как основной компонент природного аллохтонного органического вещества водных объектов.....	176
5.3.2. Антропогенное аллохтонное органическое вещество в составе органического вещества природных вод (на примере Кондопожской губы Онежского озера).....	189
Заключение	202
Список сокращений и условных обозначений	204
Список литературы	207
Приложение А	257
Приложение Б.....	258

Введение

Актуальность темы. Органическое вещество (ОВ) является неотъемлемым компонентом всех водных экосистем и состоит из огромного числа индивидуальных соединений, отличающихся друг от друга молекулярной массой, строением и свойствами. Являясь одним из важнейших компонентов круговорота углерода на Земле, ОВ вовлечено в различные внутриводоемные процессы, в результате которых происходит его преобразование. ОВ природных вод имеет различные источники происхождения, и в зависимости от этого его подразделяют на автохтонное и аллохтонное. Автохтонное ОВ образуется непосредственно в самом водоеме за счет протекания продукционно-деструкционных процессов и представлено биохимически лабильными соединениями (углеводами, липидами, белками, летучими органическими кислотами и др.). Эти вещества, образованные в результате фотосинтеза, поступают в водную среду при внутриклеточном выделении и в ходе лизиса, а также в результате жизнедеятельности гетеротрофных организмов. Аллохтонное ОВ поступает в водоем извне: природное – с водосборной территории, а антропогенное – со сточными водами. Природное аллохтонное ОВ представлено в основном соединениями гумусовой природы (фульвовыми и гуминовыми кислотами), а антропогенное может включать в себя целый комплекс органических соединений, различающихся составом, строением, свойствами и содержанием в воде.

Несмотря на то, что круговорот ОВ обеспечивает и поддерживает экологическое равновесие в поверхностных водах суши, антропогенное воздействие может приводить к нарушению этого равновесия и тем самым оказывать негативное воздействие на водные экосистемы. Наиболее губительным для биоты является загрязнение водных объектов промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Такие воды, как правило, отличаются повышенным содержанием биогенных элементов, тяжелых металлов, а также ОВ, часть из которого может быть представлена специфическими соединениями, получающимися как побочный продукт производства. К таким соединениям, например, относятся лигносульфонаты (ЛСФ), образующиеся в результате сульфитной варки целлюлозы при производстве бумаги и являющиеся доминирующим компонентом ОВ промышленных сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК), использующих этот метод. Примером такого предприятия в Карелии является расположенный на берегу Онежского озера Кондопожский ЦБК, который ведет свою деятельность с 1929 г.

Процессы новообразования и трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ являются частью глобального цикла углерода: первое отражает новообразование ОВ непосредственно в самом водоеме за счет протекания продукционно-деструкционных процессов, тогда как второе – вклад водосборной территории и сточных вод в состав воды водного объекта. В этой связи для получения новых знаний о формировании химического состава воды, функционировании водных

экосистем и оценки их состояния требуется определение содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в воде.

Степень разработанности темы исследования. Известно, что химические соединения, относящиеся к автохтонному ОВ, имеют в основном алифатическую структуру, а относящиеся к аллохтонному ОВ – конденсированную ароматическую структуру, как и ОВ высших наземных растений, что обуславливает разные свойства этих веществ [166; 334; 401; 451; 495]. В гидрохимической практике, особенно в отечественной, широко известны и довольно часто используются качественные отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ: отношение перманганатной окисляемости (ПО) к химическому потреблению кислорода (ХПК); отношение содержания органического углерода ($C_{\text{орг}}$) и органического азота ($N_{\text{орг}}$); способность ОВ к биохимическому окислению; разность интенсивности светопоглощения в видимой и УФ области спектра или их отношение к ХПК или $C_{\text{орг}}$ (показатели $SUVA_{254}$, $SUVA_{285}$, $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$, $\text{ЦВ}/C_{\text{орг}}$) [82; 166; 250; 574]. Также используются комбинации этих показателей, например, на основе эмпирической зависимости доли автохтонного ОВ от ХПК, ПО и цветности (ЦВ) [82]: $\rho_{\text{авт}} = 0,62\text{ХПК}/\sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}} - 0,35$. Однако, на данный момент отсутствует прямой способ определения автохтонной и аллохтонной составляющих ОВ в воде.

О степени загрязнения водного объекта органическими соединениями промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод судят по $C_{\text{орг}}$ или косвенным показателям содержания ОВ (ПО, ХПК, БПК₅), а также путем определения индивидуальных соединений, концентрация которых в воде чаще всего крайне мала [435]. В тоже время в зоне влияния ЦБК наблюдаются высокие концентрации ЛСФ [87], которые являются трудноокисляемыми производными лигнина и имеют схожее строение с гумусовыми веществами (ГВ). При этом существующие методические подходы, использующиеся в настоящее время, не позволяют выявить вклад таких антропогенных источников в формирование химического состава ОВ воды водного объекта.

Целью работы являлась разработка нового подхода к экологическому мониторингу, основанному на оценке автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих в составе ОВ поверхностных вод гумидной зоны на примере разнотипных водных объектов Карелии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать физико-химическую методику разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и устройство для аналитического контроля содержания органического углерода в воде для проведения экологического мониторинга;
- Выявить закономерности в содержании, распределении и трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ в поверхностных водах гумидной зоны на примере разнотипных водных объектов Карелии;

- Разработать методику оценки содержания антропогенного аллохтонного ОВ (по ЛСФ) и других компонентов ОВ в зоне влияния ЦБК для проведения экологического мониторинга;
- Оценить влияние ЦБК на экологическую обстановку в Кондопожской губе Онежского озера по содержанию антропогенного аллохтонного ОВ (по ЛСФ) и его доли по отношению к другим компонентам ОВ, а также дать рекомендации для нормализации экологии водоема.

Научная новизна:

1. Разработан новый методический подход для экологического мониторинга ОВ поверхностных вод, позволяющий оценивать содержание отдельных составляющих ОВ (автохтонную, аллохтонную и антропогенную), что позволило определить состояние водных экосистем Карелии и их изменение в результате антропогенного воздействия;
2. Определены ключевые параметры оборота ОВ в водоеме – константы скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, что способствует пониманию процессов формирования экологической обстановки в водоеме в результате влияния природных и антропогенных факторов;
3. Примененный методический подход позволил выявить существенный вклад лигносульфонатов в общий пул ОВ в Кондопожской губе Онежского озера за счет их интенсивного поступления со сточными водами ЦБК, что является свидетельством значительного преобразования состава ОВ воды и нарушением экологического состояния экосистемы этого района озера.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы состоит в том, что выявлены закономерности в процессах трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ гумидной зоны, а также в их пространственном распределении в разнотипных водных объектах Карелии. Разработанные методики прямого количественного определения автохтонного и аллохтонного ОВ и выделения антропогенной составляющей в содержании аллохтонного ОВ могут применяться для экологического мониторинга, а также построения балансовых моделей ОВ, оценки поступления ОВ с водосборной территории и определения продукционной способности водных объектов. Предложенное устройство определения органического углерода может быть изготовлено в виде дополнительной приставки к ИК-Фурье спектрометру, что позволит расширить функциональность имеющегося лабораторного оборудования. Разработанное устройство определения органического углерода защищено патентом на полезную модель.

Методология и методы исследования. Работа разделена на два взаимосвязанных блока, включающих разработку новых методик химического анализа, их верификацию и применение для изучения свойств окружающей среды. Методическая часть работы включала анализ

литературных данных, применение метода лабораторного эксперимента, натурные наблюдения на водоемах и водотоках, обобщение полученной информации. На этом этапе была разработана методика разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие, устройство для определения содержания органического углерода в воде, а также методика выделения антропогенной составляющей в содержании ОВ в зоне влияния ЦБК. В работе также применялись стандартные химические и физико-химические методы анализа природных вод: титриметрические, гравиметрические, спектрофотометрические, электрохимические и атомно-абсорбционные, измерение физических параметров среды *in-situ* с помощью гидрофизических зондов.

Путем отбора проб воды на разнотипных водных объектах Республики Карелия их последующего лабораторного исследования с помощью разработанной методической базы, а также с применением методов математической статистики и обобщения полученных результатов, выявлены закономерности в содержании, распределении и соотношении автохтонного и аллохтонного ОВ в них. С помощью нового методического подхода проведена оценка влияния ЦБК на экосистему Кондопожской губы Онежского озера. Даны рекомендации по снижению антропогенного воздействия и нормализации экологической обстановки в зоне воздействия ЦБК.

Объектом исследования является химический состав воды водных объектов Карелии.

Предмет исследования. Содержание ОВ в воде, в том числе его автохтонная, аллохтонная и антропогенная составляющие.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химическая методика разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе в объеме жидкости позволяет получить количественную оценку их содержания в воде;
2. Для разнотипных водных объектов Карелии характерна высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ, что объясняется существенными различиями в условиях формирования вод на их в водосборных территориях, и малая изменчивость содержания растворенного автохтонного ОВ, что обусловлено их нахождением в одной климатической зоне;
3. Результаты комплексной оценки состава и содержания ОВ в Кондопожской губе Онежского озера отражают влияние сточных вод ЦБК на экологическую обстановку в этом заливе.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология согласно пункту: 2. Комплексная оценка влияния

промышленных объектов химической и нефтегазовой отрасли на природные и искусственные экосистемы. Принципы и механизмы системного экологического мониторинга.

Степень достоверности обеспечивалась применением современных методов анализа, проведенных в аккредитованной аналитической лаборатории в соответствии с действующей нормативной документацией (ГОСТ, РД, ПНД Ф и др.), проверкой их на воспроизводимость, обработкой результатов с помощью современных компьютерных программ, а также отсутствием противоречий с теми сведениями, которые были известны ранее.

Апробация результатов. Основные материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на 15 общероссийских и международных конференциях: 3-ей научной конференции с международным участием «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание» (Москва, 2013); школе-конференции «Моря, озера и трансграничные водосборы России, Финляндии и Эстонии» (Петрозаводск, 2014); V всероссийской научной конференции с международным участием «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2014); Четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов» (Москва, 2015); научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод» (Ростов-на-Дону, 2015); 5-й Международной конференции, посвященной памяти выдающегося гидробиолога Г.Г. Винберга «Функционирование и динамика водных экосистем в условиях климатических изменений и антропогенных воздействий» (Санкт-Петербург, 2015); Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 70-летию КарНЦ РАН (Петрозаводск, 2016); V Международной конференции молодых ученых «Водные ресурсы: изучение и управление (лимнологическая школа-практика)» (Петрозаводск, 2016); Всероссийской конференции по крупным внутренним водоемам (V Ладужский симпозиум) (Санкт-Петербург, 2016); I Международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения» (Петрозаводск, 2017); VI Всероссийском симпозиуме с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Барнаул, 2017); международной конференции «Пресноводные экосистемы – современные вызовы» (Иркутск, 2018); II международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения» (Казань 2019 г.); XXIII Международная Научная Конференция (Школа) по морской геологии «Геология морей и океанов» (Москва, 2019 г.); Юбилейная конференция, посвященная 30-летию ИВПС КарНЦ и 75-летию Карельского научного центра «Фундаментальные проблемы и пути решения практических задач сохранения и рационального использования водных объектов Северо-Запада России» (Петрозаводск, 2021).

Личный вклад автора. Автору принадлежит основная роль в разработке методики разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и методического подхода к определению природной и антропогенной составляющих в составе ОВ в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, а также постановке и внедрении методики определения органического углерода на разработанном устройстве, проведении экспериментальных работ. Автором лично проведена оценка долей автохтонного, аллохтонного, антропогенного ОВ и гумусовых веществ во всех исследованных водных объектах, определены скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, выполнен сбор, обработка и анализ литературных данных и гидрохимической информации, представленных в диссертации, а также осуществлено представление результатов по теме диссертации на общероссийских и международных конференциях. Постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов, написание научных статей выполнены совместно с научным руководителем.

Автор выражает благодарность за помощь в постановке и реализации цели и задач исследования, проведении экспериментальных работ и анализе полученных результатов первому научному руководителю д.х.н. Лозовику Петру Александровичу, который, к сожалению, скончался в 2017 г. Автор благодарит к.х.н. Рыжакова Александра Вадимовича за научное руководство и помощь в подготовке диссертации к защите; к.т.н. Зобкова Михаила Борисовича за совместную работу в разработке и наладке устройства определения органического углерода и его программного обеспечения, а также за ценные замечания и советы на разных этапах работы над диссертацией; сотрудников лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН за помощь и содействие в течение всей работы над диссертацией.

Публикации. По теме диссертации опубликована 31 научная работа, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности, 7 статей в других рецензируемых научных изданиях перечня ВАК Минобрнауки России, 4 статьи в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования и 15 публикаций в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских научных конференций. Получены патент на полезную модель и авторское свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, 2 приложений. Работа изложена на 259 страницах, содержит 54 рисунка и 43 таблицы. Библиографический список включает 600 литературных источников, в т.ч. 407 зарубежных авторов.

Глава 1. Органическое вещество: источники поступления, трансформация, состав, содержание и роль в экологическом состоянии объектов гидросферы (литературный обзор)

История изучения органического вещества (ОВ) природных вод берет свое начало в далеком прошлом, когда появлялись отдельные разрозненные данные, связанные, как правило, с получением отдельных компонентов ОВ. Так, немецкий химик Карл Франц Ашар в 1786 г. впервые выделил гуминовые кислоты из торфяного болота [196], а английский химик Уильям Волластон в 1810 г. выделил первую аминокислоту – глицин [585]. Исследования индивидуальных органических соединений заложили основу для дальнейшего формирования органической химии и изучения ОВ в различных природных средах, в том числе и воде. Непосредственно становление исследования ОВ природных вод относится к концу XIX началу XX веков и связано с динамичным развитием сельского хозяйства и промышленного производства с активным использованием воды для технических и питьевых нужд. Например, в это время ведутся разработки методов определения общего содержания ОВ в воде [584; 589], а также начинается активное изучение источников происхождения, процесса образования, строения и свойств почвенных ГВ [182; 297]. Неоценимый вклад в исследование водных экосистем внес академик Владимир Иванович Вернадский, результаты его работы были обобщены в труде «История природных вод» (1933-1936), включающем нескольких томов. Эта работа стала началом становления многих современных отдельных дисциплин (экологии, гидрохимии, гидрогеологии и др.). В ней не только обобщены все накопленные к тому времени материалы, но и развиты такие направления исследований, как взаимодействие в системе «вода – порода – газ – ОВ», геохимия природных вод и физико-химическое моделирование гидрогеохимических процессов. В последствии одним из основных направлений исследований природных вод стало активное изучение ОВ, чему способствовал большой вклад, внесенный отечественными и зарубежными учеными: Б. А. Скопинцевым, О. А. Алекиным, Э. С. Бикбулатовым, Г. М. Варшал, А. М. Никаноровым, D. M. McKnight, G. R. Aiken, L. J. Tranvik, E. M. Thurman и др.

Активное развитие промышленности в XX веке, эксплуатация природных ресурсов и многократное увеличение производства товаров привели и к отрицательным последствиям, связанным с ухудшением качества воды. Выбросы сточных вод предприятий, а также хозяйственно-бытовые стоки, содержащие в том числе загрязняющие органические соединения, поступающие в водоемы без очистки, привели во многих случаях к серьезным последствиям. В качестве примера можно привести интенсивное загрязнение Великих американских озер, которое началось с начала прошлого века [279; 513], а также антропогенное евтрофирование больших

озер мира, в т.ч. и Ладожского озера [125; 146]. Кроме того, в результате постоянно растущих выбросов парниковых газов в атмосферу [303; 450] по всей планете с каждым годом отмечается рост температуры воздуха, т.е. наблюдается глобальное потепление климата [262], которое влияет на цикл углерода, в котором ОВ является неотъемлемой частью [384]. Таким образом, деятельность человека вносит вклад в общий пул ОВ воды и оказывает непосредственное влияние на экологическую обстановку в природных экосистемах.

Вместе с тем, несмотря на длительную историю изучения ОВ природных вод, в этой области до сих пор остается много нерешенных вопросов, что по сей день поддерживает актуальность этой темы исследования. Например, одной из важных задач современной экологии является учет как природной, так и антропогенной составляющих в формировании химического состава ОВ воды.

Органическое вещество природных вод является сложной многокомпонентной системой, состоящей из огромного числа индивидуальных соединений, отличающихся друг от друга строением, свойствами, происхождением, размером молекул и содержанием. Многие из них могут находиться в воде в следовых количествах. Кроме того, ОВ природных вод подвергается постоянному преобразованию в результате протекания различных внутриводоемных процессов: бактериальной деструкции, химической деградации, седиментации и др. В воде ОВ может находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. При этом под воздействием различных факторов (физических, химических и биологических) постоянно происходят переходы из одного состояния в другое.

В зависимости от источника происхождения ОВ подразделяется на автохтонное и аллохтонное. Термин «автохтонный» берет свое начало с древнегреческого «автохтон» («autos» – сам и «chthon» – земля: местный житель), а «аллохтонный» – от слова «аллохтон» («allo» – другой и «chthon» – земля: неместный, пришедший извне). В отношении ОВ эти термины трактуются следующим образом: автохтонное ОВ образуется в самом водоеме, а аллохтонное, поступает в него с водосборной территории и со сточными водами. Основным процессом, способствующим продуцированию автохтонного ОВ, является фотосинтез, в результате которого образуется фитопланктон, являющийся первичным звеном продуцирования ОВ в водоеме. Автохтонное ОВ представлено биохимически легкоокисляемыми соединениями, (углеводами, липидами, белками, летучими органическими кислотами и др.). Природное аллохтонное ОВ привносится в водоемы с водосборной территории вместе с осадками, талой водой, подземными водами [200; 524]. Природное аллохтонное ОВ представлено в основном ГВ – высокомолекулярными окрашенными соединениями нерегулярной структуры (в основном это фульвовые и гуминовые кислоты), которые могут составлять более 50 % растворенного ОВ [271; 346; 357]. Они образуются в результате микробного разложения растительных и животных остатков.

Антропогенное аллохтонное ОВ поступает в природные воды в основном с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и представляет собой целый комплекс

различных по составу и свойствам соединений. Состав ОВ сточных вод для каждого производства может значительно отличаться в зависимости от его типа, технологических процессов, реализуемых на конкретном предприятии и методов очистки воды. Кроме того, антропогенное ОВ может быть представлено как легкоокисляемыми, так и устойчивыми к окислению соединениями. Известно несколько тысяч стойких органических загрязнителей, которые из-за медленной скорости разложения могут переноситься в воде или по воздуху на значительные расстояния от источника поступления и накапливаться в природных средах [219]. Обладая токсичными свойствами, они создают угрозу живым организмам, накапливаясь в них и передаваясь выше по трофической цепи [219; 581]. К трудноокисляемым соединениям, например, относятся ЛСФ, образующиеся как побочный продукт производства ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы.

При определении общего содержания ОВ и его состава в воде возникает ряд трудностей, связанных со сложностью строения соединений, их выделения и многообразия. К прямым методам определения общего содержания ОВ в воде относится только анализ $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$, установление которых требуют специализированного дорогостоящего оборудования, поэтому в мировой практике широко используются и различные косвенные показатели. К таким косвенным показателям содержания ОВ относятся ХПК, ПО, биохимическое потребление кислорода за определенное количество суток (BPK_5 или BPK_{20}), а также цветность воды (ЦВ). Помимо определения общего содержания ОВ в воде проводят оценку его состава, определяя отдельные компоненты, что, однако, связано с рядом трудностей, вызванных сложностью и дороговизной анализа, малой концентрацией многих исследуемых соединений и т.д.

1.1. Источники поступления органического вещества в природные воды, содержание и его трансформация

Источники поступления ОВ в природные воды весьма разнообразны: оно привносится с водосборной территории за счет вымывания из почв и торфяников, поступает с атмосферными осадками и пылью, образуется за счет прижизненных и посмертных выделений гидробионтов, поступает из болот и с поземными водами, фотосинтезируется в самом водоеме. Такое разнообразие источников природного ОВ обусловлено тем, что оно само, являясь источником органического углерода [232; 345], непосредственно вовлечено в глобальный круговорот углерода [384].

На Земле к главным резервуарам углерода относятся: горные и осадочные породы, включая полезные ископаемые, Мировой океан, почвы, наземные растения, живые организмы, атмосфера. Так, в горных и осадочных породах (довольно инертный запас углерода), содержится $3 \cdot 10^{16}$ т углерода [98], океанический пул углерода – самый крупный, он вмещает 38 трлн т, почвы – от 1,5 до 2,3 трлн т, наземные растения – от 0,50 до 0,56 трлн т, атмосфера – от 0,60 до

0,76 трлн т углерода [98; 397]. В подземных водах углерода содержится 2,5 трлн т [191], а в виде CO_2 в атмосфере – 0,75 трлн т [536].

Существует тесная связь между атмосферными, почвенными, растительными и океаническими запасами углерода. Так, Y. Malhi [418] указывает, что ежегодно 0,12 трлн т атмосферного углерода трансформируется за счет фотосинтеза, что образует первичную продукцию земной биосферы. В тоже время R. Lal [397] уточняет, что поток углерода между биотой/растениями и атмосферой составляет 0,06 трлн т/год. Разложение растений является важным источником поступления углерода в почву. Так, по данным Д. С. Орлова [111] только через опад листьев почвы получают 40 млрд т углерода в год, при этом значительная часть опада (от 0,6 до 2,5 млрд т углерода в год) превращается в ГВ. Почвенное ОВ под действием атмосферных осадков и в процессе таяния снега вымывается из почв и попадает в реки, озера и, в конечном итоге, в океан. Также значительный вклад в глобальный цикл углерода вносит эрозия почв, в результате которой ежегодно высвобождается от 4 до 6 трлн т углерода [397].

В Мировом океане углерод содержится в основном в неорганической форме. Так, согласно Е. А. Романкевичу и А. А. Ветрову [145], ежегодный речной сток в океан растворенного неорганического углерода составляет 0,5 млрд т, а взвешенного – 0,2 млрд т соответственно. При этом на ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} и свободный CO_2 , в океане приходится в среднем 95, 3 и 2 % соответственно от суммы всех неорганических форм углерода [143]. В воде CO_2 потребляется при фотосинтезе, а ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} используются водными организмами для образования внутреннего или внешнего скелета [418]. Наиболее активно процессы потребления и преобразования углерода происходит в фотическом слое океана (на глубинах до 100 м), где наблюдается быстрый рецикл ОВ, который неразрывно связан с его потреблением организмами, их гибелью и частичным вовлечением остатков в дальнейший круговорот. Часть органического углерода и карбонатов, не попавшая в быстрый рецикл, оседает на дно и минерализуется до CO_2 , в конечном счете, вновь попадая, в атмосферу [143; 144]. Еще меньшая часть, осадившихся на дно $\text{C}_{\text{орг}}$ (около 0,2 млрд т/год) и CO_3^{2-} (около 1 млрд т/год) захоранивается в океанических донных отложениях [418]. Ежегодный обмен углеродом между океаном и атмосферой составляет 0,09 трлн т углерода в год.

Масса растворенного органического углерода в Мировом океане по данным R. Stone [536] составляет 0,7 трлн т, а согласно Е. А. Романкевичу и В. И. Пересыпкину [144] она несколько выше и достигает 1,0 трлн т. Главным источником новообразования ОВ в океане является фитопланктон, который в пересчете на первичную продукцию создает порядка от 52 до 70 млрд т $\text{C}_{\text{орг}}$ /год по данным С. М. Duarte и J. Sebrían [283] и Е. А. Романкевича и А. А. Ветрова [145], и от 80 до 130 млрд т $\text{C}_{\text{орг}}$ /год по данным А. И. Агатовой [3]. Примерно 80 % первичной продукции в океане образовано диатомовыми водорослями. Соотношение продуцируемого в океане ОВ и поступающего с суши составляет 84:1. В целом вклад терригенного растворенного ОВ составляет

только 2-3 % от общего пула растворенного ОВ океана [507]. Таким образом, растворенное и взвешенное ОВ – это неотъемлемый компонент мирового круговорота углерода, оно присутствует во всех объектах биосферы, в том числе и гидросфере (океанические, морские, поверхностные, подземные воды).

1.1.1. Источники автохтонного органического вещества

Основным источником ОВ автохтонного происхождения в мировом океане является первичная продукция [3]. В водных экосистемах фитопланктон трансформирует солнечную энергию и CO_2 в соединения, содержащие органический углерод [425]. Далее органические соединения, образованные в результате различных биологических процессов, могут высвобождаться в окружающую среду. Многочисленные исследования автохтонного ОВ в ряде водных объектов показали, что его поступление в водный столб происходит в результате внутриклеточного выделения через проницаемые мембраны живыми и отмершими клетками и в ходе лизиса [73; 355; 444; 578]. Так, после смерти клетки фотосинтетически аккумулированные органические соединения выделяются в воду, в которой, как растворенные ОВ, так и взвешенные продукты разрушения, могут выступать в роли вторичной продукции [234]. В результате поглощения клеток фитопланктона зоопланктоном существенная часть биомассы фитопланктона также поступает в воду [224; 355]. По одним данным, фитопланктоном в воду выделяется 10-17 % от фотосинтетически усвоенного углерода [399], по другим 8-20 % [264], при том, что на долю растворенного ОВ приходится только 21 %, а большая часть его находится во взвешенной форме. Кроме того, растворенное ОВ может поступать в воду в результате интенсивного роста клеток, что было установлено с помощью радиоуглеродного анализа [225; 299].

Образованное фитопланктоном ОВ, выделенное в воду в ходе различных процессов трансформации, используется гетеротрофными микроорганизмами [224; 425], на что указывает тенденция роста бактериальной продукции с ростом первичной продукции [162; 300; 444]. Выделенное в воду ОВ также может быть трансформировано с помощью ферментативных и абиотических процессов [234]. Гетеротрофные бактерии – самые важные потребители растворенного ОВ. По некоторым данным они перерабатывают больше 50 % [541], а по другим больше 80 % [223] всей первичной продукции. Необходимо отметить, что потребление ОВ бактериями осуществляется в основном в процессе их жизнедеятельности, в то время как посмертное выделение ОВ не вносит существенных изменений в общее содержание ОВ в водоеме [162]. В ряде исследований [234; 283] в результате сбора и обработки большого массива данных о первичной продукции и связанной с ней трансформацией углерода (разложение, экспорт и захоронение) было установлено, что 36 % общей первичной продукции немедленно подвергается микробному разложению растворенного и взвешенного ОВ, а большая часть 52 %

– перерабатывается зоопланктоном. Также было отмечено, что в озерах с высоким содержанием природного аллохтонного ОВ большая часть фотосинтезированного органического углерода приходится на среднемолекулярные соединения (вероятно, полисахариды), которые активно потребляются бактериями [541].

На величину первичной продукции в водоемах оказывают влияние такие факторы окружающей среды, как присутствие биогенных элементов [456; 457; 590], освещенность [299; 369; 457] и температурный режим [324; 598]. Исследование влияния освещения на концентрацию и микробную утилизацию некоторых ОВ в ряде озер Швеции показало, что во время светового дня возрастает концентрация аминокислот и углеводов и уменьшается содержание моносахаридов, в первую очередь фруктозы, и мочевины [369]. Высокое содержание биогенных элементов влияет на накопление протеинов в клетках [329], а увеличение освещенности и ультрафиолетового облучения приводит к уменьшению продуцирования протеинов [317]. Из этих и других исследований видно, что условия окружающей среды оказывают прямое воздействие на продуцирование ОВ фитопланктоном.

Необходимо отметить, что содержание автохтонного ОВ зависит не только от интенсивности продукционно-деструкционных процессов, но и от величины удельного водосбора озера, который определяет величины утилизации лабильного ОВ в водоеме и поступление аллохтонного ОВ с водосбора [82; 94]. Так, в озерах, характеризующихся медленным водообменом и небольшим удельным водосбором, доля автохтонного ОВ больше [82].

1.1.2. Источники природного аллохтонного органического вещества

Аллохтонное ОВ, в отличие от автохтонного, не образуется в самом водоеме, а поступает в него извне различными путями: во время листопада [188; 302], выпадения с атмосферными осадками и пылью, образованной при выветривании почв и осадочных пород [493], с подземным стоком [190]. Так из листового опада в почвенную среду поступает около 70-80 % содержащихся в нем углеводов, лигнинов и фенольных соединений [189]. Кроме того, лиственный опад, попадающей непосредственно в воду, считается основным источником взвешенного терригенного ОВ [431]. Но несмотря на это, подавляющая масса аллохтонного ОВ вносится в пресные водоемы в растворенной форме с талой или дождевой водой с земной поверхности, включая заболоченные территории [269].

Почвы являются одним из основных резервуаров органического углерода, по одним данным его запасы составляют 2,0 трлн т $C_{орг}$ [248], по другим – от 1,5 до 1,6 трлн т $C_{орг}$ [227; 366]. Почвенное ОВ представлено в первую очередь ГВ [198; 232]. Исследования М. Klavins с соавторами [384] показывают, что содержание почвенных ГВ составляет от 0,7 до 3,0 трлн т,

торфяных – 0,3 трлн т, а водных – от 0,9 до 1,7 трлн т. В тоже время по данным E. Lipczynska-Kochany [409] на ГВ в биосфере приходится 1,6 трлн т углерода.

Все ГВ образуются в результате трансформации органических остатков растений [61; 111; 112; 276; 385; 408], этот процесс поучил название гумификация. Он осуществляется за счет протекания множества различных химических реакций (окисления, восстановления, гидролиза, конденсации и др.) с участием живых организмов и без [61; 113; 200; 429]. Данный процесс характеризуется тем, что не имеет направленности и в его результате могут быть образованы соединения с различным строением, составом, любого молекулярного размера и сложности [113]. На образовавшиеся таким образом соединения воздействуют почвенные микроорганизмы, которые тоже вносят изменения в структуру макромолекулы [482]. Далее следует «созревание» ГВ, то есть происходит увеличение молекулярных цепочек за счет слияния макромолекул друг с другом, перекрестных реакций между компонентами и внутреннего окисления молекулы [98]. В результате многообразных и многочисленных сложных преобразований в почве накапливаются исключительно наиболее устойчивые ГВ [224].

На сегодняшний день отсутствует единое представление об образовании ГВ. В литературе рассматриваются две принципиально различных гипотезы формирования ГВ: конденсационная (или схема абиотической конденсации), и гипотеза окислительного кислотообразования, также известная как схема деградации биополимера [43; 113]. Классическая конденсационная теория была изложена в трудах В. Фляйга [298] и М. М. Кононовой [61], она основана на представлениях о конденсации хинонов и полифенолов с аминокислотами. А меланоидиновая гипотеза Л. Майларда предполагает конденсацию аминокислот и моносахаридов [112; 429]. Таким образом, гумификация – сложный многостадийный процесс, включающий биохимические и химические реакции трансформации прижизненных выделений и посмертных остатков живых организмов в устойчивые природные соединения – ГВ. Отмечено, что в среднем интенсивность гумусообразования составляет 2,5 млрд т $C_{орг}$ в год, при этом с каждого 1 км² суши ежегодно поступает до 33,4 т ГВ [98; 112].

Поскольку ГВ являются частью аллохтонного ОВ, то, естественно, их содержание в воде на прямую связано с характером водосборной территории [404]. Основными источниками, обуславливающими поступление ГВ в воду, являются почвы и торфы, поэтому содержание ГВ в этих объектах значительно отражается и на химическом составе воды. Так, вынос ГВ из почв варьируется от 1 до 10 г C/m^2 в год или больше, в зависимости от конкретной экосистемы [448].

Содержание ГВ в почвах распределено неоднородно (может составлять до 90 % от ОВ) и изменяется в зависимости от типов и горизонтов почв [98]. Что касается типов почв, то наиболее богаты ГВ черноземы, где в поверхностном слое толщиной один метр их содержание составляет 70 кг/м² [61; 168]. Содержание ГВ в метровом слое лесных тропических почв составляет 18,6

кг/м², чуть меньшее количество отмечено в смешенных лесах – 17,7 кг/м², а минимальное в пустынях и полупустынях – 6,2 и 8,9 кг/м², соответственно [366]. В зависимости от типа почвы в них изменяется и соотношение гуминовых и фульвовых кислот (ГК:ФК): в черноземах и каштановых почвах оно составляет больше 1,0, а в подзолистых, буроземах, красноземах и сероземах, наоборот – меньше 1,0 [168]. Выявлены закономерности уменьшения содержания ГВ в вертикальном профиле в зависимости от типов почв [61; 366]. Такое разнообразие зависит от количества поступающего в почву растительного материала, из которого в дальнейшем образуются ГВ. Например, в тундровых и тропических лесах содержание почвенного органического углерода в верхнем органическом слое составляет 9,3 и 18,6, а в нижнем минеральном – 0,8 и 3,9 кг/м² соответственно [366].

Важнейшей системой транспорта и захоронения органического углерода после почвенного покрова являются болота [23; 238]. Они возникают из-за заболачивания территории или зарастания водоемов, в результате чего в большинстве случаев образуются торфяные залежи, составляющие от 0,4 до 0,5 трлн т С [463] или 15-30 % запасов почвенного углерода [368; 407]. Площадь торфяных болот Земли оценивается от 4,0 до 6,4 млн км², что составляет 3-5 % суши [238; 407; 586]. В холодных климатических регионах, в северном полушарии, в частности в России, США и Канаде расположены 80 % всех болот. Они также располагаются в тропическом и субтропическом климате, а именно в юго-восточной Азии и Южной Америке. Площадь болот на территории России составляет 1,4 млн км², то есть 8 % от территории ее суши.

Содержание растворенного органического углерода в болотных водах по данным С. Blodau [238] варьирует от 20 до 145 мгС/л. Площадь болотных экосистем Западной Сибири составляет 42 % от общей площади болот России, при этом в торфяниках этих болот аккумулировано 36 % от общего запаса почвенного углерода России. При сравнении низинных (питание за счет грунтовых вод) и верховых (питание за счет атмосферных осадков) болот этого региона оказалось, что воды верховых болот характеризуются большим содержанием растворенного С_{орг} (68 мгС/л), чем воды низинных (42 мгС/л), при этом оно увеличивается с глубиной, достигая 120 мгС/л на глубине 1 м [23]. От 60 до 85 % ОВ верховых болот представлено преимущественно гуминовыми и фульвовыми кислотами [187; 386] с явным доминированием последних. Так содержание фульвовых кислот в низинных болотах Западной Сибири составляет от 33,8 до 137,9 мгС/л, а гуминовых – от 1,2 до 19,8 мгС/л [53]. Ежегодно из болот, расположенных в умеренных и северных широтах в реки поступает от 1 до 50 г/м² растворенного органического углерода [238; 368; 407], при этом концентрация С_{орг} в стоке с болот может достигать колоссальных значений порядка 300 мгС/л [185; 420]. Основная часть этих поступлений происходит в довольно короткий период, например, во время проливного дождя или таяния снега.

Таким образом, закономерности поступления ОВ в природные водные объекты непосредственно связаны с характерными свойствами водосборной территории. Поэтому основными факторами обуславливающими содержание и распределение аллохтонного ОВ в природной воде являются: концентрация почвенного углерода [206], соотношение $C_{орг}:N_{орг}$ в почве [205], присутствие торфяников [206; 275] и доля заболоченных территорий [269; 284], а также площадь, уклон [203] и гидрология [241] водосборной территории.

Аллохтонное ОВ имеет большое значение для поддержания стабильного функционирования водных экосистем: оно оказывает воздействие на комплексообразование, растворимость, подвижность металлов и уменьшение их токсичности [78; 305; 308; 327; 447], обеспечивает водные организмы энергией и важными химическими элементами, что в итоге сказывается на первичной продукции [269]. Кроме того, поступающее с водосборной территории ОВ смягчает воздействие ультрафиолетового облучения [224; 354] и тем самым обеспечивает защиту водной биоты, улучшает биоаккумуляцию ОВ [269; 408]. И наконец, растворенное аллохтонное ОВ оказывает влияние на тепловой баланс и стратификацию в озерах, что является важной постоянной для водных организмов [512].

1.1.3. Содержание органического вещества в различных природных водах

Обычно оценку общего содержания ОВ в воде ведут по содержанию общего или растворенного органического углерода. Содержание $C_{орг}$ в различных природных водах может значительно варьировать (таблица 1.1).

Концентрация растворенного $C_{орг}$ в грунтовых водах изменяется значительно от следовых количеств до сотен и тысяч мгС/л в газоносных и нефтеносных областях [190]. Проведенное исследование содержания растворенного органического углерода в подземных водах четырех европейских стран (Дания, Франция, Польша, Великобритания) в 250 пробах воды показало, что концентрация $C_{орг}$ изменяется в широких пределах от 0,2 до 58,9 мгС/л (медианное значение 2,2 мгС/л). Наименьшее содержание растворенного $C_{орг}$ отмечено в подземных водах Франции – 1,3-3,2 мгС/л, а наибольшее в Дании – 1,7-58,9 [319]. Но несмотря на встречающиеся высокие концентрации $C_{орг}$, в целом содержание ОВ в подземных водах довольно низкое (таблица 1.1) и изменяется в среднем от менее 1 до 5 мгС/л [280; 323].

В океанических водах ОВ представлено большей частью автохтонной составляющей, в то время как ГВ значительно меньше – 0,7-2,4 % от растворенного ОВ [499]. В поверхностных водах суши, наоборот, существенный вклад в общий пул ОВ вносят именно ГВ, на них приходится, как правило, большая часть (50-80 %) от растворенного ОВ [547; 429]. К важнейшим резервуарам ОВ поверхностных вод относятся реки, озера и водохранилища.

Таблица 1.1 – Содержание растворенного и взвешенного органического углерода в различных природных объектах

Объект	Содержание растворенного $C_{орг}$, мг/л	Содержание взвешенного $C_{орг}$, мг/л	Источник
1	2	3	4
Океаны и моря			
Океаны общее содержание	0,73	0,073	[143]
Азовское море	7,9	1,7	[2]
Черное море	2,0-12,0	0,1-1,7	[4]
Охотское море	1,5-6,0	0,0-0,8	
Баренцево море	1,2-5,4	0,0-0,2	
Каспийское море	5,0-20,0	0,1-1,2	
Норвежские фьорды	1,3	0,22	[312]
Арктический район (РФ)	0,6-5,2	0,0-0,2	[197]
Индийский океан	1,7-3,7 (2,3)	0,03	[144]
Антарктический район	1,2-1,8	0,02-0,08	
Южно-Китайское море (зал. Нячанг)	1,0-3,6 (1,8)	0,07-2,2 (0,2)	[116]
Реки			
Общее содержание	5,8	9,0	[143]
1500 рек северного региона США	25,0 10,8	- -	[412]
Рио-Негро (Бразилия)	-	3,6-12,0	[288]
Шилд (Европа)	-	1,0-12,0	[273]
Нижняя Тунгуска (РФ)	13,8	-	[488]
Подкаменная Тунгуска (РФ)	3,9	-	
Гудзон (США)	-	2,9	[272]
Миссисипи (США)	-	3,4	[245]
Миссури (США)	-	0,6	
Огайо (США)	38,0	-	
Сванни (США)	5,0	5,0	[352]
Амазонка (Бразилия)	5,5	3,0	[548]
Рейн (Европа)	8,8	1,2	
Юкон (США)	9,0	1,0	
Конго (Африка)	5,0	7,0	
Полочик (Гватемала)	1,5	0,1	
Чар (США)	8,5	0,3	
Енисей (РФ)	6,6	1,1	[143]
Лена (РФ)	7,7	0,9	
Обь (РФ)	12,3	-	
Хуанхэ (Китай)	3,7	-	
Ганг (Индия)	6,1	1,3	
Парана (Юж. Америка)	5,8	3,5	
Нил (Африка)	16,4	-	[356]
Темза (Великобритания)	4,6	1,6	[195]
Эльба (Европа)	6,7	2,9	
Садо (Португалия)	1,4	0,2	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Реки			
Колумбия (США)	2,9	0,8	
Сасквеханна (США)	28,7	1,1	
Сатилла (США)	5,7	0,8	[347]
Паркер (США)	7,4	-	
Вакйот (США)	1,1	0,2	
Нестериха (РФ)	4,3	0,1	
Ина (РФ)	6,5	6,8	[595]
Селенга (РФ)	8,4-16,9	-	
Нил (Африка)	16,4	-	[356]
Аура (Финляндия)	2,9	2,6	[478]
Тур (Швейцария)	2,6	1,3	
Аар (Швейцария)	2,2	1,1	[500]
Рейн (Швейцария)	2,7-8,1 (5,1)	-	
Конго (Африка)	1,6-9,5 (5,1)	-	
Огове (Африка)	2,1-3,4 (2,5)	-	[398]
Замбези (Африка)	1,7-3,4 (2,4)	-	
Нигер (Африка)	4,4-8,2	0,2-1,5	
Амур (РФ)	7,6-11,4	0,3-2,8	
Зея (РФ)	7,6-28,2 (13,7)	0,1-1,0	[406]
Шилка (РФ)	4,1	0,5	
Кай (Вьетнам)	2,1-2,6	0,5-1,9	[79]
Тарт (Тайланд)	0,4-5,3	-	[375]
Водохранилища			
Общее содержание	4,8	1,4	[143]
Иркутское (РФ)	1,2	0,4	
Братское (РФ)	2,5	0,4	
Усть-Илимское (РФ)	7,1	0,3	[177]
Богучанское (РФ)	6,3	1,5	
Кентукки (США)	-	0,6	
Огайо (США)	-	2,4	[245]
Морс (США)	3,9-5,2 (4,4)	0,6-3,3 (1,3)	
Гайст (США)	3,7-4,9 (4,2)	0,7-5,4 (2,1)	[529]
Игл Крик (США)	4,2-5,1 (4,6)	1,2-4,3 (1,8)	
Маария (Финляндия)	15,2	-	[478]
10 водохранилищ США	1,8-5,3 (3,5)	-	[286]
Балбина (Бразилия)	3,4-6,2 (4,0)	-	
Тукуруи (Бразилия)	3,3-5,8 (4,7)	-	
Трес-Мариас (Бразилия)	2,0-6,4 (3,6)	-	[277]
Фунил (Бразилия)	3,6-8,9 (5,3)	-	
6 водохранилищ Австралии	1,7-10,8	-	[340]
Рыбинское (РФ)	9,7-14,3	0,4-2,7	[175]
Озера			
Нарочь (Белоруссия)	4,9	0,5	[460]
Браш (США)	24,9	-	[583]
39 озер США	9,2±6,5	-	[580]

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Озера			
Пресные	5,7	0,6	[143]
Соленые	21,0	9,0	
7500 озер Европы и Северной Америки	7,6±0,2	-	[524]
Большое Соленое (США)	40,0	-	[400]
Пипит (Канада)	0,7	-	[567]
38 озер Швеции	10,1±5,1	-	[232]
Баторино (Белоруссия)	-	2,2±0,8	[18]
Б. Швакшты (Белоруссия)	-	7,2±2,2	
109 озер Норвегии	-	1,0	[339]
Дарлинг (США)	6,5	4,0	[461]
Бива (Япония)	1,3	-	[306]
Клинтсон (Швеция)	3,9	-	[231]
Фиолен (Швеция)	7,0	-	
Стракен (Швеция)	9,7	-	
Скаршультсон (Швеция)	11,2	-	
Линдшультгол (Швеция)	19,4	-	
Джайлес (США)	1,1	-	[445]
Лакавак (США)	4,8	-	
Вэйневуд (США)	5,3	-	
Палосярви (Финляндия)	4,9	-	[354]
Конневеси (Финляндия)	6,4	-	
Туомиоярви (Финляндия)	7,6	0,2	
Вувасярви (Финляндия)	8,5	0,3	
Копру (Финляндия)	13,9	0,7	
30 озер США	10,9±5,2	-	
20 озер Томской области	12,8±8,2	-	[11]
Курильское (РФ)	2,8	0,2	[73]
Паланское (РФ)	4,9	-	
Касимигаура (Япония)	4,1	-	[357]
Соленые озера региона Альберта (США)	32-330	-	[271]
Байкал (РФ)	1,2	0,2	[595]
Киву (Африка)	1,9	-	[444]
Альберта (Африка)	4,4	-	
Эдвард (Африка)	4,8	-	
Виктория (Африка)	1,8	-	
59 озер (Канада)	0,7-28,2 (6,9)	-	[348]
Троут (США)	21,0	-	[333]
Кристал (США)	9,3	-	
Спаркинг (США)	3,3	-	
560 озер Швеции	2,4-32,4 (13,2±6,1)	-	[391]
Накуру (Кения)	160-980	-	[365]
Богория (Кения)	40-58	-	
27 соленых озер (США)	13,4-328,6	-	[459]

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Озера			
9 озер (Канада)	5,9-18,2 (12,0)	-	[542]
Кариока (Бразилия)	1,7-23,5 (6,7)	-	[243]
Дом Хелвесии (Бразилия)	1,5-15,3 (5,7)	-	
Тайху (Китай)	2,9-6,3	0,5-30,9	[593]
Подземные воды			
Дания (12 проб)	1,2-58,9	-	[319]
Великобритания (113 проб)	0,2-18,6	-	
Франция (3 пробы)	1,3-3,2	-	
Польша (118 проб)	0,3-3,9	-	
Святой Питер (США)	0,2	-	[547]
Мэдисон (США)	0,3	-	
Бискайин (США)	13,0	-	
Великобритания (12 проб)	1,1-11,0	-	[550]
Ниигата (Япония)	19,3-40,5	-	[544]
Хоронобе (Япония)	12,5-20,7	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

На содержание автохтонного и аллохтонного ОВ в реках влияет ее длина, климат, от которого зависит вегетационный период, залесенность, заболоченность [269; 284], площадь и уклон водосбора [207], а также сезонность [548]. Установлена тесная связь ($R^2=0,79$) между содержанием растворенного $C_{орг}$ в 17 разнотипных реках США и процентом заболоченности их водосборных территорий [330]. Содержание растворенного ОВ также зависит от климатической зоны, в которой расположена река [270]. Так, в арктических и горных реках содержание растворенного ОВ составляет 1-5 мгС/л (в среднем 2 мгС/л), таежных реках – 8-25 (в среднем 10), реках прохладного климата – 2-8 (в среднем 3), а теплого – 3-15 мгС/л (в среднем 7 мгС/л). Реки, находящиеся в аридной зоне, характеризуются меньшим содержанием растворенного ОВ 2-10 мгС/л (в среднем 3 мгС/л), чем реки влажных тропических регионов – 2-15 мгС/л (в среднем 6 мгС/л) [548]. Однако наибольшее содержание растворенного ОВ отмечено в реках с болотным питанием, в них концентрация $C_{орг}$ может превышать 100 мгС/л [78; 408].

В целом на общее содержание ОВ в реках оказывают влияние как синтез автохтонного, так и поступление аллохтонного ОВ с водосбора. Например, арктические и аридные климатические зоны, а также зоны высотной поясности характеризуются низким содержанием растворенного ОВ, что связано с их малой продуктивностью. Несмотря на то, что продуктивность экваториальном и субэкваториальном климатах гораздо выше, быстрое окисление ОВ ведет, как следствие, к более низкой концентрации ОВ. Напротив, климатическая зона тайги отличается высокой продуктивностью и малой скоростью разложения ОВ, что отражается в высоких концентрациях ОВ [548]. Установлено, что реки северной гумидной зоны отличаются довольно высокими концентрациями ОВ, что в первую очередь связано с активным поступлением ГВ с водосборной территории.

Реки играют важную роль в углеродном цикле планеты, перенося ОВ в озера, водохранилища, моря и, в конечном счете, океан [347; 539]. С речным стоком ежегодно с поверхности земли выносятся 1,9 млрд т углерода из них 0,2 млрд т остаются в донных отложениях вод суши, и как минимум 0,8 млрд т возвращается в атмосферу в виде CO_2 [263]. В мировой океан поступает от 0,5 до 0,9 млрд т/год общего $\text{C}_{\text{орг}}$, из которых 0,3 млрд т/год приходится на растворенный, а 0,2 млрд т/год – на взвешенный органический углерод [3; 530]. Наибольший вклад вносят три крупнейшие тропические реки – Амазонка, Конго и Ориноко [267]. С реками России выносятся 55-65 млн т ОВ в год, из них большая часть поступает в Северный Ледовитый океан (62-75 %), меньше в Тихий и Атлантический – 17-22 и 6-10 % соответственно [169]. В общем пуле ОВ, выносимого реками, до 50 % приходится на взвешенные вещества [433]. Так, река Конго переносит в Атлантический океан 14,4 млн т $\text{C}_{\text{орг}}$ ежегодно, из них 12,4 млн т $\text{C}/\text{год}$ – растворенное ОВ, а 2 млн т $\text{C}/\text{год}$ – взвешенное ОВ [267; 530]. Исследование 80 тропических рек показало, что содержание растворенного органического углерода в них составляет 1,4 млн т, а взвешенного – 1,3 млн т, при этом разница в содержании ОВ в этих реках связана в основном с типом почв. [351]. В речных водах содержание растворенного органического углерода может варьировать в широких пределах от менее 1 до более 40 $\text{мгС}/\text{л}$ [224]. В целом в реках концентрация взвешенного ОВ больше, чем в других природных водных объектах (таблица 1.1).

В мире насчитывается более 300 миллионов озер, которые покрывают 4,6 млн км^2 (меньше 3 %) земной поверхности [281], каждое из которых по своей природе уникально, в том числе это касается содержания и состава ОВ [333; 556]. Баланс ОВ в озерах определяется разницей прихода (биопродукция, речной и подземный стоки, атмосферные сухие и влажные поступления) и расхода (разложение ОВ в толще воды и в донных осадках, вынос на сушу с аэрозолями, газами, с речным стоком) [143; 345]. Озера, в которые с водосборной территории довольно интенсивно поступают устойчивые к дальнейшему разложению соединения гумусовой природы [224], характеризуются доминированием аллохтонного ОВ. Это согласуется с прогностическими моделями, которые устанавливают связь между озерным ОВ и ОВ водосбора, включая заболоченные участки [315; 591].

Содержание ОВ в озерах может изменяться в широких пределах (таблица 1.1), так концентрация растворенного $\text{C}_{\text{орг}}$ в 7514 озерах Европы и Северной Америки варьирует значительно от 0,1 до 332 $\text{мгС}/\text{л}$ и в среднем составляет $7,6 \pm 0,2$ $\text{мгС}/\text{л}$ [524]. В целом, необходимо отметить, что содержание растворенного органического углерода в озерах примерно в 4 раза выше, чем в океане, при этом растворенная форма $\text{C}_{\text{орг}}$ преобладает над взвешенной в воде большинства озер [143]. Исключение составляют небольшие озера, характеризующиеся высокой первичной продукцией [460].

Увеличение содержания ОВ и, в первую очередь, его автохтонной составляющей, наблюдается с ростом продуктивности, которая тесно связана с трофическим статусом озер [332; 528]. Наименьшие концентрации ОВ обычно отмечаются в олиготрофных озерах, средние в мезотрофных, а максимальные – в эвтрофных, в основном за счет автохтонной составляющей.

Дистрофные же озера, в которых за счет химического состава воды продукционные процессы существенно осложнены низким значением pH (от 3 до 6), имеют максимальные содержания ОВ, но уже за счет преобладания ГВ: содержание ОВ в таких озерах варьирует от 20 до 50 мгС/л [271; 548] и превышает содержание в эвтрофных озерах. Так, в олиготрофных Висконсинских озерах (США) содержание растворенного $C_{орг}$ составляет 1,4-3,9 мгС/л, мезотрофных – 3,6-5,3, эвтрофных – 2,8-10,5, а в дистрофных – 8,8-21,8 мгС/л [332]. Кроме продуктивности на содержание ОВ в озерах влияют и гидрологические условия, например, в озерах с болотным питанием отмечаются высокие концентрации ОВ (более 20 мгС/л), в то время как горные озера характеризуются малыми значениями растворенного $C_{орг}$, по данным Р. J. Curtis [270] – 0,05-3,0 мгС/л. Так, в 1000 горных озерах Норвегии содержание общего $C_{орг}$ составляло в среднем 1,87 мгС/л, а в 3000 заболоченных лесных озерах Финляндии в среднем составляло 7,64 мгС /л [338].

Различается и содержание ОВ в озерах различных климатических зон. Так, проведенные исследования на 2800 малых озерах Европейской территории России показали изменение содержания общего $C_{орг}$ от зоны тундры (в среднем $4,22 \pm 1,00$ мгС/л) к степям (в среднем $30,8 \pm 20,7$) [442]. А в аридных зонах Китая концентрация растворенного $C_{орг}$ в соленых озерах была почти в 4 раза выше, чем пресных [528].

В целом, отмечается, что концентрация растворенного органического углерода в соленых озерах возрастает от примерно от 20 мгС/л в субгумидных озерах до 330 мгС/л в полуаридных вследствие большого испарения воды в последних. Кроме того, в этих озерах при высоких значениях pH происходит повышение растворимости фульвовых и гуминовых кислот, что также отражается на повышении концентрации ОВ [271]. Так, в Большом Соленом озере (США) наименьшая соленость достигает 137 ‰, что в 3-5 раз выше, чем в океане, а концентрация растворенного $C_{орг}$ составляет 40 мгС/л, что в несколько раз больше, чем в пресных озерах и, тем более морских водах [400]. Исследование 27 соленых озер США показало, что содержание растворенного $C_{орг}$ варьирует в очень широких пределах от 13,4 до 328,6 мгС/л, в среднем 28,4 мгС/л, при этом авторы отмечают, что еще в трех озерах концентрация растворенного $C_{орг}$ была выше 500 мгС/л [459]. Экстремально высокими концентрациями органического углерода выделяется соленое озеро Накуру (Кения), в нем максимально отмеченная концентрация $C_{орг}$ достигает 980 мгС/л, а в среднем составляет 270 [365]. Пул органического углерода, содержащийся в соленых озерах, составляет $2,0 \cdot 10^8$ т, а в пресных – $5,7 \cdot 10^8$ т [143].

Водоохранилища – это искусственные водоемы, образованные для накопления и последующего использования воды и регулирования стока. В мире насчитывается более 60 тыс. водохранилищ их объем превышает 6,6 тыс. км³, а площадь водного зеркала составляет более 400 тыс. км². Наряду с другими природными водными объектами водохранилища участвуют в мировом круговороте углерода. Природа ОВ (растворенного и взвешенного) водохранилищ практически не отличается от таковой в естественных озерах (таблица 1.1). Например, содержание $C_{орг}$ в

водохранилищах, расположенных на Европейской территории России изменяется в пределах от 4,8 до 10,8 мгС/л. Наименьшие значения отмечены для Куйбышевского водохранилища, средние – для Саратовского и Волгоградского, а наибольшие зафиксированы в Горьковском водохранилище [12].

Взвешенное вещество является неотъемлемой компонентой всех водных экосистем: оно включено в круговорот органических и неорганических соединений и выполняет в водоеме различные функции [18]. В его состав, помимо неорганической части, входит и ОВ (живое и мертвое (детрит)). Содержание взвешенного органического углерода в различных водных объектах изменяется в широких пределах от минимально в морях и океанах до максимального в некоторых реках (таблица 1.1). В реках его концентрация как правило выше, чем в озерах, и варьирует в зависимости от гидрологических и климатических условий, трофического статуса и биологической продуктивности. Наибольшие концентрации взвешенного ОВ в речных водах отмечаются во время паводков и снеготаяния, за счет его активного выноса с водосборной территории. Содержание взвешенного ОВ для рек всего мира изменяется от 1 до 30 мгС/л (медианное значение 2,5 мгС/л) [548]. Содержание взвешенного ОВ в озерах связано в первую очередь с продуктивностью водоема в вегетационный период [332], особенно в эвтрофных водных объектах при «цветении» воды за счет резкого увеличения планктоногенного ОВ. Так, на примере некоторых белорусских озер было установлено, что концентрация взвешенного органического углерода увеличивается с ростом уровня трофии: в олиготрофном оз. Нарочь содержание взвешенного $C_{орг}$ составляло $0,44 \pm 0,12$ мгС/л, в мезотрофном оз. Мястро – $0,87 \pm 0,33$, а в эвтрофном оз. Швакшты – $7,24 \pm 2,15$ мгС/л [18]. Такая же зависимость была установлена входе исследований на ряде разнотипных Висконсинских озер [332]. В эвтрофных водоемах во время цветения воды содержание взвешенного ОВ может быть больше растворенного [593]. Так в Хорватском оз. Рогожника содержание растворенного и взвешенного $C_{орг}$ в весенний период составляло 0,95 и 0,23 мгС/л, а летом, при цветении воды, – 1,4 и 1,5 мгС/л соответственно [471].

1.1.4. Процессы преобразования органического вещества в воде

Поверхностные воды суши представляют собой открытую систему, в которой ОВ не остается в неизменном виде: оно трансформируется, вновь образуется, поступает извне, подвергается бактериальной деструкции [232], фотохимическому окислению [163], флокуляции [271; 272], седиментации [524] и т. д., в результате различных внутриводоемных процессов [421]. В итоге множественных преобразований изменяются состав и свойства ОВ. Трансформация объединяет такие процессы, как окисление части ОВ до CO_2 и H_2O , седиментация и захоронение веществ в донных отложениях, а также переход веществ из растворенного состояния в коллоидно-дисперсное и последующую их коагуляцию [94]. Проведенные исследования скорости трансформации ОВ на ряде водных объектов Карелии показало, что наименьшие значения установлены для больших

стратифицированных озер: Онежского, Ладожского и Сегозеро (с периодом водообмена, τ в 10-16 лет) и бóльшие – для малых не стратифицированных озер с периодом водообмена от 0,4 до 3,1 года [94]. Это связано с более низкими среднегодовыми температурами больших озер, по сравнению с малыми, а также разным качественным составом лабильного ОВ водоемов [96].

Органическое вещество подвергается бактериальной деструкции, причем скорость разложения зависит от химического состава и строения ОВ. Гетеротрофные бактерии считаются основными потребителями растворенного ОВ в океане [6; 278; 486]. Взаимодействия между растворенным ОВ и бактериями играет важную роль в водном углеродном цикле [16]. Доступность ОВ для гетеротрофных бактерий зависит от химического состава и размера молекул, наличия биогенных элементов, и других факторов окружающей среды, в том числе и от температуры [212]. Молекулярный вес или размер – это важный фактор оказывающий влияние на бактериальную деструкцию ОВ.

Считается, что простые соединения разлагаются гораздо быстрее, чем сложные, однако на данный момент уже собрано достаточное количество свидетельств того, что и некоторые высокомолекулярные соединения способны утилизироваться бактериями довольно быстро [217; 434; 554]. Было установлено, что бактерии имеют специальные ферменты, позволяющие расщеплять высокомолекулярные соединения, такие как ГВ, до низкомолекулярных и затем потреблять их [233]. Проведенные исследования бактериальной деструкции некоторых высокомолекулярных (больше 1 кДа) и низкомолекулярных ОВ (меньше 1 кДа) в пресных и морских водах на основании потребления растворенного кислорода, численности бактерий и их продукции показали, что высокомолекулярные ОВ являются более реакционноспособными, чем низкомолекулярные. Процент их разложения был на порядок выше и составил 0,7-22,5 % в день от исходного содержания [212]. Однако опыт с высокомолекулярными фульвовыми кислотами и низкомолекулярной глюкозой подтвердил, что ГВ являются устойчивыми к разложению соединениями. Эксперимент по деструкции проводился в течение 136 дней, и глюкоза практически полностью разложилась уже на десятый день, в то время как содержание фульвовых кислот к концу опыта уменьшилось только на 15 % [490], это же подтверждают и другие исследования [231]. Что касается бактериальной деструкции низкомолекулярных соединений, то проведенные исследования показывают, что различные соединения используются бактериями неравнозначно. Так, более интенсивный бактериальный рост наблюдается в присутствии аминокислот, в то время как углеводы и органические кислоты разлагаются в меньшей степени [278].

Изучение бактериальной деструкции ОВ природных вод в аэробных и анаэробных условиях показало, что в зависимости от способности к разложению в определенных условиях ОВ делится на три группы [226]. Первая группа самая обширная, которая включает соединения, подверженные разложению только в аэробных условиях (68-78 % от всего ОВ), а вторая группа объединяет ОВ, гораздо быстрее разлагающиеся в анаэробных условиях, чем в аэробных (16-18

%). В последнюю группу входят ОВ, одинаково разлагающиеся по скорости, как в кислородных, так и в бескислородных условиях (6-14 %).

Фотохимические процессы играют важную роль в цикле растворенного ОВ в природных водных объектах и тем самым влияют на структуру и функционирование экосистем [321]. Растворенное ОВ под воздействием солнечной радиации окисляется до СО и СО₂, а также трансформируется с образованием низкомолекулярных органических соединений, таких как альдегиды и карбоновые кислоты [232; 388]. В результате фотоминерализации и фототрансформации происходит деструкция и структурное изменение растворенного ОВ, что в свою очередь оказывает влияние на биологическое разложение ОВ. Так солнечная радиация, в частности в ультрафиолетовой области, способствует трансформации структуры, молекулярного веса и оптических свойств ГВ [163; 232; 429], делая эти соединения более доступными для бактериальной деструкции [222]. Источник происхождения и химический состав растворенного ОВ – это важные факторы для фото- и биохимической способности к окислению [232; 378]. I. Obernosterer и R. Benner [455] провели исследование воздействия фото- и биоминерализации на автохтонное (планктоногенное ОВ), аллохтонное (вода из высокогумусного водоема) ОВ и их смесь (озерная вода) было установлено, что они неравнозначно влияют на органические соединения различной природы. В ходе этих экспериментов было установлено, что в результате фотоминерализации аллохтонное ОВ и ОВ из озера разложились на 46 и 7 % соответственно, в то время как автохтонное ОВ осталось неизменным. Совсем иной результат наблюдается в результате биоминерализации, аллохтонное ОВ и его смесь с автохтонным разложились на 27 % каждое, а автохтонное – на 74 % [455].

Что касается взвешенного ОВ, то наличие в его составе быстро разлагаемых углеводов и белков способствует его быстрому разложению водными микроорганизмами. Установлено, что 88-99 % взвешенного ОВ, образованного в фотическом слое озера, разлагается непосредственно в толще воды [520]. Кроме того, установлено, что в соленых озерах и водоемах с жесткой водой седиментация и флокуляция взвешенного ОВ протекает быстрее [556].

1.2. Качественный состав автохтонного и аллохтонного органического вещества

Как уже указывалось выше, автохтонное и аллохтонное ОВ природных вод являются группами ОВ, различающихся по своему происхождению, в свою очередь включающих широкий круг химических веществ, отличающихся составом, свойствами, размером молекул и концентрацией. И если к природному аллохтонному ОВ относятся преимущественно только вещества гумусовой природы, то состав автохтонного ОВ является весьма разнообразным. Это связано в первую очередь с жизнедеятельностью водных организмов, которые непосредственно участвуют в образовании и трансформации ОВ. Изменения концентрации отдельных классов ОВ, как правило, заметны при

исследовании сезонной динамики автохтонного ОВ водных объектов, поскольку в различные сезоны преобладают разные биологические процессы, сопровождающиеся участием определенных классов химических соединений [162]. Поэтому исследование содержания отдельных компонентов ОВ дает представление о биохимических процессах, происходящих в водоеме.

1.2.1. Качественный состав автохтонного органического вещества

Соединениями, относящимися к автохтонному ОВ, являются углеводы, белки, липиды, нуклеиновые кислоты, карбонильные соединения, летучие органические кислоты, витамины, простые и сложные спирты, сложные эфиры, ферменты, и тысячи других соединений [3]. Однако, несмотря на столь широкое представительство, все же к наиболее широко распространенным и часто встречающимся классам веществ в составе автохтонного ОВ относятся углеводы, белки и липиды.

Углеводы представляют собой полиоксиальдегиды или полиоксикетоны и подразделяются на моно-, олиго- и полисахариды. Все углеводы входят в состав растений и животных и выполняют важнейшие функции: структурную, запасующую [229] и защитную [103]. Например, целлюлоза высших наземных растений, хитин грибов служат защитным материалом клеточной стенки [62], а крахмал и гликоген являются запасующими веществами. На долю углеводов в составе планктона может приходиться 20-40 % на сухой вес, бактерий – 17 % [465], а сосудистых растений – около 75 % [563]. Углеводы являются основными продуктами первичного продуцирования и в дальнейшем могут преобразовываться в другие соединения [449].

Белки – это высокомолекулярные соединения, состоящие из полипептидных цепочек, образованных аминокислотными остатками и соединенными между собой пептидными связями. Белки обладают высоким уровнем организации, входят в состав всех растений и животных и выполняют структурную функцию. Так, белок кератин составляет основу волос, кожи, ногтей и перьев, коллаген – сухожилий, миозин – мускул, а фиброин входит в состав шелка. Кроме того, многие белки осуществляют регуляторную функцию и входят в состав многих гормонов, например, инсулина, тироглобулина, адренкортикотропного гормона [103].

Липиды представляют собой обширную и достаточно разнородную по химическому составу и функциям группу органических веществ, которые входят в состав живых клеток. В общем они рассматриваются как производные жирных кислот. Липиды подразделяются на простые (двухкомпонентные), если в результате их гидролиза образуются два компонента, и сложные (многокомпонентные), когда образуются несколько различных веществ. К простым липидам относятся воски, жиры и масла, а также церамиды, к сложным – фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды. Липиды служат дополнительными источниками энергии, являются запасующими веществами, выполняют структурную и защитную функции, а также входят в состав нервной ткани и обеспечивают

проводимость нервных импульсов. На долю липидов в составе планктона приходится около 10 % на сухой вес [379]. Липиды наряду с углеводами вносят существенный вклад в общий состав растворенного ОВ [3].

Основными источниками происхождения растворенного автохтонного ОВ в природных водах являются фитопланктон и зоопланктон, на долю которых приходится от менее 10 % до более 70 % всей первичной продукции, в зависимости от трофического статуса водоема и физиологического состояния фитопланктона [541]. Основными биополимерами в фитопланктоне, как и во всех живых клетках, являются протеины, полисахариды и липиды (таблица 1.2), хотя, по сути, часть общей клеточной биомассы (10-35 %) состоит из различных мономерных соединений с низкой молекулярной массой (меньше 600 Da) [207]. По многочисленным литературным данным было установлено, что среднее содержание углеводов, липидов и белков природных популяциях фитопланктона составляет 40 ± 7 , 26 ± 14 и 15 ± 8 % клеточной биомассы соответственно [498].

Таблица 1.2 – Содержание углеводов, белков и липидов в составе водных организмов % от массы

Объект	Углеводы	Белки	Липиды	Источник
1	2	3	4	5
Озерный планктон	59	37	4	[167]
Хлорелла	12-16	18-26	-	
Диатомовые	16	8	-	[12]
Синезеленые	40-47	35-43	7-9	
Диатомовые	21,7	36,1	13,0	[498]
Автотрофы	28,7	44,5	4,4	
Гетеротрофы	34,4	32,9	6,1	
Детрит	17,5	30,4	20,3	
Озерный планктон	$31,0 \pm 8,8$	$17,8 \pm 6,1$	$19,2 \pm 5,3$	[473]
Микроводоросли: <i>P. lutheri</i>	15,6	43,0	28,6	[291]
<i>I. galbana</i>	37,9	25,0	25,9	
<i>H. akashiwo</i>	5,6	8,7	14,1	
<i>T. seucica</i>	37,4	14,6	17,0	
<i>Rhodomonas sp.</i>	29,0	44,6	33,1	
<i>P. tricorutum</i>	5,6	13,4	38,8	
<i>C. cakitrans</i>	11,3	11,5	10,4	
Микроводоросли (<i>I. Galbana</i>)	38,3	27,8	33,8	[208]
Микроводоросли (<i>R. philippinarum</i>)	$16,2 \pm 3,2$	$72,9 \pm 3,0$	$10,8 \pm 0,9$	[292]
Зеленые водоросли	-	6,8-34,4	11,8-45,6	[484]
Сине-зеленые	-	18,3-50,1	9,1-23,4	
Диатомовые	-	27-45	20-30	[314]
Цианобактерии	16-38	37-52	8-13	
<i>Emiliania huxleyi</i>	13-21	25-32	45-56	
<i>Isochrysis galbana</i>	8-10	38-45	22-33	
<i>Anabaena cylindrical</i>	-	-	2-12	[164]
<i>Stratonostoc linckia</i>	-	-	3,3-7,6	
Морской фитопланктон	24,4	45,1	16,5	[211]

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Органические соединения, продуцируемые морским фитопланктоном, в основном представлены углеводами, липидами, белками, фосфорсодержащим ОВ (главным образом нуклеиновыми кислотами), а также пигментами (таблица 1.3). Элементный состав этих групп веществ представлен углеродом, кислородом, водородом, а также азотом и фосфором. Однако соотношение указанных химических элементов и биохимического состава в целом может меняться в зависимости от интенсивности образования первичной продукции и преобразования ОВ вторичными продуцентами [3]. Так, наибольшее соотношение О:С характерно для углеводов, а наименьше для липидов, что вызвано тем, что в последних содержится большое число CH_2 связей [214].

Таблица 1.3 – Химический состав основных органических соединений в составе морского фитопланктона

Состав	Химическая формула	%, на сухой вес	Н:С	О:С	Источник
Средний состав	$\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$	-	-	-	[494]
Белки	$\text{C}_{138}\text{H}_{217}\text{O}_{45}\text{N}_{39}\text{S}$	45,7	1,57	0,33	[301]
Углеводы	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	22,7	1,67	0,83	
Липиды	$\text{C}_{53}\text{H}_{89}\text{O}_6$	17,5	1,68	0,11	
Фосфорсодержащие ОВ	$\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{O}_{31}\text{N}_{12}\text{P}_5$	12,1	1,69	0,69	
Пигменты	$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$	2,0	1,13	0,11	
Средний состав	$\text{C}_{106}\text{H}_{171}\text{O}_{41}\text{N}_{16}\text{P}$	100,0	-	-	[214]
Белки	$\text{C}_{3,83}\text{H}_{6,05}\text{O}_{1,25}\text{N}$	45,4	1,58	0,33	
Углеводы	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	25,5	1,67	0,83	
Липиды	$\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{O}_5$	16,1	1,85	0,13	
Нуклеиновые кислоты	$\text{C}_{9,623}\text{H}_{12}\text{O}_{6,5}\text{N}_{3,75}\text{P}$	4,0	1,25	0,68	
Средний состав	$\text{C}_{106}\text{H}_{175}\text{O}_{42}\text{N}_{16}\text{P}$	-	-	-	[335]
Белки	-	65	-	-	
Углеводы	-	19	-	-	
Липиды	-	16	-	-	
Средний состав	$\text{C}_{106}\text{H}_{177}\text{O}_{37}\text{N}_{17}\text{S}_{0,4}$	100	-	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

В состав растворенных органических соединений, выделяемых клеткой водоросли, в основном входят углеводы, карбоновые кислоты, аминокислоты, витамины [355; 452], липиды [194] и летучие органические кислоты. В исследовании [452] подчеркивается, что на долю летучих ОВ приходится около 10 % всех ОВ, поступающих в воду. В своих исследованиях большого числа водорослевых культур J. A. Hellebast [337] установил, что для различных их видов характерны выделения определенных ОВ. Так, у *Olisthodiscus sp.*, *Chaetoceros Pelagius* и *Chlorococcum sp.* 9-38 % из всех поступающих в воду веществ составляет гликолевая кислота. Однако, несмотря на различия, основными продуктами выделения большинства культур являются различные аминокислоты и некоторые углеводы (глюкоза, арабиноза). Исследование растворенного ОВ мезотрофного озера

Констанс (Германия) показало, что среди свободных растворенных моносахаридов преобладают глюкоза, галактоза и манноза [246], также доминирование глюкозы было установлено в ряде других исследований [322; 326; 329]. Изучения экссудата двух видов зеленых водорослей подтвердило, что клеткой в первую очередь выделяются углеводы и белки, их содержание составило 59 ± 5 % и 32 ± 7 % (от всего растворенного ОВ) соответственно, в то время как количество липидов было незначительным [326]. А по данным Л. А. Сиренко и В. Н. Козицкой [164] на выделенные клетками водорослей липиды приходится 8-10 % от сухого вещества. Поступление в воду сложных эфиров происходит в результате интенсивного автолиза и лизиса клеток микрофитов, сопровождающих этот процесс, а концентрация сложных эфиров зависит от видового состава фитопланктона [162].

Автохтонное ОВ обычно рассматривается как лабильное, в тоже время, оно может быть представлено относительно устойчивыми к разложению соединениями, которые могут оставаться в воде довольно долгое время [224; 304]. Было установлено, что высокомолекулярные растворенные органические соединения более биореакционноактивные и менее подвержены генетическим видоизменениям, чем низкомолекулярные [212]. Лабильная биодоступная фракция состоит в основном из аминокислот и углеводов и на нее приходится менее 40 % общего растворенного ОВ. Растворенные углеводы составляют 5-86 % лабильного органического ОВ, а аминокислоты – 5-95 % [553; 575]. По данным В. Rosenstock and M. Simon [501] на долю аминокислот приходится 15 % от всей первичной продукции, при этом 46 % от всех аминокислот представляют собой свободные растворенные аминокислоты, а 54 % находятся в составе белков.

В ходе исследований [207; 541] и характеристики состава различных классов автохтонного ОВ, поступающих в воду, было установлено, что основными компонентами являются углеводы, их количество составляет 20-90 % от всех выделенных из клетки растворенных ОВ. В глубоководных водоемах (озерах, морях и океанах) с глубиной уменьшается содержание углеводов и белков, но увеличивается концентрация липидов [498]. Так, в океанах в поверхностном слое количество углеводов составляет 10-25 % [239; 464] от общего растворенного $C_{орг}$, а в глубоководной части 5-10 % [230]. На углеводы, белки и липиды приходится большая часть всего автохтонного ОВ и их содержание в природных водных объектах изменяется от следовых количеств до нескольких мг/л (таблица 1,4-1,6). Например, в поверхностных водах Украины в среднем содержится 4,7-16,4 % углеводов [75; 76] и 0,3-7,8 % белков от общего растворенного $C_{орг}$ [74]. Соотношение растворенных углеводов и липидов в морских и океанических водах составляет 5:1 [142], а в поверхностных водах соотношение свободных углеводов и липидов – 6:1 [49].

Таблица 1.4 – Содержание углеводов в разнотипных водных объектах

Объект	Содержание углеводов		Источник
	мг/л	% от $C_{орг}$	
вдхр. Рыбинское (РФ)	1,8-2,2	-	[14]
Пруд п. Борок (РФ)	1,9	-	
Оз. Верхнее Куйто (РФ)	0,4-8,1	8-44	[151]
Оз. Среднее Куйто (РФ)	Следы – 2,9		
Оз. Нижнее Куйто (РФ)	0,1-3,8		
Пруд Кадамовский (РФ)	0,6-1,3	-	[162]
Оз. Клинтсон (Швеция)	-	24,3±1,8	[553]
Оз. Скаршилтсон (Швеция)	-	4,6±0,8	
Река Уайт-Клей-Крик (США)	0,3-0,7	10,3-16,1	[568]
Арктический регион (РФ):			[197]
• Шельф	0,9-1,4	24-32	
• Материковый склон	1,1-1,3	40	
• Глубоководная часть	1,1-1,4	39-51	
Шацкие озера (Украина)	1,3-1,5	-	[77]
вдхр. Тернопольское (Украина)	1,7	-	
р. Десна (Украина)	1,8-2,0	-	
Оз. Люцимир (Украина)	0,7-3,5 (1,5)	2,2-17,3 (5,2)	[75]
Оз. Большое Черное (Украина)	0,7-3,2 (1,3)	2,7-13,2 (5,2)	
Р. Рось (Украина)	0,7-3,0 (1,8)	3,9-19,8 (9,1)	
Р. Южный Буг (Украина)	0,5-1,4 (0,9)	3,6-9,5 (5,8)	
Онежское озеро (РФ):			[46]
• Центральная часть	2,2	-	
• Кондопожская губа	1,8	-	
• Петрозаводская губа	2,3	-	
вдхр. Горьковское (РФ)	2,5-3,4	13-15	[12]
вдхр. Куйбышевское (РФ)	2,0-3,5	13-19	
вдхр. Саратовское (РФ)	0,5-1,8	3-11	
вдхр. Волгоградское (РФ)	0,6-3,0	5-13	
Циндаоский залив (Китай)	-	1-68 (10)	[592]
Адриатическое море	-	18,9-21,5	[472]
Залив Триесте	-	13,5±0,6	
Оз. Курильское (РФ)	0,77-2,64	-	[5]
Оз. Азабачье (РФ)	0,21-4,02	-	
Оз. Бриенц (Швейцария)	0,06-0,43	-	[253]
Оз. Тайху (Китай)	0,25-0,89	-	[593]
Р. Десна (Украина)	1,51-3,22	-	[114]
Оз. Центральное (Украина)	1,39-2,88	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Таблица 1.5 – Содержание белков и аминокислот в разнотипных водных объектах

Объект	Определяемый показатель		Источник
	мкг/л	% от $C_{орг}$	
Содержание белков			
Озеро Констанс (Европа)	-	15	[501]
Оз. Клинтсон (Швеция)	-	11,3±3,0	[553]
Оз. Скаршилтсон (Швеция)	-	3,4±1,7	
Оз. Верхнее Куйто (РФ)	46,5-130,5	-	[151]
Оз. Среднее Куйто (РФ)	40,0-134,0	-	
Оз. Нижнее Куйто (РФ)	52,5-233,0	-	
Арктический регион (РФ):			[197]
• Шельф	45-61	1,0-1,3	
• Материковый склон	24-41	1,0-1,3	
Глубоководная часть	27-59	1,2-1,7	
Онежское озеро (РФ):			[46]
• Центральная часть	210	-	
• Кондопожская губа	240	-	
Петрозаводская губа	520	-	
Чукотское море	1-86	15	[380]
Адриатическое море	-	10,2-11,9	[472]
Залив Триесте	-	4,7±0,1	
Оз. Курильское (РФ)	92-371	-	[5]
Оз. Азабачье (РФ)	0-155	-	
Оз. Ладожское (о. Валаам; РФ)	30-160	-	[156]
Оз. Онежское (РФ):			
зал. Большое Онего	50-280	-	
Кондопожская губа	240-380	-	
Петрозаводская губа	90-450	-	
Оз. Люцимир (Украина)	0,17-0,63 (0,36)	0,4-2,7 (1,4)	[74]
Оз. Большое Черное (Украина)	0,10-0,44 (0,28)	0,6-2,1 (1,4)	
Р. Десна-устье (Украина)	0,08-0,50 (0,23)	0,6-2,8 (1,2)	
Р. Рось (Украина)	0,06-0,45 (0,25)	0,4-2,5 (1,5)	
Р. Южный Буг (Украина)	0,03-0,21 (0,10)	0,3-1,7 (0,7)	
Содержание аминокислот			
Оз. Верхнее Куйто (РФ)	2,4-5,5	-	[151]
Оз. Среднее Куйто (РФ)	2,1-11,8	-	
Оз. Нижнее Куйто (РФ)	1,8-8,2	-	
Река Уайт-Клей-Крик (США)	-	1,5-3,2	[568]
Оз. Фриксел (Антарктида)	-	3,9	[428]
Оз. Хоар (Антарктида)	-	4,9	
Баренцево море (средняя часть)	5,5-15,0	-	[164]
Циндаоский залив (Китай)	-	2,9-7,3	[517]
Оз. Диктар-Эрик (Швеция)	13,0-25,0	0,3-0,5	[367]

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Моносахариды и аминокислоты входят в состав не только автохтонного, но и аллохтонного ОВ. Это связано с тем, что остатки аминокислот и углеводов входят в состав ГВ, поступающих в водоем с водосборной территории. Поэтому аминокислоты и углеводы принято

делить на свободные и связанные в составе ГВ [501; 568]. Так, проведенное исследование в истоке реки Уайт-Клей-Крик (США) показало, что общее содержание углеводов и аминокислот составляет 10,3-16,1 % и 1,5-3,2 % (от растворенного $C_{орг}$) соответственно, из них на связанные углеводы и аминокислоты в составе ГВ приходится 6,2-9,6 % и 1,1-2,7 % соответственно [568].

Таблица 1.6 – Содержание липидов в разнотипных водных объектах

Объект	Содержание липидов		Источник
	мкг/л	% от $C_{орг}$	
Норвежские фьорды	20	-	[312]
Оз. Верхнее Куйто (РФ)	30-206	0,2-2,1	[151]
Оз. Среднее Куйто (РФ)	20-70		
Оз. Нижнее Куйто (РФ)	30-40		
<u>Арктический регион (РФ):</u>			[197]
• Шельф	640-1160	18-20	
• Материковый склон	530-610	21-37	
Глубоководная часть	590	27	
<u>Онежское озеро (РФ):</u>			[46]
• Центральная часть	250	-	
• Кондопожская губа	420	-	
Петрозаводская губа	380	-	
Чукотское море	50-105	-	[380]
Адриатическое море	-	7,1-8,3	[472]
Залив Триесте	-	2,2±0,1	
Оз. Курильское (РФ)	240-1570	-	[5]
Оз. Азабачье (РФ)	220-3960	-	
<u>Атлантический океан:</u>			[104]
• Шельф Западной Европы	42-91 (67)	-	
• Восточная Атлантика	14-91 (34)	-	
• Северное и Балтийское моря	60-190 (122)	-	
Юго-Восточная Атлантика	17-137 (33)	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Что касается взвешенной формы ОВ, то на ее долю приходится в среднем около 10 % от концентрации всего ОВ. Исследования показали, что взвешенное ОВ в основном состоит из белков (около 50 %), а на долю углеводов приходится 10-20 % от всего взвешенного ОВ [247; 353]. В гораздо меньшем количестве были обнаружены хитин, уроновая кислота и липиды [520]. Так, по данным А. И. Агатовой с соавторами [6] в морской воде шельфа Арктического региона России в составе взвешенного ОВ содержится 40 % белков, 25 углеводов и 9 % липидов, а в глубоководной части – 22-31 % белков, 29-34 углеводов и 12-17 % липидов. Как видно в глубоководном регионе количество белков заметно сокращается, а углеводов и липидов возрастает. Однако, во взвешенном веществе Чукотского моря преобладают липиды (50 %), а углеводов и белков меньше – 35 и 15 % соответственно [380]. В Чесапикском заливе и континентальном шельфе Атлантического океана

на содержание углеводов приходится 5-9 % от взвешенного ОБ [247]. Во взвешенном ОБ эстуарии реки Амазонка количество углеводов варьирует от 4 до 33 % и уменьшается при увеличении солености по направлению река-море [66]. Из моносахаридов в составе взвешенного ОБ превалирует глюкоза и достаточно много галактозы и маннозы [521].

1.2.2. Качественный состав аллохтонного органического вещества

Как было показано ранее, соединения гумусовой природы составляют большую часть ОБ поверхностных вод, и, поступая с водосборной территории, преимущественно из почв и торфяников заболоченных территорий, образуют основу аллохтонного ОБ природных вод.

История исследования ГВ (от лат. «humus» – земля, почва) насчитывает уже более двухсот лет. Впервые ГВ были выделены из торфа немецким ученым Ф. Ахардом в 1786 году, однако еще до этого некоторые ученые, в том числе и М. В. Ломоносов, проводили исследования почвенного ОБ. Последующее изучение ГВ дало возможность лучше понять природу образования, свойства, строение, влияние на водные экосистемы и трансформацию этих соединений. Большой вклад в изучение этих соединений внесли такие мировые ученые, как И. В. Тюрин, М. М. Кононова, Л. Н. Александрова, В. Фляйг, С. Оден, Ф. Стивенсон, Д. С. Орлов, Д. М. Макнайт, Б. А. Скопинцев, Г. Р. Эйкен, Т. Хаяси, М. Шнитцер и др. В 1981 г. было создано Международное общество по изучению ГВ (International Humic Substances Society – IHSS), которое ежегодно проводит международные конференции. Однако, несмотря на такую обширную историю исследования и вклад большого числа ученых со всего мира, и в наши дни ГВ являются объектом пристального внимания исследователей. Самыми важными нерешенными задачами до сих пор являются изучение строения и генезиса ГВ.

Общепринятое разделение ГВ на фульвовые и гуминовые кислоты и гумин основано на различии их растворимости в щелочах и кислотах: фульвовые кислоты растворимы как в щелочах, так и кислотах, гуминовые кислоты – только в щелочах, при добавлении кислоты ($\text{pH} \leq 2$) выпадают в осадок, а гумин не растворим ни в щелочах, ни в кислотах [111; 200; 386; 408]. Гуминовые и фульвовые кислоты являются наиболее подвижными и реакционноспособными компонентами ГВ и активно участвуют в биохимических процессах, протекающих в экосистемах [111].

В качестве одной из главных характеристик ГВ является элементный состав, который используют для определения конденсированности, «зрелости» ГВ, а также в качестве показателя направления процесса гумификации и определения брутто-формулы [161; 384]. В состав ГВ входят углерод, азот, водород, кислород, в небольших количествах сера и фосфор, и катионы различных металлов. Содержание углерода по Д. С. Орлову [111] в среднем составляет 40-60 %, азота – только 3-5 %, водорода 3-6 %, а кислорода 33-37 %. Несмотря на то, что в составе ГВ на серу приходится только 0,7-1,2 %, она является неотъемлемым элементом, так как входит в состав таких аминокислот как метионин, цистеин и цистин. Также сера присутствует в составе адсорбционных комплексов (сульфатная

сера) [113]. Фосфора в составе ГВ еще меньше, чем серы – до 0,5 % и он представлен в виде остатков нуклеопротеидов, фосфолипидов и хемосорбированных фосфатов. Что касается металлов, то они не являются конституционными компонентами, а присутствуют только в составе комплексов. Содержание углерода в гуминовых кислотах максимально в черноземах и уменьшается в гумидных и аридных почвах [112]. Проведенные исследования элементного состава 410 проб гуминовых кислот и 214 – фульвовых кислот, отобранных с различных природных источников по всему миру, показали, что их элементный состав отличается друг от друга. Содержание углерода (масс. %) в фульвовых кислотах варьирует в пределах от 35 до 75 % и в среднем составляет 46, азота – от 0,5 до 8 (в среднем 2,5), водорода – от 0,4 до 7 (в среднем 5), кислорода – от 16 до 56 (в среднем 46) и серы – от 0,1 до 3,6 (в среднем 1,2 %). Гуминовые кислоты содержат больше углерода – 37-76 % (в среднем 55), азота – 1-11 (в среднем 3,5), водорода – 2-12 (в среднем 5) и серы – 0,1-8,3 (в среднем 1,8) и гораздо меньше содержат кислорода – 8-57 (в среднем 36 %) [496]. Эти значения согласуются с данными элементного состава, полученными для фульвовых и гуминовых кислот из различных источников (таблице 1.7).

Значения соотношений C:N, H:C и O:C несут в себе информацию о химическом составе и строении ГВ. Соотношение H:C отражает наличие алифатических цепочек, а O:C – кислородсодержащих функциональных групп в составе ОВ, чем значения выше, тем больше их содержится в ГВ. Диаграмма отношений в координатах H:C-O:C (диаграмма Ван Кревелена [564]) показывает изменение элементного состава и тем самым позволяет идентифицировать структурные изменения, степень зрелости и проследить интенсивность процессов деградации ГВ, таких как дегидрирование (уменьшение значения отношения H:C), декарбоксилирование (уменьшение значения соотношения O:C), и деметилирование.

Известно, что, ГВ представляют собой сложную смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения, что связано с процессом образования ГВ, гумификацией, в результате которой образуются устойчивые к разложению высокомолекулярные соединения, при этом каждая новообразованная молекула в своем роде уникальна. Чтобы дать четкое представление о строении молекул ГВ, необходимо определить, из каких фрагментов они состоят, и что лежит в их основе. Для этого ГВ подвергают слабому воздействию – гидролизу щелочами и кислотами и сильному воздействию – окислению перманганатом калия и оксидом меди [111]. В результате гидролиза было установлено, что в состав ГВ входят моносахариды, аминокислоты (от 17 до 22), амиды и аминсахара [67], причем их содержание, состав и характер расположения может значительно варьироваться. На долю аминокислот в составе ГВ приходится 6-10 % [98; 111], причем в гуминовых кислотах их больше чем в фульвовых [112]. Однако аминокислоты фульвовых кислот отличаются более постоянным составом и содержанием. Что касается моносахаридов, то в составе ГВ были выявлены глюкоза, арабиноза, манноза, фруктоза, рибоза, ксилоза, галактоза, фукоза, рамноза и др. [98; 111]. На долю гексоз приходится 20-40 % суммы моносахаридов (глюкоза иногда 40-60 %), пентоз – 4-9 % [112].

Таблица 1.7 – Элементный состав гуминовых и фульвовых кислот, выделенных из различных природных объектов

Объект	Элементный состав, %				C:N	H:C	O:C	Источник
	C	H	N	O				
Гуминовые кислоты								
Пресные воды	51,2	4,7	2,6	40,4	-	1,12	0,60	[496]
Морские	56,3	5,8	3,8	31,7	-	1,23	0,45	
Почвенные	55,4	4,7	3,6	36,0	-	1,04	0,50	
Торфяные	57,1	5,0	2,8	35,2	-	1,04	0,47	
Озерные	50,2	3,1	1,9	44,8	-	-	-	[200]
Морские	49,7	6,1	3,9	38,6	-	1,46	0,58	[316]
	48,9	5,9	3,4	40,2	-	1,43	0,62	
Почвенные (чернозем)	53,6	6,3	5,7	34,2	-	1,41	0,64	[487]
Торфяные (Латвия)	52,4	5,4	2,4	-	-	1,23	0,55	[384]
	52,3	4,5	2,6	-	-	1,03	0,57	
Речные	50,6	4,5	1,6	-	-	1,07	0,64	[414]
	50,2	4,1	1,0	-	-	0,98	0,67	
Озерные	49,8	4,1	1,6	-	-	1,00	0,66	[352]
	54,2	4,1	1,2	39,0	-	-	-	
Речные (США)	54,2	4,1	1,2	39,0	-	-	-	[352]
Торфяные	57,3	5,4	2,0	35,3	-	1,13	0,46	[511]
Почвенные	59,2	3,5	2,8	34,5	-	0,70	0,44	
Угольные	64,1	3,6	1,5	30,8	-	0,67	0,36	
Почвенные (подзолистые)	53,7	5,3	2,0	39,1	31	1,18	0,55	[80]
Подземные	56,3	4,5	1,7	35,6	-	0,98	0,48	[381]
Фульвовые кислоты								
Пресные воды	46,7	4,2	2,3	45,9	-	1,10	0,75	[496]
Морские	45,0	5,9	4,1	45,1	-	1,56	0,77	
Почвенные	45,3	5,0	2,6	46,2	-	1,35	0,78	
Торфяные	54,2	5,3	2,0	37,8	-	1,20	0,53	
Морские	43,7	5,0	2,2	46,5	-	1,37	0,80	[316]
Речные	46,0	4,1	0,6	-	-	1,07	0,80	[414]
	46,8	4,1	0,7	-	-	1,04	0,78	
Озерные	47,2	4,2	0,6	-	-	1,08	0,76	[352]
	53,8	4,2	0,7	40,3	-	-	-	
Торфяные	52,4	4,7	0,7	42,2	-	1,08	0,60	[511]
Почвенные	48,7	4,3	3,0	44,0	-	1,04	0,68	
Угольные	43,0	3,5	1,2	52,4	-	0,96	0,91	
Озерные (Япония)	53,0	5,1	1,3	40,6	-	1,15	0,57	[307]
Речные (Аляска)	50,0	4,6	0,9	41,0	67	1,09	0,67	[265]
Озерные (Аляска)	53,0	5,2	0,9	41,0	69	1,18	0,58	
Почвенные (подзолистые)	45,2	3,9	0,8	50,0	64	1,04	0,83	[80]
Подземные	57,2	4,9	1,1	35,4	-	1,02	0,46	[381]

Примечание: прочерк – отсутствие данных

При окислении ГВ происходит более интенсивная, чем при гидролизе, деструкция макромолекулы, это дает возможность получить обширную и значимую информацию о структурных фрагментах гумусовых кислот. Так среди продуктов расщепления были обнаружены различные фенолы, альдегиды, органические кислоты и их производные: хиноны, полициклические соединения, азотсодержащие гетероциклические соединения [61; 67; 111; 112]. Ароматические и гетероциклические компоненты составляют 50-60 % ГВ [98]. Таким образом, можно заключить, что ГВ состоят из «ядра» – негидролизуемой части и «периферической» – гидролизуемой.

ГВ содержат большое число функциональных групп: карбоксильные, спиртовые, фенольные, кетонные, хинонные, аминогруппы и др. Эти группы распределены по молекулам неравномерно, а их количество велико. Такое большое количество и разнообразие функциональных групп обеспечивают широкий комплекс свойств ГВ. Необходимо сказать, что химический состав, содержание функциональных групп и молекулярный вес ГВ могут меняться в зависимости от источника происхождения и возраста [408].

Точных молекулярных формул ГВ не существует, все предложенные варианты – это блок-схемы и гипотетические структурные формулы, в той или иной мере отражающие состав и свойства ГВ. Существует несколько десятков таких гипотетических формул [111; 113; 408; 470; 533], созданных на протяжении долгой истории изучения ГВ. Структурные формулы почвенных ГВ отличаются от водных только тем, что содержат меньшее количество алифатических цепей [533]. В качестве примеров блок-схем можно привести схему строения гуминовой кислоты, которую предложили польские ученые В. Мистерски и В. Логинов в 1959 г. (рисунок 1.1).

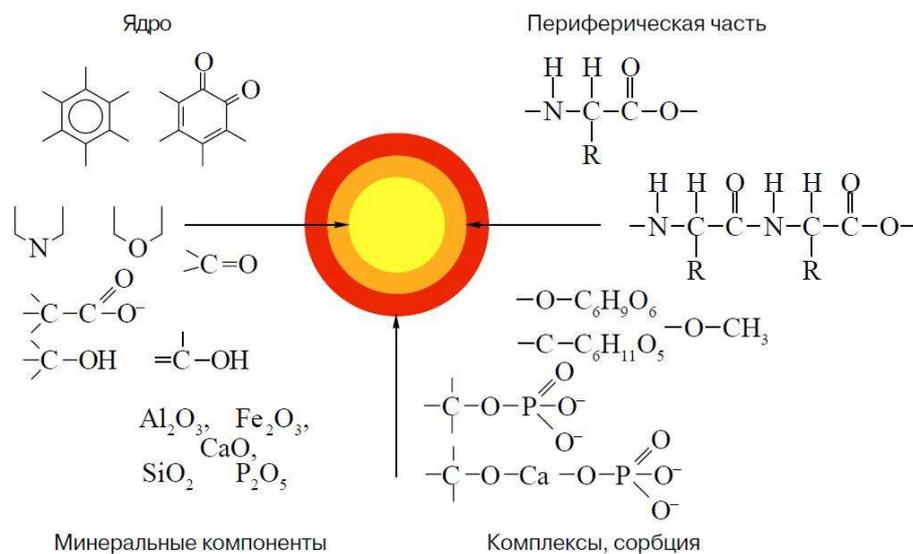


Рисунок 1.1 – Схема строения гуминовой кислоты по В. Мистерски и В. Логинову [111; 113]

С. С. Драгунов в 1948 г. предложил формулу гуминовой кислоты, в которой ароматические ядра расположены линейно (рисунок 1.2). Эта схема учитывает важнейшие структурные фрагменты и свойства гуминовых кислот, однако и она имеет ряд недостатков [61; 113]. К схеме Драгунова близка по строению и структура гуминовой кислоты F. G. Stivenson (рисунок 1.3), в ней тоже отмечены углеводные и пептидные остатки [534].

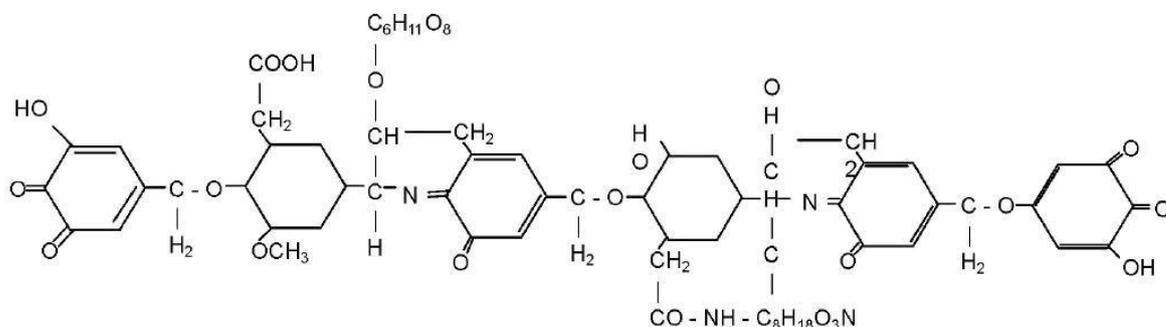


Рисунок 1.2 – Схема строения молекулы гуминовой кислоты по С. С. Драгунову [113]

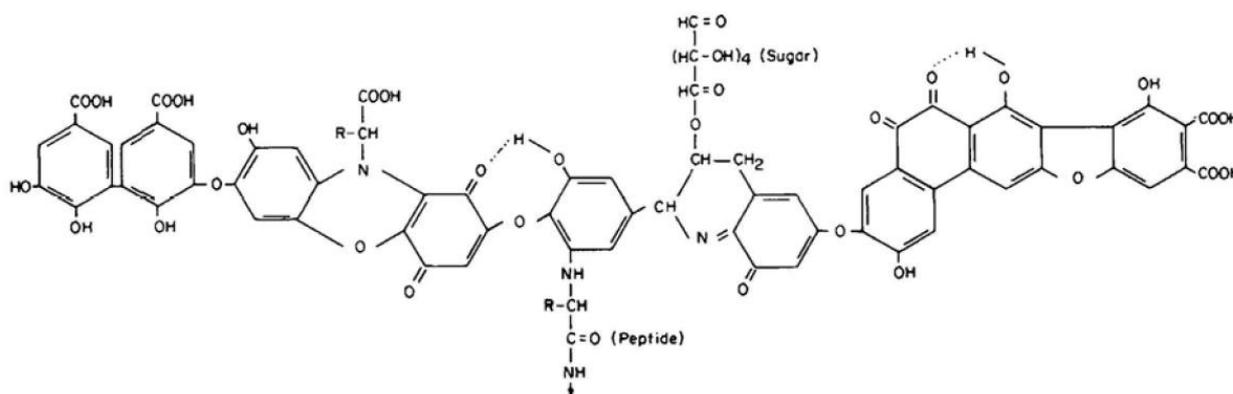


Рисунок 1.3 – Гипотетическая структура гуминовой кислоты по F. G. Stivenson [534]

К схемам ГВ, которые учитывают и наиболее полно отражают все экспериментальные данные о строении и свойствах, можно отнести структурную ячейку гуминовой кислоты Д. С. Орлова, созданную в 1977 г. (рисунок 1.4). Предложенная схема Орлова отражает наличие гидролизуемой и негидролизуемой (с учетом аминокислот и углеводов) частей, основных структурных компонентов, функциональных групп.

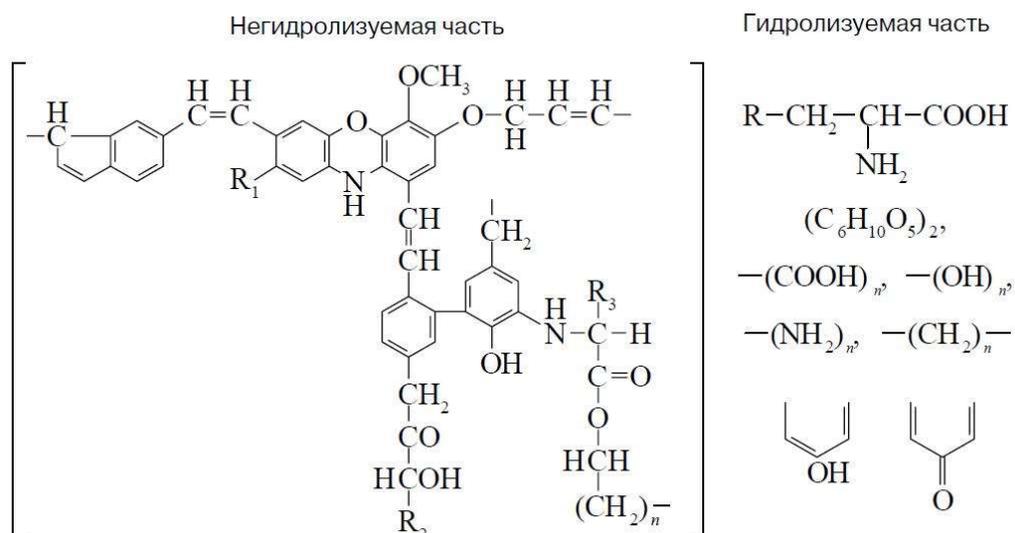


Рисунок 1.4 – Схема строения структурной ячейки гуминовой кислоты по Д. С. Орлову [111]

В 1993 г. Н. Р. Schulten, М. Schnitzer предложили биомакромолекулярную структуру гуминовой кислоты, основанную на данных масс-спектрометрического анализа (рисунок 1.5).

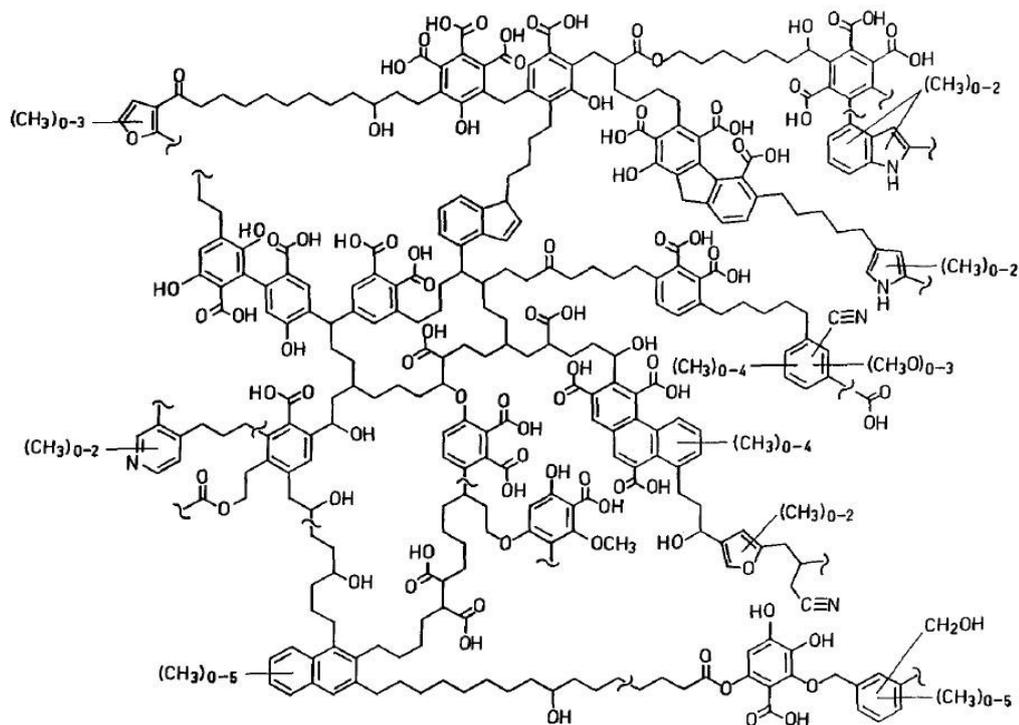


Рисунок 1.5 – Схематичная биомакромолекулярная структура гуминовой кислоты по Н. Р. Schulten, М. Schnitzer [514]

Молекулярная масса ГВ изменяется в широких пределах от 600 до 500000 Да [417] и зависит от многих факторов. Так, было установлено, что молекулярный вес ГВ изменяется по сезонам года: в весенний и летний периоды он меньше, но значительно возрастает с наступлением осени. Это связано с тем, что в весенне-летний период под воздействием солнечной радиации, УФ излучения и

возрастающей биологической активности происходит деструкция высокомолекулярной фракции ГВ. В результате этих процессов образуются низкомолекулярные фракции ГВ, которые становятся доминирующими [408]. Таким образом молекулярная масса варьируется в широких пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч или сотен тысяч Дальтон.

ГВ, являясь неотъемлемой частью многих объектов биосферы, выполняют множество важнейших функций, среди которых энергетическая, транспортная, регуляторная, защитная и др. [43]. Так, ГВ, являясь хорошими комплексообразователями, способствуют переносу металлов в водных экосистемах, а также уменьшают токсичность некоторых веществ [43; 102]. По данным П. Н. Линника с соавторами [78] 40-70 % металлов, находящихся в составе органических соединений, связано с ГВ.

Содержание ГВ (фульвовых и гуминовых кислот) весьма разнообразно (таблица 1.8) в различных природных водных объектах. В поверхностных водах на их долю приходится 50-90 % растворенного ОВ [16; 429; 547]: в пресных чистых озерах – 30-65 % [377], а в реках, берущих начало с заболоченных участков, часто – более 80 % [573]. Его содержание колеблется в широких пределах в зависимости от расположения водоемов или водотоков [236; 408], то есть от изменения широтной зональности и типов вертикальной поясности. Так, в реках гумидных зон количество фульвовых и гуминовых кислот составляет по среднемноголетним наблюдениям 32-44 % и 3-7 % от $C_{орг}$ соответственно, а в аридных значительно ниже – 7-16 % и 0,2-1 % [168]. Например, в озерах Швеции содержание ГВ составляет 14,8-19,8 мгС/л [231]. А в озерах Бива и Танкаи (Япония), отличающихся низкой концентрацией растворенного ОВ (около 1 мгС/л), содержание фульвовых кислот практически не изменяется в различные сезоны года и составляет примерно 0,1 мгС/л (10 % от всего растворенного $C_{орг}$) [306; 307]. Водоемы Украины отличаются широкой вариативностью ГВ, где их содержание находится в очень широких пределах от 1,2 до 127 мгС/л [408], наибольшие концентрации отмечены для рек бассейна реки Припять (до 127 мгС/л), что связано с наличием в этой области заболоченных территорий. Кроме того, воды реки Припять несут свой вклад в содержание ГВ и в Киевское и Каневское водохранилища. В общем их концентрация варьирует от 5,6 до 48,0 мгС/л, что составляет 45-80 % от общего содержания растворенного $C_{орг}$ [78]. Высокие концентрации ГВ отмечены и в 19 заболоченных озерах Латвии, их содержание варьировало от 23,7 до 150,2 мгС/л, при этом величина рН в этих озерах изменялась в широких пределах 3,7-8,1 единиц, а цветность – 20-550 град [382].

ГВ подземных вод отличаются от поверхностных вод меньшим содержанием кислорода и более светлой окраской. Их содержание в подземных водах может изменяться в довольно широких пределах от следовых количеств до довольно высоких концентраций [218], а их доля от общего количества $C_{орг}$ может достигать по разным данным 5-20 % [477] или 25 % [409]. Так, по данным Е. М. Thurman [547] концентрация ГВ в подземных водах Святого Питера (США) составляет 0,04 мгС/л (21 % от общего растворенного $C_{орг}$), в подземных водах Бискайина (США) – 8,6 мгС/л (66 %). В

подземных водах максимальное содержание ГВ отмечается в верхних водоносных горизонтах, и связано с поступлением фульвовых и гуминовых кислот из почв. Таким образом, в верхних слоях концентрация фульвовых кислот может достигать 100 мгС/л, а соотношение фульвовых и гуминовых кислот составляет 10:1 [63]. Так, содержание гуминовых кислот в различных подземных водах Горлибера (Северная Германия) варьировало в широких пределах от 0,009 до 171,0 мгС/л или 1-93 % от общего растворенного $C_{орг}$, а фульвовых кислот – от 0,13 до 22,0 мгС/л, 4-44 % [218].

Таблица 1.8 – Содержание ГВ (фульвовых и гуминовых кислот) в природных водах

Водный объект	ГВ		Фульвовые кислоты		Гуминовые кислоты		Источник
	мгС/л	% от $C_{орг}$	мгС/л	% от $C_{орг}$	мгС/л	% от $C_{орг}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
Реки							
Буря (РФ)	-	-	5,0	41,8	0,5	4,5	[68]
Зея (РФ)	-	-	4,1	34,3	0,3	2,7	
Амур (РФ)	-	-	2,3	25,6	0,2	2,1	
Рио Негро (Бразилия)	-	-	3,5	32,6	2,3	21,7	[288]
Рио Мадейра (Бразилия)	-	-	1,1	29,6	0,2	4,7	
Паура (Бразилия)	-	-	1,4	30,7	0,4	9,4	
Сванни (США)	-	-	-	68	-	13	[414]
Ньюпорт (США)	-	-	-	63	-	28	
Шонай (Япония)	3,0	-	2,7	-	0,3	-	[341]
Йуада (Япония)	2,1	-	1,9	-	0,2	-	
Припять (Украина)	58,3±15,6	-	-	-	-	-	[408]
Десна (Украина)	12,9±2,4	77,9±9,7	-	-	-	-	
Роси (Украина)	9,1±1,6	72,4±13,8	-	-	-	-	
Южный Буг (Украина)	8,3±3,7	68,7±14,4	-	-	-	-	
Горный Тикич (Украина)	17,0±3,6	-	-	-	-	-	
4 реки Аляски (США)	-	-	4,6±1,5	41	-	-	[265]
Нил (Африка)	-	-	1,4-4,7	-	0,7-3,0	-	[356]
Спри (Германия)	4,2	64	-	-	-	-	[504]
Реки СНГ	-	-	1,8	31	0,2	3	[168]
Тарт (Тайланд)	0,3-1,7	30-65	-	-	-	-	[375]
31 река Хоккайдо (Япония)	0,3-12,0	15-83	-	-	-	-	[573]
20 рек Флориды (США)	3,6-15,1	52-71	-	-	-	-	
23 реки Малайзии	16,0-65,0	78-89	-	-	-	-	
Туманная (РФ)	2,1-2,6	58-60	-	-	-	-	[179]
Озера							
Бива (Япония)	-	-	0,12	5,1	0,06	2,6	[306]
Драммонд (США)	-	-	-	6	-	23	[414]
Касимигаура (Япония)	-	32	-	-	-	-	[357]
Люцимир (Украина)	20,9±7,8	84,8±4,7	-	-	-	-	[408]
Большое Черное (Украина)	14,2±1,5	79,6±6,3	-	-	-	-	
Фриксел (Антарктида)	-	-	-	21	-	-	[199]
Танкай (Япония)	-	-	0,10	14	-	-	[307]
Верхнее (РФ)	3,1	15,7	-	-	-	-	[25]
Кисло-сладкое (РФ)	9,8	30,2	-	-	-	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
Озера							
3 озера Аляски (США)	-	-	1,3±0,4	34	-	-	[265]
19 заболоченных озер Латвии	23,7-150,2	-	-	-	-	-	[382]
Балатон (Венгрия)	3,5-10,8	45-66	3,0-8,7	31-57	0,02-3,1	0,2-19	[552]
Хонгфенг (Китай)	-	60	-	51	-	9	[411]
Водохранилища							
Киевское (Украина)	31,5±9,2	71,8±7,8	-	-	-	-	[408]
Каневское (Украина)	22,3±8,4	68,5±5,6	-	-	-	-	
Каховское (Украина)	11,2±5,8	54,8±4,3	-	-	-	-	
Киевское (Украина)	-	-	8,4-27,3	-	0,6-1,4	-	[17]
Альберт (Англия)	-	-	4,8	52	1,9	21	[320]
Ривингтон (США)	-	-	1,4	23	2,6	43	
Болотные воды							
Окефеноки (США)	-	75	-	65	-	10	[352]
Панхандл (Ботсвана)	-	-	1,8	46	-	-	[440]
Подземные воды							
Святой Питер (США)	0,04	21	-	-	-	-	[547]
Мэдисон (США)	0,1	33	-	-	-	-	
Рэд Ривер (США)	0,1	20	-	-	-	-	
Бискайин (США)	0,08	11	-	-	-	-	
Ларамие-Фокс Хил (США)	8,6	66	-	-	-	-	
Ниигата (Япония)	7,8-15,9	61-67	-	-	-	-	[544]
Хоронобе (Япония)	12,3-23,5	58-64	-	-	-	-	
Мюнх (Германия)	-	-	0,1-0,3	-	-	-	[218]
Фухрберг (Германия)	-	-	0,7-4,5	-	-	-	

Примечание: прочерк – отсутствие данных

В поверхностных водах как правило преобладают фульвовые кислоты, это связано с тем, что гуминовые кислоты обладают меньшей основностью и интенсивно закрепляются в почвах в виде комплексов с ионами металлов [168], поэтому для них характерна меньшая растворимость в воде, а значит поступление с водосборной территории ограничено [67; 78]. По различным оценкам содержание фульвовых кислот в различных природных объектах изменяется в пределах от 20 до 95 % от общего содержания ОВ, в то время как гуминовых – от 2 до 40 % (таблица 1.8). Соотношение фульвовых и гуминовых кислот в слабоокрашенных поверхностных водах составляет 10:1, в высокоокрашенных 5:1 [168; 408], а в большинстве почвенных растворов и донных отложениях 1:3 [408].

Сведений об общем и растворенном содержании ГВ в природных водах довольно много [67; 68; 200; 408; 414; 429], а вот упоминание взвешенной формы ограничивается только несколькими исследованиями. Например, было установлено, что концентрация взвешенных фульвовых и гуминовых кислот в японских реках составляет 0,15-0,31 и 0,03-0,13 мгС/л соответственно [341]. А в каналах Венеции содержание взвешенных ГВ изменяется от 0,02 до 4,27 мгС/л и может достигать

30% от общего взвешенного ОБ [249]. Необходимо отметить, что, как и в растворенной форме, во взвешенной преобладают фульвовые кислоты.

1.3. Роль автохтонного и аллохтонного органического вещества в экологическом состоянии объектов гидросферы

Органическое вещество природных вод участвует в обеспечении экологической обстановки в водоемах и водотоках: способствует поддержанию жизни, развитию и защите биоты. Однако, поступление биогенных элементов, ОБ антропогенного происхождения, других загрязняющих веществ, а также резкое увеличение выноса природного ОБ с водосборной территории могут привести к нарушению экологического равновесия в водоеме и, как следствие, оказывать угнетающее воздействие на водные организмы и даже наносить вред здоровью человека.

В настоящее время одной из важнейших проблем общепланетарного масштаба является эвтрофирование. Международная организация экономического сотрудничества и развития включила эвтрофирование в список опасных процессов, приводящих к повреждению или даже потере ресурсов пресной воды на Земле [252], а программа ООН «Оценка экосистем на пороге тысячелетия» признала эвтрофирование одной из самых главных форм загрязнения озер [438]. Так, в ходе исследования ста крупнейших озер в мире было выявлено, что в половине случаев их загрязнение связано с минеральными удобрениями, что наиболее ярко выражено в водоемах, расположенных в развивающихся странах [295].

Избыточное поступление биогенных элементов (Р и N) в водный объект в результате антропогенного эвтрофирования приводит к смене трофического статуса водоема. Это сопровождается сменой видового состава и уменьшением видового разнообразия сообществ на фоне интенсивного роста их численности и биомассы [101; 513; 523], что приводит, как следствие, к увеличению в воде концентрации легкоокисляемых компонентов автохтонного ОБ [410; 597], особенно углеводов [114; 432; 527]. Например, в озере Святозеро (РФ) во время цветения воды летом 2012 г. содержание углеводов достигало 11 мг/л [48]. Кроме того, при эвтрофировании наблюдается рост доли взвешенного $C_{орг}$ относительно общего [460; 593]. Так, в гиперэвтрофном озере Тайху (Китай) по данным L. Ye с соавторами [593] в августе содержание растворенного $C_{орг}$ составляло $6,27 \pm 0,32$, а взвешенного – $30,86 \pm 1,90$ мг/л, что составило 15 и 85 % от общего $C_{орг}$ соответственно, хотя в марте эти значения были гораздо ниже – $2,89 \pm 0,11$ и $0,49 \pm 0,03$ мг/л соответственно. В эвтрофном озере Баторино (Белоруссия) среднее соотношение взвешенного $C_{орг}$ к общему достигало 33 %, а концентрация хлорофилла «а» (Chl «а») – 50 мкг/л [460]. Антропогенное эвтрофирование в различные исторические периоды наблюдалось не только в малых озерах [460; 503; 505; 582; 593], но и в крупных, таких как Ладожское [125; 146], а также Великих американских озерах [279; 513].

Влияние евтрофирования на экосистему водоема можно проследить на примере крупнейшего озера Европы – Ладожского. Известно, что еще в начале 60х годов XX века Ладожское озеро имело олиготрофный статус, а низкие концентрации фосфора лимитировали развитие фитопланктона. Среднегодовая концентрация $P_{\text{общ}}$ в озере составляла 10, а $P_{\text{мин}}$ – 3 мкг/л [125], при этом поступление его с речными и сточными водами, а также атмосферными осадками не превышало 2430 т Р/год [146; 176]. Со второй половины 60х годов началось интенсивное поступление фосфора в водоем в результате изменения технологии производства на Волховском алюминиевом заводе, а также связи с активной сельскохозяйственной деятельностью на водосборе озера. Как следствие, в 1975-1980 гг. в Ладожском озере наблюдалось максимальное содержание $P_{\text{общ}}$ (26 мкг/л), а его поступление с водосборной территории увеличилось в 3 раза и достигло 7500 т Р/год, что привело к изменению трофического статуса на мезотрофный [146; 176]. В результате произошла перестройка в видовом сообществе фито- и бактериопланктона: в озере стали доминировать виды характерные для эвтрофных водных объектов, которые потребляют в двое больше фосфора, чем те, которые доминируют в олиготрофных [146]. С начала 80х годов прошлого века началось постепенное снижение поступления фосфора в озеро, поэтому с 2003 г. среднее содержание $P_{\text{общ}}$ составляет в среднем 11-13 мкг/л, что находится на нижней границе мезотрофного статуса [65]. Несмотря на изменения в видовом составе и резкий рост первичной продукции фитопланктона с 1976 (259 тыс. т С) по 1978 гг. (1568 тыс. т С), которая превысила годовое поступление аллохтонного ОВ (1044 тыс. т С), содержание ОВ в 1956-1981 гг. в озере было постоянным и в среднем составляло 8,3 мгС/л. С 1982 по 2004 гг. отмечалось сезонное колебание концентрации общего $C_{\text{орг}}$, а начиная с 2005 г. оно относительно стабилизировалось и составляет около 7,0 мгС/л [65].

Евтрофирование приводит к возникновению ряда опасных проблем. Во-первых, в эвтрофных водных объектах цветение воды приводит к снижению содержания кислорода в гипolimнионе и даже образованию так называемых бескислородных (мертвых) зон, что вызывает снижение продуктивности рыб и моллюсков, и в некоторых случаях мор рыбы [254; 274; 498]. Во-вторых, в результате цветения в воде развиваются опасные водоросли (цианобактерии, динофлагелляты), которые производят токсины, оказывающие угнетающее действие не только на водных обитателей, но и человека. Поэтому вода в таких случаях становится непригодной для питьевых и хозяйственных нужд [462; 588]. Так, в 2014 г. цветение воды в оз. Эри (США) привело к временной остановке снабжения питьевой водой крупного центра Толедо (штат Огайо), города с населением 650 000 человек [343]. В тоже время в оз. Тайху (Китай) с середины 1980-х гг. бурное развитие *Microcystis* spp., вырабатывающих опасные токсины, происходит ежегодно, что дважды (в 1990 и 2007 гг.) приводило к приостановке водоснабжения [462]. В-третьих, евтрофирование стимулирует выделение парниковых газов в атмосферу [446; 588].

Поэтому регулирование концентраций P и N для предупреждения процесса эвтрофирования является хорошо устоявшейся практикой [462; 576; 588]. Снижение поступления биогенных элементов в водные объекты в результате различных экологических мероприятий (отведение и очистка хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, изменение технологических процессов на предприятиях, сохранение и рациональное использование земельных ресурсов, установление прибрежных защитных полос) ведет к постепенному уменьшению их концентрации в воде и, как следствие, процессу олиготрофизации водных объектов [213; 436; 503; 535].

Согласно пятому докладу об оценке Межправительственной комиссии по исследованию изменения климата с 1880 по 2015 гг. средняя температура поверхности Земли выросла на 0,87 °C (рисунок 1.6), что подтверждает наличие глобального потепления [262]. Считается [303; 450], что потепление вызвано экспоненциальным увеличением антропогенных выбросов парниковых газов в особенности CO₂. В результате потепления происходит таяние ледников и вечной мерзлоты, что вызывает поднятие уровня моря [260; 395]. Кроме того, теплый климат усиливает многие формы антропогенного воздействия, включая эвтрофирование [254; 363], а также эмиссию парниковых газов [303].

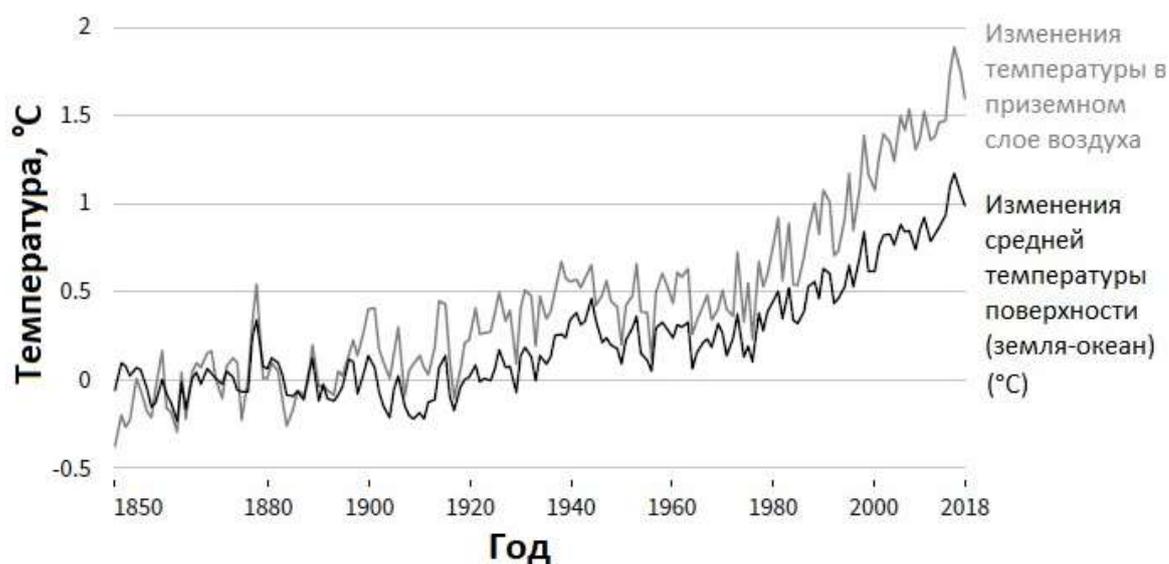


Рисунок 1.6 – Изменения глобальной температуры с 1850 по 2018 гг. [262]

Природное аллохтонное ОВ также может быть причиной изменений экологической обстановки в водоемах. Так, глобальное потепление [261; 453; 454; 526] привело к увеличению количества осадков в жидкой форме, росту температуры воздуха, уменьшению количества дней промерзания почв [371], увеличению количества оттепелей в зимний период [56; 244; 373]. В результате этого в последние пару десятилетий во многих водных системах северных умеренных и бореальных регионах увеличилось поступление природного аллохтонного ОВ с водосборной территории, что отразилось на росте содержания растворенного C_{орг} и общего железа (Fe_{общ}), а также значений цветности воды во многих озерах и реках [261; 268; 290; 371; 526; 579]. Такой

процесс получил название браунификация (от англ. «brown» – коричневый) – ГВ, поглощают видимый свет в преимущественно синей области спектра, придавая воде коричневый оттенок, поэтому с ростом их концентрации увеличивается цветность воды и связанных с ними содержания железа и фосфора.

Рост содержания растворенного $C_{орг}$ и $Fe_{общ}$ был зафиксирован во многих странах северных умеренных широт (таблица 1.9), в том числе в Канаде, Великобритании, Швеции, Финляндии, Норвегии и др. [237; 290; 293; 296; 454; 510]. Так, было установлено, что в 22 озерах и реках Великобритании содержание растворенного органического углерода в течение 15 лет увеличивалось на 0,06-0,51 мг/л в год [290]. В реках из 8 районов Финляндии с 1995 по 2006 гг. содержание растворенного $C_{орг}$ увеличивалось на 0,2-0,7 мг/л в год, т.е. 14-44 %, а $Fe_{общ}$ – в среднем на 0,05-0,96 мг/л в год, т.е. 21-74 % [510]. Также рост содержания растворенного $C_{орг}$ в среднем на 1,7 мг/л в год в течение 1986-2013 гг. был выявлен в большинстве из 70 исследованных озер Норвегии [296]. Хотя надо отметить, что наряду с активным увеличением ОВ во многих поверхностных водах, в ряде водных объектов все же наблюдалось снижение его содержания [237; 587].

В результате процесса браунификации ухудшается качество воды, что в свою очередь влияет на экосистему водоема в целом. Увеличение содержания ГВ и связанных с ними железа и фосфора может привести к изменению светового потока и уменьшению фотического слоя воды [268; 546], а также евтрофированию водоема [244]. Так, в результате исследования на 75 северных Европейских озерах было установлено, что аллохтонное ОВ поглощает более 50 % фотосинтетически активной радиации [546]. Это может приводить к значительному изменению пищевых цепей, количества фитопланктона, структуры водных сообществ [220; 570], а также вызывать сокращение биоразнообразия [560]. Кроме того, браунификация может приводить к увеличению эмиссии CO_2 , NH_4 и N_2O в атмосферу [244; 454; 525] и закислению вод за счет снижения pH [453]. Было установлено, что ежегодно с водосборных территорий в поверхностные воды поступает от $1,9$ до $5,3 \cdot 10^9$ т С, из которых от $0,8$ до $3,9 \cdot 10^9$ т С [282; 556] выделяется в атмосферу в основном в виде CO_2 , что даже выше ($\sim 2,8 \cdot 10^9$ т С), чем эмиссия парниковых газов, вызванных поступлением от антропогенных источников [454]. Кроме того, было установлено, что в результате браунификации может увеличиваться перенос загрязняющих веществ, которые могут оказывать пагубное влияние на пищевые цепи в водных экосистемах [242].

Отдельно необходимо отметить, что присутствие ОВ в поверхностных водах отражается на качестве воды и усложняет процесс водоподготовки. ОВ поверхностных вод влияет на органолептические свойства воды (вкус, цвет и запах), является субстратом для бактериального роста и развития бактерий в водораспределительной системе [360; 519], увеличивает поступление неорганических и органических загрязнителей (тяжелых металлов, пестицидов и радионуклидов) совместно с комплексами ОВ [387; 509], ведет к образованию большого

количества осадков и вредных побочных продуктов в результате обработки воды коагулянтами и дезинфекторами соответственно [360; 392; 422; 519]. Эти проблемы в последние десятилетия усиливаются за счет увеличения поступления аллохтонного ОВ с водосборных территорий.

Таблица 1.9 – Изменения содержания $C_{орг}$, железа, величин ЦВ и ПО в странах северных умеренных широт

Водный объект (страна)	Период, гг.	Изменения	Источник
70 озер Норвегии	1986-2013	В большинстве озер рост содержания растворенного $C_{орг}$ составил в среднем на 1,7 мг/л	[296]
36 озер Канады	1983-2017	В 72 % озер содержание растворенного $C_{орг}$ увеличилось в среднем на 1,0 мг/л	[349]
11 озер и 11 рек Великобритании	1988-2003	Содержание растворенного $C_{орг}$ возрастало на 0,06-0,51 мг/л в год	[290]
Реки 8 районов Финляндии	1995-2006	Содержание общего $C_{орг}$ возрастало в среднем на 0,5 (0,2-0,7) мг/л в год, а Fe – на 34,6 (5,3-96,0) мкг/л в год	[510]
30 рек Швеции	1972-2010	ЦВ увеличивалась в 23 реках на 0,6-7,6 % в год, Fe – на 0,5-12,3 % в 27 реках, а ПО – на 0,5-3,2 % в 18 реках	[394]
30 озер Канады	1989-2006	В 73 % озер содержание растворенного $C_{орг}$ возрастало на 0,01-0,14 мг/л в год	[266]
21 река Швеции	1987-2004	Содержание общего $C_{орг}$ увеличилось в среднем на 0,27 %, а значение ПО – на 0,71 %	[287]
315 рек Великобритании	1977-2002	Содержание растворенного $C_{орг}$ изменялось от 0,17 до +1,52 мг/л в год (-5,7 до +16,0 %); в 69 % озер содержание возрастало	[587]
29 озер США	1986-2015	Содержание растворенного $C_{орг}$ возрастало в среднем на 0,12 мг/л в год	[313]
340 озер северной Европы и Северной Америки	1990-2013	Содержание общего $C_{орг}$ изменялось от -1,6 мг/л до +5,7 мг/л в год, а Fe – от -123 до +72 мкг/л в год	[237]
44 Озера Канады	1981-2018	Содержание растворенного $C_{орг}$ возрастало в среднем на 0,05 мг/л в год	[328]
30 озер Финляндии	1993-2017	Содержание общего $C_{орг}$ увеличивалось на 0,04-0,25 мг/л в год	[221]
556 озер северной и центральной Европы и Северной Америки	1990-2016	Содержание общего $C_{орг}$ увеличивалось на 0,03-0,11 мг/л в год в 98 % озер	[311]

Природное ОВ само по себе не является токсичным, однако в ходе подготовки питьевой воды оно взаимодействует с различными дезинфекторами в результате чего образуются

побочные продукты, которые обладают токсичными, мутагенными и канцерогенными свойствами [259; 497; 519]. Было установлено более 600-700 таких побочных продуктов, к самым основным относят тригалометаны, галоуксусные кислоты, 3-хлоро-4-дихлорометил-5-гидрокси-2[5Н]-фуранон, галогенциан, альдегиды, галоацетонитрилы, галокетоны, галопирролы, галонитрометан [392; 497]. Тригалометаны и галоуксусные кислоты являются самыми крупными классами вредных побочных продуктов при хлорировании воды [393]. Исследования показали, что основными прекурсорами вредных побочных продуктов являются высокомолекулярные соединения, в особенности ГВ [255; 350; 422]. Однако, некоторые низкомолекулярные ОВ могут также вызывать образование побочных продуктов, что особенно заметно в природных водах с низким содержанием ГВ [422].

Исследования направленные на предотвращение появления вредных побочных продуктов ОВ в ходе подготовки питьевой воды ведутся в двух основных направлениях: подбор альтернативных дезинфицирующих средств и технологий эффективного удаления ОВ из воды до этапа дезинфекции [360; 364; 422; 519]. К дезинфицирующим средствам, которые можно применять в качестве альтернативы хлору, относятся хлорамины, пероксид хлора и озон [364; 392], но они также способствуют образованию побочных продуктов, хоть и в меньшей степени. А наиболее распространенной и экономически выгодной технологией по удалению ОВ из воды является коагуляция, с помощью которой удается очистить воду от большей части ОВ [423; 519]. Хотя надо отметить, что данным способом низкомолекулярные соединения извлекаются значительно хуже, чем высокомолекулярные [516]. К другим методам удаления ОВ из воды относятся: ионообменные технологии [370; 405], адсорбция [364], мембранная фильтрация [210; 600], высокоэффективные окислительные процессы [424; 551].

В отличие от природного, ОВ промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод оказывает угнетающее воздействие на экологическую обстановку и функционирование водных экосистем. Сточные воды, как правило, в больших количествах содержат биогенные элементы, тяжелые металлы, а также антропогенное аллохтонное ОВ. Необходимо отметить, что ОВ сточных вод представляет собой целый комплекс различных соединений, отличающихся строением, структурой, молекулярной массой, а их концентрация может меняться в широких пределах [435; 518]. При этом состав ОВ может сильно различаться в зависимости от источника сточных вод, а также технологических процессов, применяемых для их очистки [325]. Кроме того, попадая в водный объект, антропогенное аллохтонное ОВ разбавляется, смешивается и взаимодействует с природным ОВ, подвергается трансформации и деструкции. Исходя из этого, выделять и идентифицировать отдельные компоненты антропогенного аллохтонного ОВ для оценки загрязнения поверхностных вод крайне затруднительно [475]. Поэтому чаще всего о степени загрязнения того или иного водного объекта судят по изменению параметров БПК₅

БПК₂₀, ХПК, ЦВ и ПО, хотя они могут указать только на общий уровень антропогенного воздействия. Надо отметить, что в случае загрязнения водоемов и водотоков промышленными сточными водами, часть ОВ, входящего в их состав, может быть представлена специфическими соединениями – побочными продуктами производства. К таким соединениям, например, относятся ЛСФ, являющиеся основным компонентом ОВ их сточных вод целлюлозно-бумажных производств с сульфитной варкой целлюлозы [87]. Оценка концентрации и распределения в воде побочных продуктов производства наряду с параметрами БПК₅, БПК₂₀, ЦВ, ХПК, и ПО может быть также использована для установления степени загрязнения водного объекта.

1.4. Отличительные признаки автохтонного и аллохтонного органического вещества

Еще в пятидесятые годы прошлого столетия для характеристики ОВ применялись соотношения различных химических показателей, таких как ХПК, ПО, ЦВ, $C_{орг}$, $N_{орг}$ и БПК₅ [167]. В ходе исследований было установлено, что отношение одних и тех же показателей в различных водных объектах неодинаково. В дальнейшем было накоплено достаточно данных, которые позволили установить связь между соотношениями различных химических показателей и составом ОВ природных вод. Известно, что ОВ представлено автохтонной и аллохтонной составляющими, имеющими различное происхождение и различающимися по химическому составу. Химические соединения, относящиеся к автохтонному ОВ, имеют в основном алифатическую структуру строения, а относящиеся к аллохтонному ОВ ГВ – конденсированную ароматическую структуру, как и ОВ высших наземных растений [166; 334; 401; 451; 495]. Поэтому исходя из различной природы строения автохтонного и аллохтонного ОВ, отношения различных химических показателей отличаются в зависимости от состава ОВ природной воды [82], и могут использоваться как качественные отличительные признаки.

Соотношение $C_{орг}:N_{орг}$ имеет разное значение для автохтонного и аллохтонного ОВ [314; 322; 414]. Так, значение соотношения $C_{орг}:N_{орг}$ для различных водорослевых культур (основных источников автохтонного ОВ) не превышает 10, а для листьев высших наземных растений, в результате разложения которых образуются ГВ, составляет 40 (таблица 1.10). Такие же данные по отношению $C_{орг}:N_{орг}$ были получены и в ряде других исследований, например, в планктоногенных организмах отношение $C_{орг}:N_{орг}$ колебалось от 5 до 7, бактериальных культурах – около 4, а в водных и наземных высших растениях изменялось в пределах от 20 до 500 [167; 539]. Такое отличие объясняется тем, что в составе наземных растений содержится много различных соединений богатых углеродом, но бедных азотом таких, как лигнин, танин, хемицеллюлоза, хитин и др., планктоногенные организмы и бактериальные культуры, наоборот, богаты белками, в которых содержится большое количество азота [358]. Было отмечено, что для ОВ

планктоногенного происхождения характерно меньшее количество ароматического углерода и больше алифатического, чем для терригенного ОВ [421].

Таблица 1.10 – Отношения $C_{орг}:N_{орг}$ для различных источников

Объект	$C_{орг}:N_{орг}$	Источник
Речные фульвовые кислоты	58-82	[421]
Водорослевые культуры	8,5-12	
Диатомовые водоросли	7,8	[322]
Торфяные фульвовые кислоты	75-95	[318]
Торфяные гуминовые кислоты	42-47	
Река Рио Негро (фульвовые кислоты)	85,0	
Река Рио Негро (гуминовые кислоты)	58,1	[288]
Река Паура (фульвовые кислоты)	61,3	
Река Паура (гуминовые кислоты)	29,8	
Оз. Драммонд (фульвовые кислоты)	36,3	[414]
Оз. Драммонд (гуминовые кислоты)	91,8	
Водорослевые культуры	8,5-9,9	
Бактериальные культуры	5,5-8,8	[402]
Оз. Сагуаро (гуминовые кислоты)	42,2	
<i>S. alterniflora</i> (высшее наземное растение)	37,0	[294]
Листья живых растений	40,0	
Опавшие листья	45,0	[426]
Подземные воды богатые ГВ	60,0	
Морское взвешенное вещество	7,3	
Морской фитопланктон	7,7	[314]
Вода в зоне цветения сине-зеленых водорослей	4-5	[105]
Клеточный материал фитопланктона	8,8	[235]

В своей работе Д. Хатчинсон [188] установил, что при значении $C_{орг}:N_{орг}$ равном 12 доминирует автохтонное ОВ, а при значении 47 – аллохтонное. Известно, что ОВ в океане в основном автохтонного происхождения, что можно проследить по отношению $C_{орг}:N_{орг}$. Например, в шельфовой зоне Арктического региона России отношение $C_{орг}:N_{орг}$ составляет 13-21, а с удалением от берега на континентальном склоне, где уменьшается влияние выноса аллохтонного ОВ сибирскими реками, этот показатель равняется 11-19 [197]. Что касается поверхностных вод, то неокрашенные или слабо окрашенные воды с невысоким содержанием ОВ, характеризующимся автохтонным происхождением, отличаются невысокими показателями $C_{орг}:N_{орг}$, в то время как высокоцветные водоемы с большим содержанием ОВ аллохтонного происхождения имеют высокие значения отношения $C_{орг}:N_{орг}$ [454]. Например, отношение $C_{орг}:N_{орг}$ в высокоцветной реке Кампина (Бразилия) составляет 58, а в светлой реке Баро Бранко (Бразилия) – 10 [426]. Проведенные исследования на многочисленных разнотипных озерах Европейской территории России и Западной Сибири показали, что при увеличении трофического статуса уменьшается значение отношения $C_{орг}:N_{орг}$, что указывает на преобладание в водоеме автохтонного ОВ [20].

Соотношение между $PO:C_{орг}$ или $PO:ХПК$ также можно применять в качестве качественных отличительных признаков автохтонного или аллохтонного ОВ. Проведенные исследования на ряде водных объектов показали, что меньшее значение отношения $PO:C_{орг}$ ($PO:C_{орг}$ меньше 1,0) характерно для алифатических соединений, к которому относятся лабильные органические вещества планктоногенного происхождения. А в водоемах отличающихся значением $PO:C_{орг}$ больше 1,0 преобладают соединения с ароматической структурой, в частности ГВ [166]. Так в воде реки Селенга этот показатель варьировал от 0,8 до 1,2, что указывает на присутствие ОВ различной природы [10]. Изменение значений $PO:C_{орг}$ в меньшую или большую сторону означает увеличение или уменьшение в воде автохтонной или аллохтонной составляющих ОВ. Оно может изменяться в течение года, например, летом при росте продукционных процессов в воде, то есть увеличении автохтонной составляющей, наблюдается уменьшение значений $PO:C_{орг}$.

Как и отношение $PO:C_{орг}$, значения $PO:ХПК$ изменяются в зависимости от природы ОВ. В результате исследований, проведенных на ряде разнотипных озер, Б. А. Скопинцев и И. А. Гончарова [166] выяснили, что в эвтрофных озерах, ОВ которых представлено большей частью автохтонным, значения $PO:ХПК$ варьировало от 27 до 35 %, а в высокогумусных озерах, в воде которых преобладает аллохтонное ОВ – 35-70 %. Кроме того, проведенные лабораторные исследования воды, содержащей исключительно автохтонное ОВ, полученное в результате культивирования *Scenedesmus*, показало, что соотношение $PO:ХПК$ было низким и составляло 25 % [82]. Следовательно низкие значения соотношения $PO:ХПК$ в воде характерны для соединений с алифатической структурой, а высокие – для ароматических, таких как ГВ. На основании этих данных было установлено, что отношение $PO:ХПК$ также можно использовать в качестве отличительного признака автохтонного и аллохтонного ОВ. Например, в воде реки Селенга отношение $PO:ХПК$ в период открытой воды составляло от 32 до 44 %, что указывает на сравнительно небольшое количество в воде аллохтонного ОВ, связанное с невысоким содержанием ГВ в почвах водосбора [10]. В отличие от реки Селенга, в реках Енисей и Волга отношение $PO:ХПК$ составляло 37-68 % и 35-47 % соответственно, что связано с преобладанием в воде ароматических соединений гумусовой природы. В ходе исследований на разнотипных водных объектах Карелии наименьшие значения отношения $PO:ХПК$ были установлены для оз. Лижменское и оз. Вешкелицкая ламба (31 и 33 % соответственно), характеризующихся в основном атмосферным питанием. Наибольшие значения были отмечены в высокогумусных реках Пухта, Черная, Шуя (средний участок) и Саариярвенйоки ($PO:ХПК$ больше 60 %) [82]. Водные объекты Европейской части России также отличаются величиной отношения $PO:ХПК$ [141]. Наибольшие значения отмечены для оз. Лемболовское и р. Плюсса – 64 и 60 %

соответственно, цветность этих объектов составляет 70 и 112 град, а содержание $C_{орг}$ – 9,6 и 13,2 мгС/л соответственно.

Исследование степени биохимического окисления различных индивидуальных ОВ показало, что химические соединения с алифатической структурой, такие как молочная кислота, глицин, этиловый спирт, глицерин, глюкоза, окисляются довольно легко, а ОВ имеющие более сложное строение (лигнин, целлюлоза) – устойчивы к биохимическому окислению (все исследованные вещества имели одинаковую исходную концентрацию 2 мг/л). Так значение БПК глюкозы на пятые сутки составляло 1,56 мгО/л, на десятые – 2,02, а на двадцатые – 2,07 мгО/л, в тоже время БПК₅ и БПК₁₀ лигнина показало нулевой результат, только на двадцатые сутки значение БПК составило 0,23 мгО/л [167]. Кроме того, исследование БПК в водоемах богатых ГВ, показало, что эти высокомолекулярные соединения также устойчивы к биохимическому окислению. Так, в воде Выгозерского водохранилища при среднегодовой цветности 119 град. среднее значение БПК₅ достигало 1,27 мгО/л, а отношение БПК₅:ХПК – 3,5 % [166], а в воде крупного Рыбинского водохранилища в 2001-2013 гг. при цветности 37-97 град. значения БПК₅ варьировали от 0,70 до 3,50 мгО/л, а отношение БПК₅:ХПК – от 2,1 до 8,3 % [175]. Таким образом, автохтонное ОВ, богатое лабильными соединениями с алифатической структурой, является биохимически легкоокисляемым, а аллохтонное ОВ, к которому относятся ГВ, – трудноокисляемым. Высокоэвтрофные водоемы отличаются повышенными значениями БПК₅:ХПК, что связано с продукцией легкоокисляемых соединений [141].

Еще один отличительный признак автохтонного и аллохтонного ОВ, кроме уже указанных (соотношение ПО:ХПК, $C_{орг}:N_{орг}$ и биохимическое окисление), – это светопоглощение. Проведившиеся многочисленные исследование светопоглощения ГВ в видимой и ультрафиолетовой области спектра, показало, что максимальное увеличение поглощения света наблюдается в ультрафиолетовой и коротковолновой визуальной части спектра [24; 430]. Интенсивность светопоглощения гуминовых кислот, полученных из различных источников, может отличаться из-за различного соотношения у них ароматических ядер и открытых периферических цепей [161]. Даже для ГВ из одного источника степень поглощения может быть разной, такой эффект, например, наблюдается для торфяных гуминовых кислот, взятых с разной глубины и связан с разной степенью их зрелости. Гуминовые кислоты разного возраста имеют отличный элементный состав и структуру в результате чего изменяется их способность к светопоглощению [386].

Спектры поглощения воды из различных источников в видимой и УФ области спектра (254, 285, 350, 410, 465 нм и др.) широко используются для установления характера строения ОВ (ароматическая или алифатическая структура), его происхождения и сравнительной характеристики составляющих ОВ воды [250; 427]. Одним из таких специфических показателей является $SUVA_{254}$, он измеряется в 1 см кварцевой кювете в обратных метрах (m^{-1}) и определяется

как отношение светопоглощения при длине волны 254 нм и концентрации растворенного $C_{\text{орг}}$, выражается в: $\text{л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [574]. Этот показатель хорошо коррелирует с ароматичностью ($r = 0,98$), что подтверждено исследованиями ^{13}C ЯМР-спектроскопии [468], а также молекулярной массой ОВ [256; 577] и может применяться для установления строения ОВ природных вод [574]. Если значение SUVA_{254} больше $4 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$, это свидетельствует об преимущественно ароматическом строении и высокой молекулярной массе вещества, а если SUVA_{254} меньше $3 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$, то – об алифатическом строении и низкой молекулярной массе [483; 515]. В поверхностных водах значения данного показателя составляют $1,0\text{-}6,0 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [331], а для морских вод он ниже $1,0$ [373]. Кроме того, SUVA_{254} используется для характеристики источника происхождения ОВ (автохтонное или аллохтонное), так для раствора фульвовых кислот, выделенных из природного высокогумусного объекта (р. Сванни, США), значение SUVA_{254} составило $4,4 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а для воды, содержащей высокое количество автохтонного ОВ – $1,2 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [577]. Кроме того, R. G. Spenser с соавторами [531] установили сильную связь ($R^2=0,89$, $P<0,0001$) между SUVA_{254} и процентным содержанием ГВ, отобранных из 30 рек США. Помимо применения SUVA_{254} для характеристики происхождения ОВ используется и показатель SUVA_{285} [458; 502], если его значения находятся между $2,0$ и $5,0 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$ это означает высокое содержание аллохтонного ОВ в воде, а если меньше $1 \text{ л мг}^{-1} \text{ м}^{-1}$ – то автохтонного [483].

Также для характеристики ОВ природных вод используют такие показатели как E_2/E_3 (соотношение значений светопоглощения при длинах волн 250 и 365 нм), E_2/E_4 (254 и 436 нм) и E_4/E_6 (465 и 665 нм). Соотношение E_2/E_3 возрастает с уменьшением ароматичности и молекулярной массой ГВ [439; 481], что позволяет судить об их содержании в водном объекте. Показатель E_2/E_4 используется для измерения степени гумификации [562] о прогрессе которой судят по возрастанию этого соотношения.

Для установления природы ОВ можно также использовать отношение цветности воды к содержанию органического углерода ($\text{ЦВ}/C_{\text{орг}}$) [166]: при невысоких значениях в воде преобладает автохтонное ОВ, а при высоких – аллохтонное. Так, в Рыбинском водохранилище соотношение $\text{ЦВ}/C_{\text{орг}}$ изменялось в пределах от $2,62$ до $6,64$ в различные периоды наблюдений [175]. Минимальные значения были отмечены летом при активной вегетации фитопланктона, а максимальные – в весенний, что связано с интенсивным выносом аллохтонного ОВ в этот период с тальми водами.

Светопоглощение природной воды различных источников происхождения отличается в зависимости от состава. Так, спектры поглощения морской воды, где подавляющая часть ОВ представлена автохтонным, разнятся от спектров воды из пресных источников, где помимо автохтонной составляющей присутствует и аллохтонная [24]. Кроме того, в ходе спектральных исследований, проведенных на разнотипных водных объектах Карелии, было установлено, что для аллохтонного ОВ характерна большая интенсивность светопоглощения, чем для

автохтонного. Так, светопоглощающая способность (отношение интегральной интенсивности к ХПК – $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$) аллохтонного ОВ в видимой и УФ области составляет 20 и 425, а автохтонного – 1,0 и 56 $(\text{мг О})^{-1} \text{ см}^{-2}$ соответственно [82].

Исходя из проведенного обзора особенностей строения автохтонного и аллохтонного ОВ, можно выделить их следующие качественные отличительные признаки, которые были отмечены еще Б. А. Скопинцевым и И. А. Гончаровой [166]:

1. соотношение ПО:ХПК (для автохтонного ОВ они меньше, чем для аллохтонного);
2. соотношение $C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}$ (для аллохтонного ОВ они выше, чем для автохтонного);
3. способность к биохимическому окислению (автохтонное ОВ – легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое);
4. интенсивность светопоглощения в видимой и УФ области спектра и их отношение к ХПК или $C_{\text{орг}}$ (показатели $SUVA_{254}$, $SUVA_{285}$, $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$, $\text{ЦВ}/C_{\text{орг}}$ – для автохтонного ОВ они меньше, чем для аллохтонного).

Основываясь на указанных качественных признаках автохтонного и аллохтонного ОВ, П. А. Лозовиком с соавторами [82] был предложен эмпирический способ оценки доли автохтонного ОВ. Выведенное с помощью математического моделирования с использованием многочисленных данных по водным объектам гумидной зоны, эмпирическое уравнение включает в себе представление об особенностях светопоглощения автохтонного и аллохтонного ОВ, а также разную степень их окисления перманганатом калия. Данное уравнение показывает связь доли автохтонного ОВ с ХПК, ЦВ и ПО воды:

$$\rho_{\text{авт}} = \frac{0,62 \cdot \text{ХПК}}{Hum} - 0,35, \quad (1.1)$$

где $Hum = \sqrt{\text{ЦВ} \cdot \text{ПО}}$. Hum – показатель гумусности воды, и он является одним из основных компонентов классификации поверхностных вод гумидной зоны [85]. Коэффициенты в указанной формуле получены путем подбора с помощью множественных итераций на многомерном массиве данных, содержащем информацию о косвенных показателях содержания ОВ в поверхностных водах Карелии [82]. С помощью данной эмпирической формулы был проведен расчет доли автохтонного и аллохтонного ОВ в разнотипных озерах Карелии, отличающихся по гумусности и уровню трофии. В результате было установлено, что аллохтонное ОВ превалирует в большей части водных объектов Карелии (более 80 %), но в высокоэвтрофных озерах и водоемах, отличающихся большим удельным водосбором, преобладает автохтонное ОВ.

Наряду с оптическими характеристиками ($SUVA_{254}$, E_2/E_3 , E_2/E_4) для характеристики ОВ природных вод, по аналогии с ГВ, также широко применяется диаграмма Ван Кревелена [564] в координатах Н:С-О:С. Повышенное значение Н:С указывает на большее содержание

алифатических цепочек, что характерно для компонентов автохтонного ОВ (углеводов, липидов, белков). Отношение О:С показывает наличие кислородсодержащих функциональных групп, большее количество которых характерно для аллохтонного ОВ, чем для автохтонного, поэтому оно более окисленное [410]. Диаграмма Ван Кревелена широко используется для установления состава ОВ природных вод, поскольку различные классы ОВ имеют отличную друг от друга комбинацию Н:С и О:С [344; 522]. Так, было установлено, что для липидов отношение Н:С изменяется в пределах 1,5-2,0, а О:С = 0-0,3, углеводов Н:С = 1,5-2,0; О:С = 0,67-1,2, белков Н:С = 1,5-2,2; О:С = 0,3-0,67, а лигнина Н:С = 0,7-1,5; О:С = 0,1-0,67 [344]. Зная комбинацию Н:С и О:С, можно не только указать какое ОВ (автохтонное или аллохтонное) превалирует в водоеме, но и предположить источник его происхождения. Так, было выявлено, что ОВ водорослевого происхождения содержит больше липидов, а ОВ из высших растений – лигнинов и танинов, что отражается на диаграмме Ван Кревелена [410].

Подводя итог необходимо отметить, что несмотря на многочисленные исследования содержания (растворенного и взвешенного) ОВ природных вод, компонентов его состава [111; 167; 200; 207; 408; 429], процессов образования [112; 355; 425; 553], трансформации и деструкции [94; 163; 212; 232], а также существующие качественные отличительные признаки автохтонного и аллохтонного ОВ, оценка их содержания в природных водах и установление их роли в экологическом состоянии водных объектов остается до сих пор нерешенной задачей. В данной работе предлагается новый методический подход к оценке качественного и количественного состава ОВ поверхностных вод гумидной зоны с учетом его автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В Карелии насчитывается более 60 тысяч озер и среди них самые крупные озера Европы – Ладожское и Онежское (рисунок 2.1). Геологические особенности региона, рельеф тектонико-ледникового происхождения и обилие осадков при слабом испарении обусловили наличие большого обилия небольших рек и протоков, соединяющих многочисленные озера, образуя озерно-речные системы [107].

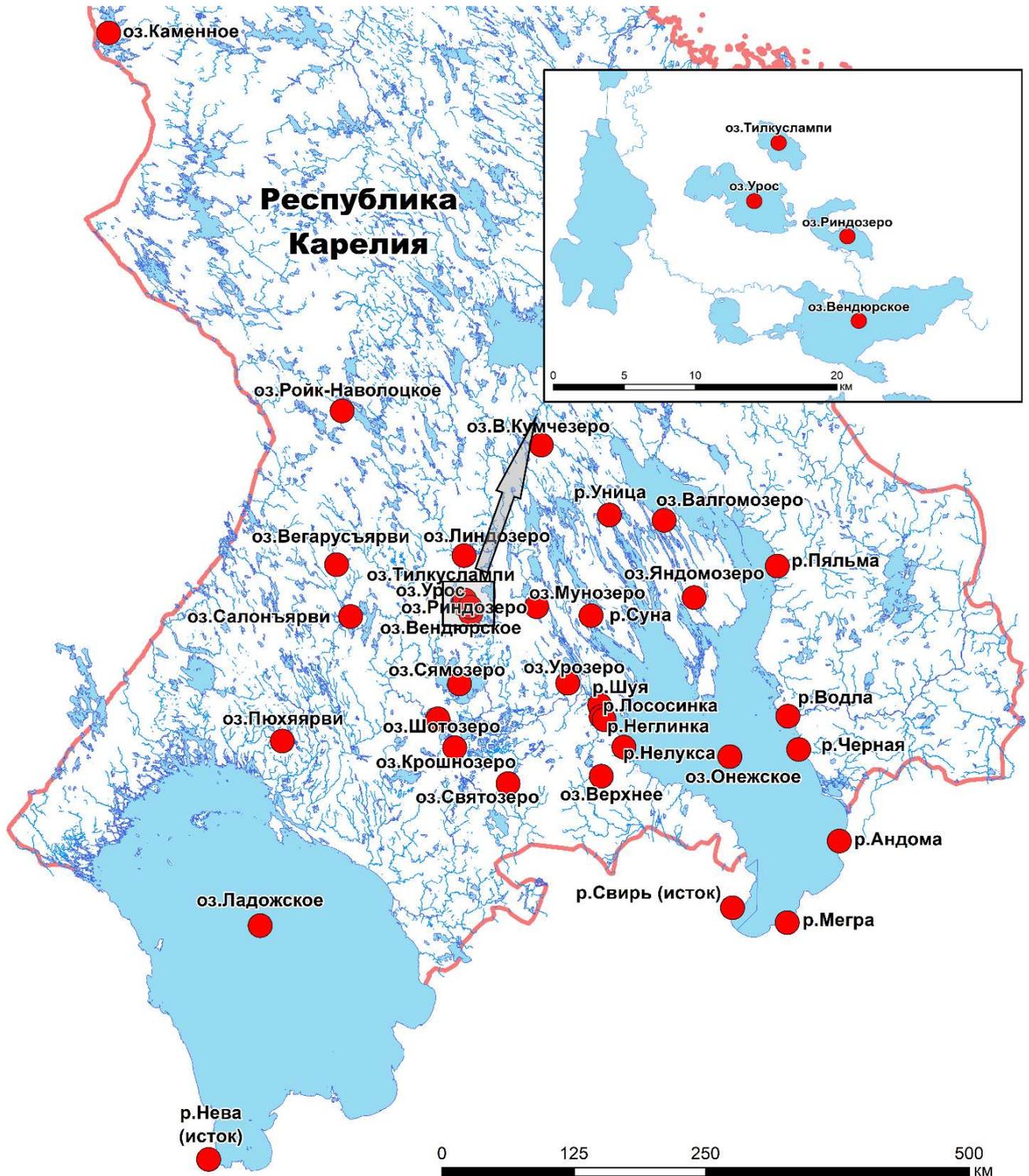


Рисунок 2.1 – Карта района исследований

Все природные водные объекты Карелии в своем роде индивидуальны по своему химическому составу. К основным особенностям вод гумидной зоны можно отнести низкую минерализацию и высокую вариабельность содержания ОВ, общего фосфора, железа и CO₂, что непосредственно влияет на такие характеристики водного объекта, как гумусность, щелочность и уровень трофии [85]. Содержание ОВ в поверхностных водах изменяется в очень широких пределах от очень низких (~ 1 мг/л) до очень высоких (более 90 мг/л) [85]. Высокие концентрации ОВ в водных объектах региона связаны с высокой заболоченностью территорий, на которые приходится около 37 % всей Карелии [60]. Однако, существуют водоемы богатые автохтонным ОВ, такие водные объекты или являются высокоэвтрофными, или характеризуются медленным водообменом [82]. Содержание общего фосфора, основного лимитирующего биогенного элемента, также варьирует в широких пределах 2-204 мкг Р/л [85]. Кроме того, водоемы Карелии различаются по гидрологическим показателям: удельному водосбору, периоду водообмена, площади водосбора и зеркала. Поэтому, исходя из всего многообразия поверхностных вод гумидной зоны, данный регион может быть выбран для репрезентативной оценки автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих ОВ.

2.1. Объекты исследования и их характеристика

2.1.1. Отбор проб

Исследования в 2012-2020 гг. проводились на 35 разнотипных водных объектах (22 озера и 13 рек). Всего за время работы было отобрано 464 пробы воды в различные сезоны года, на основе которых велась гидрохимическая характеристика водных объектов (336 проб), исследование автохтонного и аллохтонного ОВ (177 проб), ГВ (194 пробы) и изучение природной и антропогенной составляющих ОВ в Кондопожской губе Онежского озера (95 проб).

Сезонные наблюдения (зима-осень) в 2012 г. проводились на истоках озер: Вегарусъярви, Салонъярви, Урос, Урозеро, Вендюрское, Крошнозеро, Святозеро, Валгомозеро и Яндомозеро (рисунок 2.2).

В 2013 г. сезонные исследования были проведены на крупных водоемах: озерах Шотозеро, Сямозеро, Каменное и Онежское, а также в устье р. Шуи. На Онежском озере работа проводилась на нескольких станциях: Петрозаводской (ст. Р2), Кондопожской (ст. К6) и Пухтинской губах и в центральной части озера (ст. С1) (рисунок 2.3). На оз. Каменном были исследованы центральная часть озера и губа Камалахта (рисунок 2.1). На всех озерных станциях осуществлялся отбор интегральных проб от поверхности до дна через 5-10 м, а на реке – с поверхностного горизонта.

В 2014 г. исследования осуществлялись только в период открытой воды на озерах Онежское, Ладожское и Верхнее и р. Неве. В центральной части Онежского озера (ст. С1) и Ладожского (около о. Валаам) отбирались интегральные пробы воды в фотическом слое (0-13 и

0-12 м соответственно) и гипolimнионе (13-60 и 12-90 м соответственно). На р. Неве отбор велся на нескольких станциях: в истоке из Ладожского озера, в среднем течении (рядом с пос. Новосаратовка) и в ее устье. Так как устье р. Невы представляет собой дельту, образованную из нескольких рукавов и водотоков, то в этой точке отбиралась интегральная проба, полученная путем смешения воды из крупных рукавов (Большая Нева, Малая Нева, Большая Невка, Малая Невка) в пропорции, соответствующей их расходу (рисунок 2.4). Отбор проб на малом оз. Верхнее осуществлялся только с поверхностного горизонта (рисунок 2.2).

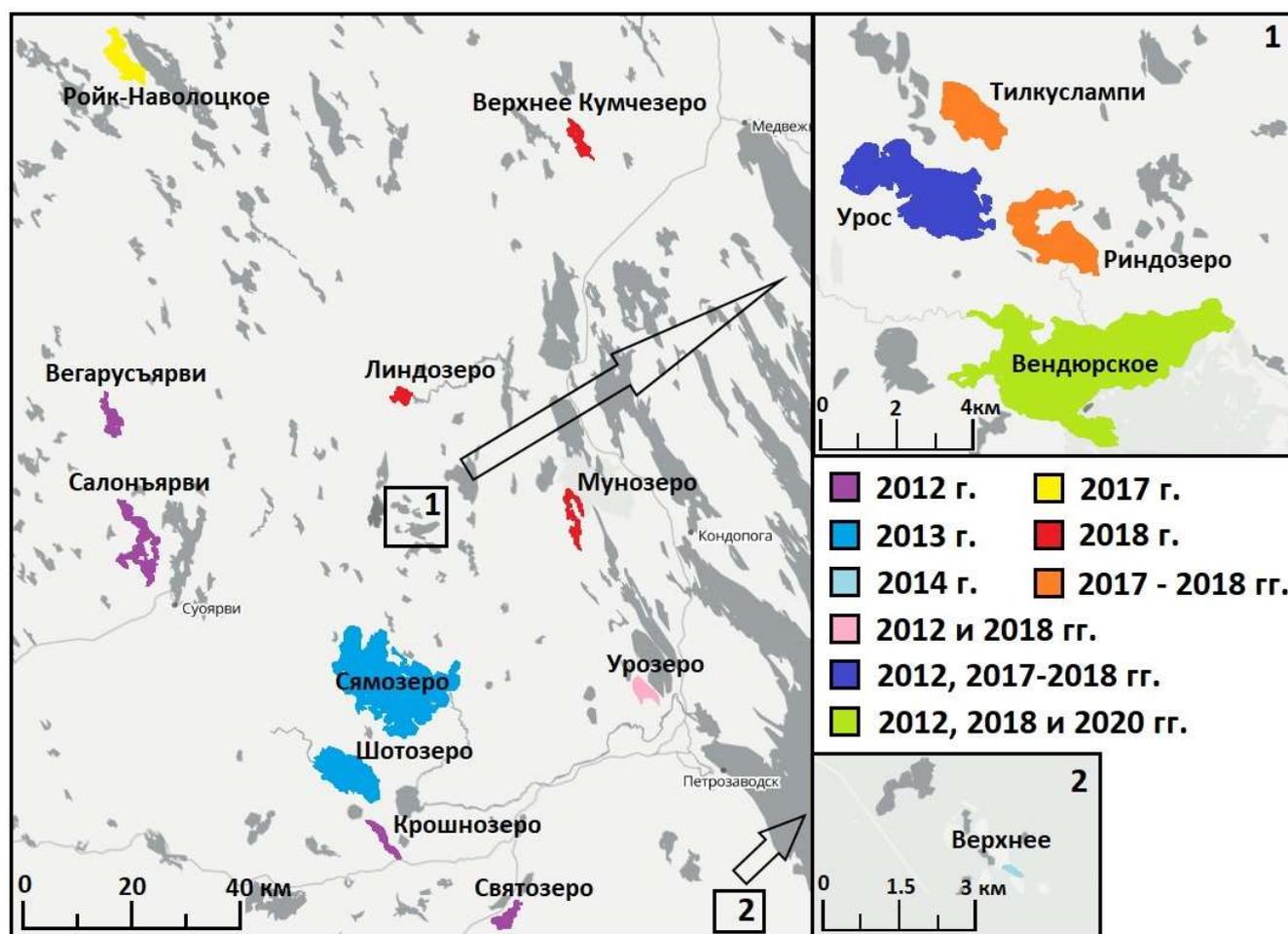


Рисунок 2.2 – Схема отбора проб на малых озерах Карелии (1 – озера Вендюрской группы; 2 – район отбора проб на озере Верхнее)

В 2015 г. сезонные исследования продолжились на Онежском озере (Петрозаводская губа – ст. Р2 и выход из нее близ Ивановских островов – ст. Р4). На этих станциях проводился отбор интегральных проб от поверхности до дна через 5-10 м. С 2015 г. начался сезонный отбор проб на крупных притоках Онежского озера: реках Шуя, Суна, Водла, Андома, Мегра, Уница, Черная, Пяльма и истоке из озера – р. Свирь. В 2015 г. отбор проб осуществлялся в летний и осенний, а в 2016 – в зимний и весенний сезоны (рисунок 2.3).

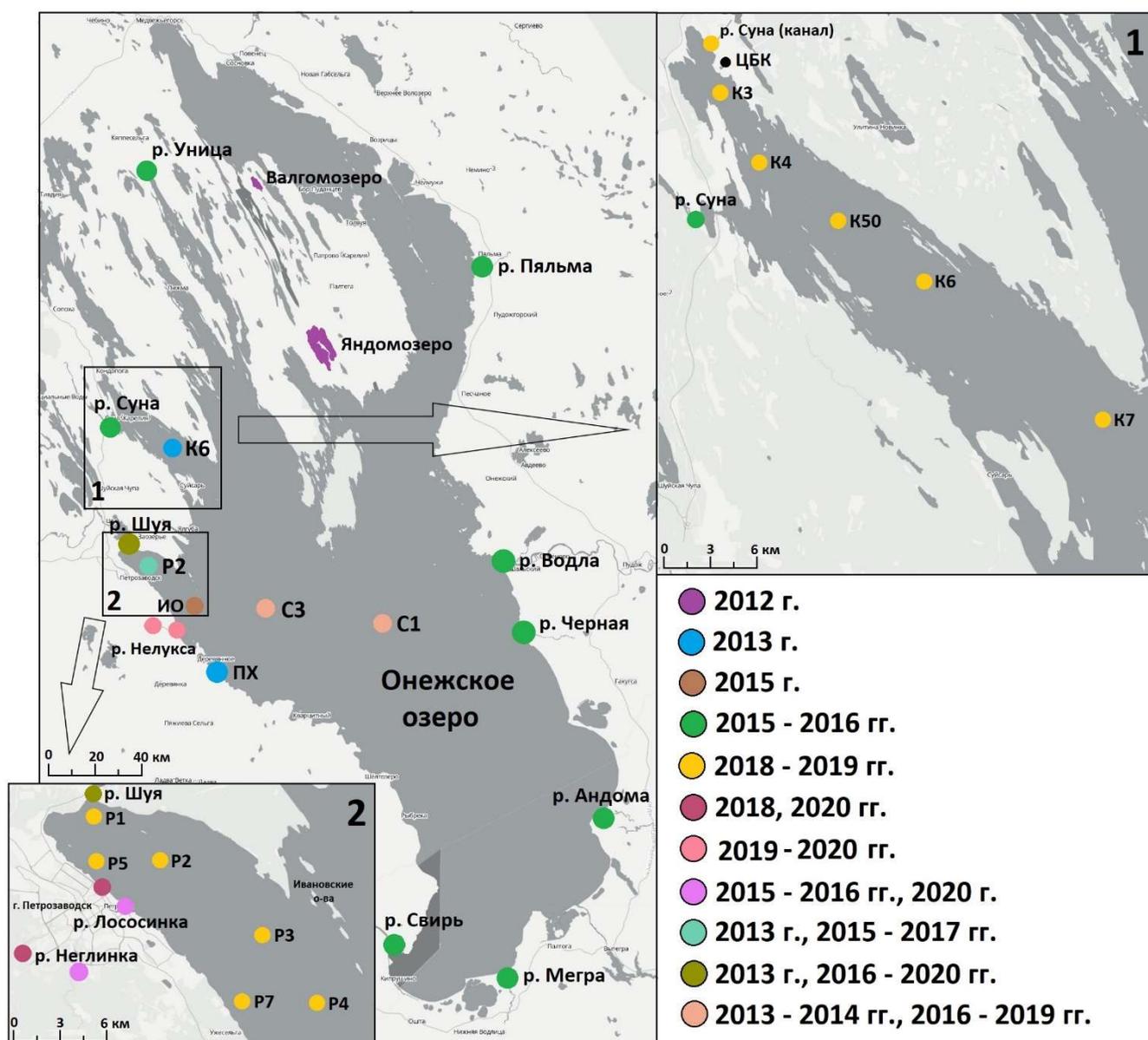


Рисунок 2.3 – Схема расположения станций отбора проб на Онежском озере (1 – Кондопожская губа; 2 – Петрозаводская губа; ПХ – станция отбора в Пухтинской губе; ИО – станция отбора близ Ивановских о-вов), его притоках и истоке р. Свирь

В 2016 г. сезонные наблюдения велись в центре Петрозаводской губы (ст. P2), на выходе из нее (ст. P3) и в центральной части (ст. C3) Онежского озера (рисунок 2.3). Весной и осенью исследования проводили на Ладожском озере близ о. Валаам, на выходе из шхерной части от г. Сортавала и в заливе Хиденселькя. Во всех случаях проводился отбор интегральных проб от поверхности до дна (рисунок 2.4).

В 2017 г. исследования продолжились на Онежском озере (пробы отбирались с поверхностного и придонного горизонтов Петрозаводской губы и центральной части), а также р. Шуе (рисунок 2.3). В различные сезоны 2017 г. были исследованы разнотипные малые озера Карелии: Ройк-Наволоцкое (осень), Тилкуслампи и Пюхярви (весна), Урос и Риндозеро (весна, осень) (рисунок 2.2).

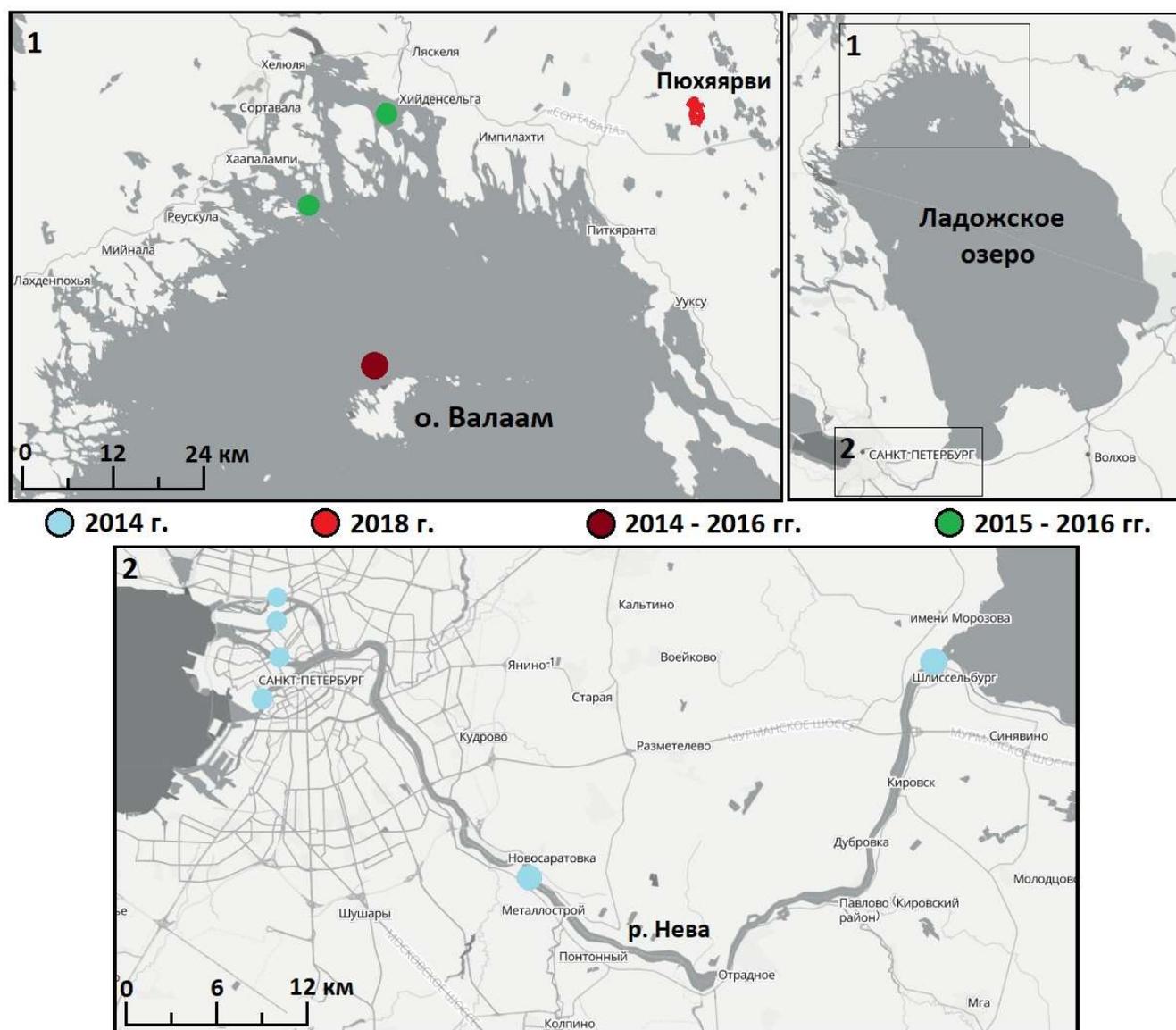


Рисунок 2.4 – Схема расположения станций отбора проб на Ладожском озере (1) и р. Неве (2)

В 2018 г. к ранее исследованным озерам Тилкуслампи, Урос, Урозеро и Риндозеро, были добавлены Мунозеро, Линдозеро и Верхнее Кумчезеро (рисунок 2.2). В этом же году в период открытой воды проводились более детальные работы на Онежском озере. Отбор проб велся на всей акватории Петрозаводской губы (станции P1, P2, P3, P4, P5 и P7) и Кондопожской губы (станции K3, K4, K50, K6 и K7), а также центре озера (ст. C1 и C3). Пробы отбирались с различных горизонтов водного столба (рисунок 2.3). Ежемесячный отбор проб (декабрь 2017-декабрь 2018 гг.) осуществлялся в устье р. Шуи и в устьевой части и верховье р. Неглинки.

В 2019 г. продолжились работы на Онежском озере, в зимний, весенний и осенний периоды были исследованы те же районы озера и по той же схеме, что и годом ранее. Также осенью начался отбор проб в верховье и устье р. Нелуксы, расположенной рядом с г. Петрозаводском. Работы на этой реке продолжились в 2020 г (рисунок 2.3).

В различные сезоны (зима-осень) 2020 г. проводились исследования на притоках Петрозаводской губы Онежского озера (рисунок 2.3): р. Шуя (устье), р. Лососинка (устье, среднее течение), р. Неглинка (устье, верховье) и р. Нелукса (исток из оз. Уварово, устье). Весной и летом продолжились работы на различных акваториях Онежского озера (Петрозаводская и Кондопожская губы, центральная часть озера).

2.1.2. Гидрологическая характеристика исследованных водных объектов

Основная часть исследованных озер располагается на Балтийском кристаллическом щите, поэтому район исследования характеризуется сложной расчлененностью рельефа местности, что обусловлено широким развитием водноледниковых аккумулятивных форм, а также неровностью поверхности подстилающих коренных архейских пород: гнейсов, гранитов, базальтов и др. Однако, южные части территорий бассейнов Ладожского и Онежского озер, расположенных на Русской плите, отличаются наличием палеозойских отложений и равнинным рельефом с широким распространением аккумулятивных форм [396]. На рельеф Карелии большое влияние оказал последний период оледенения (закончился 10-11 тыс. лет назад), в результате которого образовались большие моренные гряды и озы [107]. Поэтому большинство озер имеют продолговатую форму и вытянуты с северо-запада на юго-восток – по направлению движения ледника. Котловины озер имеют ледниковое, тектоническое или ледниково-тектоническое происхождение, определяющие их различия в рельефе дна, изрезанности береговой линии, а также средних и максимальных глубин. Так, наиболее глубоким из изученных малых водоемов является озеро тектонического происхождения Урозеро (таблица 2.1), его максимальная глубина составляет 35,0 м, а наибольшая глубина в ледниковом оз. Тилкуслампи не превышает 1,3 м. К самым малым озерам относятся Тилкуслампи, Риндозеро и Урос, площади их водных зеркал составляют 1,4, 1,8 и 3,4 км² соответственно, а к самым крупным, не учитывая Онежское и Ладожское, – озера Сямозеро и Каменное, площадь зеркала которых составляет 266,0 и 95,5 км² соответственно (таблица 2.1). Исследованные водные объекты отличаются по гидрологическим показателям. Так, удельный водосбор ($\Delta F_{уд}$) исследуемых озер изменяется от 0,9 (Урозеро) до 695,2 (Линдозеро), а условный водообмен (τ) – от 0,01 (Линдозеро) до 20 (Урозеро).

Среди основных процессов почвообразования на территории Карелии можно выделить подзолообразование и заболачивание, что характерно для районов, находящихся в гумидной зоне. Территория Карелии на 70 % покрыта лесами [44], поэтому основными типами почв в регионе являются дерново-подзолистые, разной степени оподзоленные суглинистые и песчаные, а на пониженных участках рельефа – торфяно-болотистые почвы [7]. Например, преобладающим типом почв в районе бассейна рек Шуи и Суны, где расположена большая часть исследуемых озер, являются подзолистые с железо-гумусовым горизонтом. Средняя заболоченность территории исследованных

озер, находящихся в бассейнах этих рек составляет 19 %, а наибольшая (46 %) в районе озер Салонъярви и Вегарусъярви. Карелия расположена в гумидной зоне, ее территория избыточно увлажнена за счет поступления морских циклонических масс с Атлантики. Годовое количество осадков в юго-западной части Карелии составляет 601-650 мм, в районе Ладожского озера – 651-700 мм, а в северной части – 501-550 мм [109]. Превышение осадков над испарением влияет на постоянное увлажнение почвогрунтов и как следствие вымывание из них ГВ.

Таблица 2.1 – Морфометрические и некоторые гидрологические характеристики исследованных озер [107]

Озеро	Площадь водосбора, км ²	Площадь зеркала, км ²	Средняя глубина, м	Объем водных масс, км ³	Удельный водосбор (ΔF _{уд})	Коэффициент условного водообмена (τ), год ⁻¹
Ладожское	258300	17700	51,0	910,0	14,6	11,80
Онежское	53100	9720	30,0	295,0	5,5	15,60
Сямозеро	1550	266,0	6,7	1,790	5,8	3,13
Каменное	572	95,5	8,0	0,767	6,0	2,64
Шотозеро	5540	74,0	3,1	0,228	74,9	0,13
Салонъярви	1640	46,1	2,6	0,120	35,6	0,23
Яндомозеро	69,7	30,1	4,3	0,130	2,3	3,76
Ройк-Наволоцкое	1485	25,1	2,6	0,064	59,2	0,12
Вегарусъярви	171	13,8	4,4	0,056	12,4	0,96
Урозеро	12,1	13,4	12,0	0,161	0,9	20,00
Мунозеро	25,6	13,2	14,5	0,190	1,9	15,80
Верхнее Кумчезеро	39,6	11,0	4,6	0,051	3,6	2,90
Вендюрское	79,8	10,1	6,1	0,061	7,9	2,29
Святозеро	40,6	9,9	6,8	0,067	4,1	4,21
Крошнозеро	173	8,9	5,7	0,051	19,4	0,88
Линдозеро	4380	6,3	3,2	0,0202	695,2	0,01
Пюхьярви	-	4,5	2,6	0,012	-	-
Урос	7,9	4,2	2,3	0,010	1,9	2,47
Валгомозеро	10,4	3,4	8,8	0,030	3,1	6,27
Риндозеро	32,9	1,8	4,6	0,008	18,3	0,80
Тилкуслампи	10,7	1,4	0,8	0,001	7,6	0,27

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Онежское озеро

Онежское озеро относится к крупнейшим водоемам Европы, площадь водосбора оценивается в 66300 км² [192], а площадь зеркала – 9720 км², при этом 250 км² относится на 1500 больших и малых островов [108]. Формирование химического состава вод Онежского озера происходит в основном за счет речного стока с водосборной территории, который в среднемноголетнем аспекте составляет 17,3 км³ или 73 % от притока [9; 84]. Несмотря на то, что в водоем впадает 6765 рек общей длиной 22741 км, около 95 % всех водотоков имеют длину менее 10 км. Самыми крупными

водотоками длиной более 100 км являются реки Шуя, Суна и Водла [21; 109]. Из озера вытекает р. Свирь, которая впадает в Ладожское озеро и является его основным притоком. Уровень воды в озере зарегулирован плотиной Верхне-Свирской гидроэлектростанцией (ГЭС). На водосборе Онежского озера расположено 9516 озер общей площадью 13441 км², но подавляющая часть водоемов имеет площадь 1 км², при этом озерность водосбора составляет 20 %.

Центральная и южная части озера имеют довольно ровную береговую линию и ровный рельеф дна с мощной толщей озерных отложений. Особенностью северной части Онежского озера является сложный рельеф дна с довольно резкими перепадами глубин и наличие большого количества губ и заливов, изолированных от основной водной массы озера, на побережье которых расположены крупные промцентры и населенные пункты. Такая сложность геологического строения озера заключается в том, что оно располагается на границе Балтийского щита и Русской плиты [193]. Средняя глубина озера составляет 31 м, а наибольшая – 120 м [107].

К районам, подверженным наибольшему антропогенному влиянию, относятся Петрозаводская и Кондопожская губы [310]. Первая расположена в северо-западной части Онежского озера и составляет 0,8 % его площади. Губа является высоко проточной, а период ее водообмена с учетом внешнего водообмена с озером составляет 0,13 года [92]. Это связано с небольшим объемом губы (1,2 км³), ее морфометрическими характеристиками (широко открытая котловина с постепенным уклоном в сторону открытой части озера) и значительным поступлением в ее вершину вод р. Шуи (3,1 км³/год). Кроме того, на состав воды в губе влияет сброс сточных вод с очистных сооружений г. Петрозаводска, которые расположены на выходе из губы, напротив станции Р7 (рисунок 2.4). В период открытой воды такое расположение способствует их быстрому перемешиванию с водными массами, разбавлению и выносу в открытую часть озера. Поэтому на формирование химического состава губы оказывают большое влияние воды из центральной части Онежского озера и р. Шуи, а также сточные воды г. Петрозаводска [310].

Кондопожская губа представляет собой один из крупнейших и глубоководных районов Онежского озера (объем водной массы около 4,7 км³). В вершинную часть губы через Кондопожский канал поступает около 90 % речных вод Суны (2,5 км³), сток которой зарегулирован Кондопожской ГЭС. Кондопожская губа имеет сложный изрезанный рельеф дна с множеством островов и резкими перепадами глубин, в центральной части расположена депрессия с максимальной глубиной 106 м. Чашевидный профиль губы и её изолированность от открытой части озера определяет замедленный период водообмена, который с учетом внешнего водообмена с озером составляет 1,02 года [92]. В вершинной части губы расположен Кондопожский ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, основным компонентом ОВ сточных вод которого являются ЛСФ [158]. Комбинат функционирует с 1929 г., в то время как очистные сооружения были введены в работу только с 1983 г. Надо отметить, что еще до 1979 г. пока не был введен в эксплуатацию рассеивающий выпуск, сброс сточных вод в озеро

осуществлялся непосредственно у береговой линии [153]. За 90 лет работы предприятия объем сброса сточных вод в Кондопожскую губу менялся в широких пределах (рисунок 2.5): в довоенные годы он не превышал 7 млн м³/год, в послевоенные годы и до 1991 наблюдался интенсивный рост производства бумаги и, соответственно, выброса сточных вод до рекордных значений в ~ 70 млн м³/год, который в начале 90-х значительно снизился по причине экономического спада [54]. В последующие годы объем производства и сточных вод заметно уменьшились [28-41]. В последние пару десятилетий объем сточных вод составляет 45-55 млн м³ в год [153; 155].

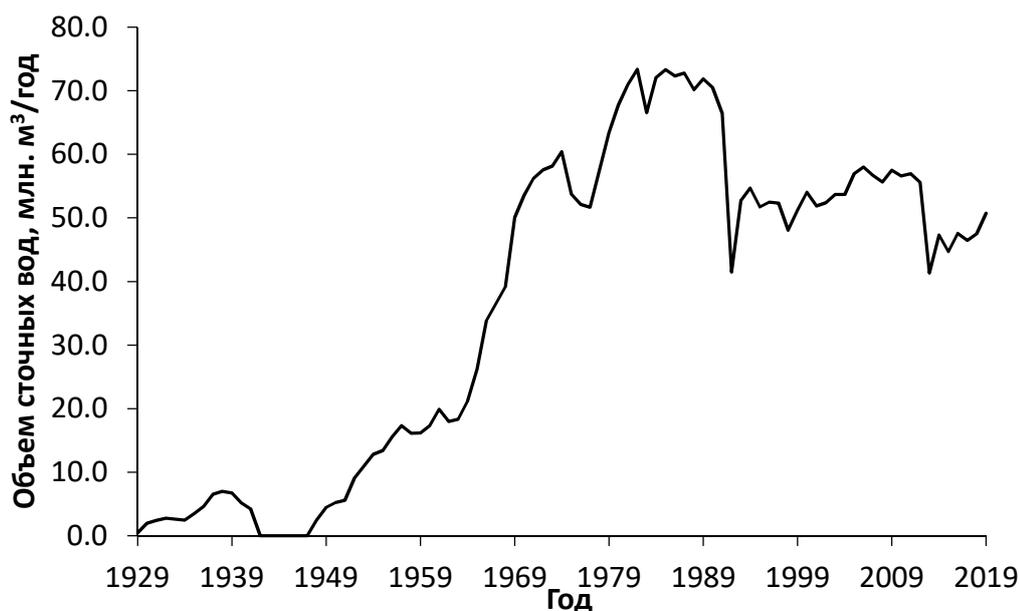


Рисунок 2.5 – Динамика сброса сточных вод Кондопожским ЦБК в 1929-2018 гг. [28-41; 54]

Ладожское озеро

Ладожское озеро первое по величине озеро Европы, площадь его водосбора составляет 258300 км². К территории Карелии относится 40 % акватории озера (северная часть). В его бассейн входят водосборы рек Свирь, Воукса и Волхов, соединяющие Ладожское озеро с озерами Онежское, Сайма (Финляндия) и Ильмень, а также реки, непосредственно впадающие в озеро. Единственным истоком является р. Нева. Северный шхерный район Ладожского озера характеризуется сильно изрезанной береговой линией со множеством островов, отделяемых узкими проливами, и сложным рельефом дна с резкими перепадами глубин, которые могут достигать 70-230 м. Северная часть водосборного бассейна расположена в пределах Балтийского кристаллического щита, который сформирован породами архейского и протерозойского возраста: гранитами, гнейсами, кварцитами и др., только местами прикрытыми четвертичными отложениями [65]. Центральная и южная части озера, расположенные в пределах Русской плиты, имеют ровную береговую линию и ровный рельеф дна с глубинами 20-70 м, который покрыт мощным слоем четвертичных отложений. Ладожское озеро является глубоководным водоемом, средняя глубина составляет 51,0 м, а максимальная – 230 м [107].

Загрязнение Ладожского озера начало интенсивно проявляться во второй половине прошлого века. До 1960-х годов озеро было олиготрофным, среднее содержание общего фосфора в нем составляло 10 мкг/л [125]. Однако, в последующие годы под воздействием сильнейшего антропогенного евтрофирования приобрело мезотрофный статус [65; 124]. В настоящее время основные источники загрязнения озера расположены на реке Волхов, которая принимает сточные воды многих предприятий, расположенных на ее водосборе [65]. В северной части озера основную нагрузку оказывает Питкярантский целлюлозно-бумажный завод с сульфатной варкой целлюлозы, работающий с 1921 г. Замедленный водообмен этой части Ладожского озера с основными водными массами способствует накоплению загрязняющих веществ и ухудшению экологической обстановки.

Гидрологическая характеристика рек

Большая часть исследованных рек, а именно Шуя, Суна, Водла, Андома, Мегра, Уница, Пяльма, Черная, Неглинка, Лососинка и Нелукса, являются притоками Онежского озера. Кроме того, были исследованы истоки Онежского и Ладожского озер – реки Свирь и Нева соответственно.

Реки Шуя, Суна и Водла относятся к крупнейшим притокам Онежского озера, площадь их водосборов составляют больше половины бассейна озера [108]. На долю четырех наиболее крупных притоков с расходом более $1 \text{ км}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ – рек Шуи, Водлы, Суны и Андомы – приходится около 60 % суммарного речного притока в озеро [159] (таблица 2.2). Реки северной и южной частей бассейна Онежского озера значительно отличаются друг от друга особенностями русла и химическим составом воды, связанными, в первую очередь, с различиями подстилающих пород и рельефа местности. Притоки северной части бассейна озера (Шуя, Суна, Уница и Пяльма) довольно молодые с невыработанными порожистыми руслами, большими уклонами, а их сток характеризуется высокой степенью естественного регулирования озерами – 3-18 % [108]. Что касается южных притоков (Водла, Андома, Мегра и Черная), то они более старые, отличаются хорошо выработанными руслами, меньшей озерностью (1-3 %) и большей заболоченностью территории (5-20 %), которая достигает 24 % в бассейне р. Водлы [108].

Река Водла является первым по величине сток притоком Онежского озера, ее длина достигает 149 км, а объем стока – $4,70 \text{ км}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. Озеро Водлозеро, из которого река берет начало, является самым большим на водосборе, а общая озерность составляет 5,6 %. На водосборной территории Водлы находятся многочисленные болота и заболоченные территории.

Река Шуя – второй по величине стока приток Онежского озера – впадает в Петрозаводскую губу. Ее длина составляет 194 км, объем стока $3,02 \text{ км}^3 \cdot \text{год}^{-1}$, а водосбор площадью 10,1 тыс. км^2 достаточно освоен в хозяйственном отношении. Более 20 % его территории заболочено, основная часть болот располагается в верхнем течении реки [21]. Сток реки зарегулирован расположенными на нем озерами, в верхнем течении реки находятся водоемы Вегарусъярви и Салонъярви, а оз. Шотозеро – в

среднем течении и практически является ее озеровидным расширением (92 % всего объема притока озера приходится на р. Шуя). Озеро Сямозеро – крупнейшее в бассейне р. Шуи (площадь зеркала 266 км²). На ее водосборе также находятся исследованные в данной работе водоемы Салонъярви, Вегарусъярви, Шотозеро, Мунозеро, Урозеро, Крошнозеро и Святозеро.

Таблица 2.2 – Гидрологическая характеристика исследованных рек и их водосборов [9; 19; 58]

Река	Объем стока, км ³ ·год ⁻¹	Длина, км	Водосбор		
			Площадь, тыс. км ²	Озерность, %	Заболоченность, %
Нева	78,9	74	5/281*	17	13
Свирь	18,6	224	84,4	12-15	18
Водла	4,70	149	13,7	5,6	24
Шуя	3,02	194	10,1	10,4	~20
Суна	2,28	280	7,67	12,9	19
Андома	1,00	142	2,57	1,3	12
Мегра	0,35	93	1,73	4,0	6
Пяльма	0,42	72	0,91	1,7	10
Чёрная	0,20	88	0,62	<1	8
Уница	0,15	55	0,34	2,4	10
Лососинка	0,12	25	0,30	5,7	10
Неглинка	0,02	14	0,05	<1	10
Нелукса	-	9,7	0,03	2,3	8,7

Примечание: числитель – собственный водосбор, знаменатель – включая озера

Река Суна – третий по величине стока приток Онежского озера, река берет начало из оз. Кивиярви и впадает в Кондопожскую губу. Русло Суны характеризуется большим количеством порогов, на ней находится водопад Кивач (высота общего падения 10,7 м), полное падение реки составляет 325 м. В 1939 г. на р. Суне была построена Кондопожская гидроэлектростанция (ГЭС) и основной сток реки был перенаправлен на нее, а сток воды через старое русло снизился до 5-15 %. Река Суна зарегулирована многочисленными озерами, а заболоченность составляет около 19 %, достигая наибольшей величины в средней части реки (29 %). К озерам, находящимся на ее водосборе Суны и исследованным в этой работе, относятся Ройк-Новолоцкое, Верхнее Кумчезеро, Тилкуслампи, Вендюрское, Урос, Линдозеро, Риндозеро.

Река Свирь вытекает из Онежского озера и является самым крупным притоком Ладожского. Ее длина достигает 224 км, а площадь водосборной территории с учетом бассейна Онежского озера составляет 84,4 тыс. км², озерность – 12-15 %, а заболоченность – 18 % [170]. Сток реки зарегулирован плотинами двух ГЭС: Верхне-Свирской и Нижне-Свирской. Свирь – судоходная река.

Река Нева вытекает из Ладожского озера. Она берет начало в Шлиссельбургской губе и впадает в Невскую губу Финского залива, где вблизи устья делится на множество рукавов, образуя дельту. Длина реки составляет 74 км, среднемноголетний объем стока – 79,2 км³/год.

Возраст Невы варьируется от 3 до 4 тыс. лет, а ее русло до сих пор продолжает формироваться [183]. Площадь водосбора реки, включая водосбор Ладожского озера, составляет 281,1 тыс. км², а ее залесенность, заболоченность и озерность – 55 %, 13 % и 17 % от общего водосбора соответственно [594]. Нева является судоходной.

Среди исследованных рек к малым (длина 10-25 км) относятся Лососинка, Неглинка и Нелукса, они являются притоками Петрозаводской губы Онежского озера, при этом Лососинка и Неглинка протекают по территории г. Петрозаводска, а р. Нелукса располагается в непосредственной близости от полигона захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) г. Петрозаводска, загрязненные воды которого оказывают влияние на качество воды в ней [157].

2.2. Методы химического анализа

Пробы воды на химический анализ отбирались батометром Руттнера с различных горизонтов водной толщи. На реках отбор проб осуществляли только с поверхности, а на озерах с различных горизонтов (поверхностного, промежуточного и придонного). Кроме того, в некоторых случаях проводился отбор интегральных проб, которые получали путем смешения воды с различных слоев водной толщи. На месте отбора проб измеряли температуру воды электротермическим датчиком и осуществляли консервацию проб (O_2 , $P_{общ}$, $Fe_{общ}$, тяжелых металлов) для предотвращения изменения химического состава.

Все химические анализы поверхностных вод осуществлялись по аттестованным или оригинальным, разработанным в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН, методикам (таблица 2.3). Так, в 2012-2013 гг. цветность определяли фотометрическим методом, по интегральной интенсивности светопоглощения в видимой области спектра 400-700 нм [90]. Методика определения органического углерода основана на фотохимическом окислении ОВ в присутствии персульфата аммония до CO_2 и последующее измерение его количества с помощью ИК-Фурье спектрометра [51]. Доли автохтонного и аллохтонного ОВ оценивались по эмпирической формуле [82] и физико-химической методике, которая заключается в разделении ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-целлюлоза) в объеме жидкости [89]. Методики разделения ОВ на составляющие и оценки содержания $C_{орг}$ подробно изложены в главах 3.1 и 3.2 соответственно.

Таблица 2.3 – Методы химического анализа воды

Параметр	Метод определения	Минимально определяемая концентрация	Погрешность метода (стандартное отклонение)	Нормативный документ, источник
1	2	3	4	5
Электропроводность (κ)	Электрометрическое определение	5 мкСм/см	5-200 мкСм/см – 10 % 5000-10000 – 5 %	[135]
Na^+ , K^+	Пламенно-фотометрическое определение	Na^+ : 0,5 мг/л K^+ : 0,25 мг/л	Na^+ : 0,1-50 мг/л – 3 % K^+ : 0,1-50 мг/л – 2 %	[126]
Ca^{2+} , Mg^{2+}	Атомно-абсорбционная спектрометрия	Ca^{2+} : 0,2 мг/л Mg^{2+} : 0,04 мг/л	Ca^{2+} : 0,2-50 мг/л – 3,6 % >50 мг/л – 2,0 % Mg^{2+} : 0,04-1,0 мг/л – 14 % 0,1-50 мг/л – 2,5 %	[119]
SO_4^{2-}	Фотометрическое определение с хлоридом бария и сульфоназо III, $\lambda = 610$ и 640 нм	0,5 мг/л	0,5-2,5 мг/л – 3,5 %	[8]
Cl^-	Фотометрическое определение с роданидом ртути и нитратом железа III, $\lambda = 460$ нм	0,1 мг/л	0,5-2,0 мг/л – $S_r = 0,035$ 2,0-6,0 мг/л – $S_r = 0,08$ 6,0-10,0 мг/л – $S_r = 0,23$	[8]
HCO_3^-	Потенциометрическое определение двухточечным титрованием до pH 4,5 и 4,2	2 мг/л	10-500 мг/л – 2-10 %	[134]
pH	Потенциометрическое определение	-1 ед, pH	$\pm 0,1$ ед, pH	[136]
NH_4^+	Фотометрическое определение с гипохлоритом и фенолом, $\lambda = 630$ нм	0,005 мгN/л	0,02-0,05 мгN/л – 3,5 % 0,05-0,10 мгN/л – 2,0 % 0,10-0,20 мгN/л – 1,0 %	[128]
NO_2^-	Фотометрическое определение с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилен-диамином, $\lambda = 543$ нм	0,001 мгN/л	0,005-0,050 мгN/л – 1,2 % 0,050-0,300 мгN/л – 0,5 %	[138]
NO_3^-	Восстановление до NO_2^- на Cd редуторе и определение NO_2^-	0,003 мгN/л	0,01-0,10 мгN/л – 5,0 % 0,10-0,30 мгN/л – 2,0 %	[139]
$N_{\text{общ}}$	Окисление $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде под давлением и определение NO_3^-	0,1 мгN/л	0,2-1,0 мгN/л – 4,5 %	[140]

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5
$P_{\text{мин}}$	Фотометрическое определение с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой, $\lambda = 882$ нм	5 мкгР/л	20-50 мкгР/л – 1 % 50-200 мкгР/л – 0,5 %	[127]
$P_{\text{общ}}$	Окисление $K_2S_2O_8$ в кислой среде и определение фосфатов	5 мкгР/л	10-40 мкгР/л – 6,5 % 40-200 мкгР/л – 3,5 %	[129]
CO_2	Титриметрическое определение до $pH=8,3$	0,1 мг CO_2 /л	При $pH = 5-6$ – 15 %	[137]
O_2	Титриметрическое определение по Винклеру	0,02 мг O_2 /л	1-7 мг O_2 /л – 2,0 % 7-15 мг O_2 /л – 1,0 %	[130]
БПК ₅	Скляночный кислородный метод	0,25 мг O_2 /л	0,5-2,0 мг O_2 /л – 10 % 2,0-6,0 мг O_2 /л – 5,0 %	[131]
$Fe_{\text{общ}}, Mn$	Атомно-абсорбционное определение	0,01 мг/л	Fe: 0,05-0,2 мг/л – 8 % 0,2-1,0 мг/л – 5 % 1,0-10,0 мг/л – 2 % Mn: 0,01-0,05 мг/л – 10 % 0,05-0,1 мг/л – 5 % 0,1-2,0 мг/л – 2 %	[120]
SiO_2	Фотометрическое определение с молибдатом аммония, $\lambda=410$ нм	0,1 мгSi/л	0,5-1,0 мгSi/л – 3,5 % 1,0-15 мгSi/л – 2,0 %	[133]
Chl «а»	Спектрофотометрическое определение после фильтрования на мембранных фильтрах с размером пор 0,45 мкм, $\lambda = 630, 645, 663, 750$ нм	0,2 мкг/л	0,5-10,0 мкг/л – 15 %	[26]
Взвешенное вещество	Весовое определение после фильтрования на мембранных фильтрах с размером пор 0,9 мкм	0,25 мг/л	0,5-1,0 мг/л – 22 % 1,0-10 мг/л – 18 % 10-100 мг/л – 12 % 100-5000 мг/л – 9 % 5000-10000 мг/л – 5 %	[123]

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5
Тяжелые металлы	Атомно-абсорбционное определение	Cd: 0,0005 мг/л Cu: 0,0005 мг/л Ni: 0,002 мг/л Pb: 0,002 мг/л Zn: 0,005 мг/л	Cd: 0,0005-0,005 мг/л – 17 % Cu: 0,0005-0,01 мг/л – 25 % 0,5-5,0 мг/л – 16 % Ni: 0,002-0,02 мг/л – 19 % Pb: 0,002-0,02 мг/л – 24 % Zn: 0,005-0,02 мг/л – 22 % 0,5-2,0 мг/л – 10 %	[97]
ПО	Титриметрическое определение в кислой среде по Кубелю	0,25 мгО/л	5-50 мгО/л – 3 %	[121]
ХПК	Окисление проб воды $K_2Cr_2O_7$ в сильнокислой среде и титриметрическое определение	3 мгО/л	10-100 мгО/л – 7 %	[132]
ЦВ (2012-2013 гг.)	Фотометрический метод. Определение интегральной интенсивности светопоглощения в диапазоне 400-700 нм	5 град	50-300 град – 5 %	[90]
ЦВ (2014-2020 гг.)	Фотометрическое определение. Измерение при 410 нм	1 град	1-10 град – 40 % 10-50 град – 20 % 50-500 град – 10 %	[122]
$C_{орг}$	Фотохимическое окисление ОВ в присутствии персульфата аммония до CO_2 с его детектированием ИК-Фурье спектрометром	0,5 мг/л	5,5-21 мг/л – 0,1 мг/л	[51]
ЛСФ	Метод дифференциальной УФ-спектроскопии	0,3 мг/л	5 мг/л – 10 %	[93]

Выделение и определение ГВ, как основной части аллохтонного ОВ, и их дальнейшее разделение на фульвовые и гуминовые кислоты основывалось на стандартной методике 5510 В [216] и заключалась в десорбции ГВ с ДЭАЭ-целлюлозы 0,1 N раствора NaOH с последующим определением ХПК или $C_{орг}$. Подробно эта методика рассмотрена в главе 2.2. Определение ЛСФ, как доминирующего компонента ОВ сточных вод ЦБК проводили методом дифференциальной УФ-спектроскопии [93]. Преимуществом данной методики является отсутствие мешающего влияния ГВ, присутствующих в поверхностных водах. В главе 3.3. подробно описана методика оценки автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих ОВ поверхностных вод.

Определение кинетических параметров трансформации аллохтонного и автохтонного ОВ по длительным опытам по кинетике БПК проводилось в 2012-2017 гг. на 20 водных объектах. Подробнее процесс проведения экспериментов и анализ полученных результатов приведены в главе 4.1. Исследование элементного состава ОВ в исследованных объектах проводилось с помощью расчетно-аналитического метода [95], по данным содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ и величине ХПК (глава 4.2.1). Кроме того, проводили исследования форм фосфора и железа в составе ОВ, подробное описание приведено в главе 4.2.2.

Химический анализ проб воды и оценку содержания автохтонного и аллохтонного ОВ проводили в исходной природной воде, в воде после центрифугирования/фильтрования и сорбции. В исходной воде определяли все показатели, указанные в таблице 2.3, а в центрифугированной/фильтрованной и в воде после сорбции – ХПК, ПО, цветность, $C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{общ}$ и $Fe_{общ}$.

Обработка полученных данных осуществлялась с помощью компьютерной программы Microsoft Excel, были рассчитаны следующие статистические параметры: максимальное и минимальное значение, среднее арифметическое, медиана, первый квартиль, второй квартиль, стандартное отклонение. Обобщение полученных по результатам натурных исследований данных и их классификацию проводили с использованием программы для ЭВМ «Автоматизированная информационная система Обработка гидрохимической информации и оценка состояния водных объектов» [1]. Анализ кинетических кривых по тестам БПК осуществляли с применением программного обеспечения Mathcad 2000, а карты распределения различных компонентов ОВ в водных объектах и других химических показателей создавали в программе Surfer 11. Все полученные данные статистически обрабатывали с помощью программы Sofa statistics. Так как большинство химических и физико-химических показателей в поверхностных водах Карелии имеют логнормальное распределение [86], перед статистической обработкой проводилось математическое преобразование данных путем их логарифмирования и проверки полученных частотных распределений на нормальность. После такого преобразования данные большинства из них ($C_{орг}$, ХПК, ПО, ЦВ, $P_{общ}$, температура, содержание ГВ, ЛСФ по ХПК, взвешенного и общего автохтонного ОВ, аллохтонного ОВ) удовлетворяли основным критериям нормальности. Значения

электропроводности и содержания растворенного автохтонного ОВ имели нормальное распределение, поэтому их преобразование не проводилось. Для установления статистически значимых связей между рассматриваемыми показателями применяли тест Пирсона. Для выявления разницы между группами параметров применялся тест ANOVA. Во всех тестах использовался уровень статистической значимости $p=0,01$.

Методика выделения и определения гумусовых веществ из природных вод и их разделение на фульвовые и гуминовые кислоты

С того момента как ГВ были впервые выделены во второй половине 18 века, принцип их выделения из различных природных объектов, будь то почва, торф или вода, до сих пор остается неизменным. Это же касается и разделения ГВ на фульвовые и гуминовые кислоты. Процесс выделения и разделения ГВ основан на их растворимости в щелочах и кислотах и сводится к простым химическим реакциям.

Процесс выделения ГВ состоял из трех основных этапов:

1. Сорбция аллохтонного ОВ на ДЭАЭ-целлюлозе в динамическом режиме [89];
2. Десорбция ГВ раствором щелочи [216];
3. Разделение на фульвовые и гуминовые кислоты;
4. Определения содержания по ХПК или $C_{орг}$.

На первом этапе проводят сорбцию аллохтонного ОВ из 100 мл воды из исследуемого водного объекта на ДЭАЭ-целлюлозе. На втором этапе сорбент, содержащий аллохтонное ОВ, с воронок Шотта аккуратно переносят с помощью стеклянной палочки на заранее подготовленные колонки. Десорбцию ГВ с сорбента осуществляют 0,1 N раствором NaOH, для этого цилиндром отмеряют 47-48 мл приготовленного раствора. Оставшийся на воронках сорбент тщательно промывают несколькими порциями раствора NaOH и переносят на колонки, периодически добавляя раствор щелочи. В результате ГВ, входящие в состав аллохтонного ОВ, с сорбента переходят в раствор:

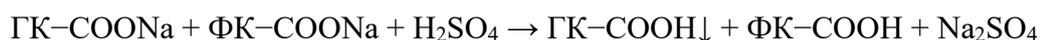


где ДЭАЭ-ГВ – ДЭАЭ-целлюлоза, содержащая ГВ, ГК, ФК – радикалы гуминовой и фульвовой кислот соответственно.

Щелочной раствор, в котором содержались ГВ (раствор фульвовых и гуминовых кислот), при постепенном их вымывании становится темно-коричневого цвета, а ДЭАЭ-целлюлоза приобретает светлый оттенок. Полученный раствор ГВ собирают в 50 мл колбе, нейтрализуют 1,6 мл 2,5 N раствором H_2SO_4 и аккуратно доводят до метки несколькими каплями дистиллированной воды. Для того чтобы получить больший объем ГВ на химический анализ, 50 мл раствора разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Содержание ГВ определяют по ХПК или $C_{орг}$.

В том случае, если в пробе необходимо определить дополнительные химические показатели, таких как ПО, светопоглощение, содержание $N_{\text{орг}}$, $P_{\text{общ}}$, $Fe_{\text{общ}}$, и ЛСФ, то исходный объем пробы воды увеличивали на столько, чтобы конечного раствора выделенных ГВ было достаточно для химического анализа. Если водный объект отличается низким содержанием ГВ (светловодный олигогумусный с содержанием ХПК в исходной воде не выше 12-13 мгО/л, а $C_{\text{орг}}$ – не более 5 мг/л.), то для их концентрирования исходный объем пробы воды увеличивают до 200-300 мл, а полученный раствор ГВ остается равным 100 мл.

Если, помимо ГВ, необходимо установить содержание фульвовых и гуминовых кислот, то для анализа берут 500 мл исследуемой воды и после сорбции получают 250 мл ГВ, 50 мл которого переносят в 100 мл колбу и доводят до метки дистиллированной водой. В полученном растворе определяют содержание ГВ. Оставшиеся 200 мл используют для разделения ГВ на фульвовые и гуминовые кислоты. Для этого экстракт ГВ концентрируют на роторном испарителе до 50 мл. Затем полученный раствор подкисляют концентрированной H_2SO_4 до $pH=2$ и оставляют на сутки. В результате чего в осадок выпадают гуминовые кислоты, а фульвовые остаются в растворе:



Осадок гуминовых кислот фильтруют через мембранный фильтр, сушат при комнатной температуре пару дней, а затем взвешивают. Оставшиеся в растворе фульвовые кислоты разбавляют в 10 раз и определяют их содержание по ХПК или $C_{\text{орг}}$, а также значения ПО, светопоглощение и содержание $N_{\text{орг}}$, $Fe_{\text{общ}}$. Высушенный и взвешенный осадок гуминовых кислот переводят с фильтра в раствор, добавляя 47,5 мл 0,1 N раствора NaOH:



Затем его нейтрализуют 2,5 N раствором H_2SO_4 , получая 50 мл раствора гуминовых кислот, который разбавляют дистиллированной водой до 500 мл и в нем определяют те же показатели, что и в растворе фульвовых кислот.

2.3. Характеристика объектов исследования по химическим показателям

В данном подразделе приведена характеристика водных объектов по химическим показателям, полученным по результатам этой работы в 2012-2020 гг. (всего 336 проб). Характеристика воды озер и рек включала их описание по ионному составу, содержанию ОВ, литофильным и биогенным элементам, газовому составу, загрязняющим веществам (тяжелым металлам). Все полученные исходные данные о химическом составе воды обрабатывали с помощью программы для ЭВМ [1], в результате чего была проведена геохимическая классификация исследованных водных объектов по гумусности, щелочности и уровню трофии по П. А. Лозовику [85] (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Геохимические классы и некоторые химические показатели воды исследованных водных объектов в 2012-2020 гг. (по средним значениям за весь период исследований)

№	Озера и водотоки	n*	Геохимический класс	Hum	F _{общ} , мг/л	ХПК, мгО/л	P _{общ} , мкг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Онежское озеро									
1	Центральная часть (С1)	38	Олигогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные олиготрофные	14	0,08	17,3	8	21,5	7,3
2	Петрозаводская губа (Р2)	49	Мезогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные мезотрофные	24	0,29	25,9	18	17,3	7,0
3	Кондопожская губа (К6)	24	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	17	0,19	20,0	23	20,1	7,2
4	Близ Ивановских островов	8	Олигогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные олиготрофные	13	0,08	20,1	9	22,4	7,3
5	Пухтинская губа	3	Олигогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные мезотрофные	14	0,12	18,7	10	14,0	7,2
Ладожское озеро									
6	На выходе из Сортавальских шхер	9	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные олиготрофные	16	0,08	20,7	9	31,7	7,2
7	О. Валаам	15	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные олиготрофные	17	0,04	23,0	11	28,3	7,4
8	Зал. Хиденселькя	9	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	20	0,19	25,3	14	29,7	7,2

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Малые озера									
9	Урозеро	8	Ультраолигогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные олиготрофные	3	0,04	7,3	5	12,8	7,1
10	Урос	8	Олигогумусные слабощелочностные слабокислые олиготрофные	8	0,14	12,3	8	2,0	6,2
11	Валгомозеро	4	Олигогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	12	0,06	20,4	21	102,1	7,5
12	Вендюрское	7	Олигогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные мезотрофные	14	0,26	17,9	16	8,0	6,6
13	Яндомозеро	4	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	18	0,20	26,7	28	24,5	7,2
14	Крошнозеро	4	Мезогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные эвтрофные	31	0,58	33,5	64	15,9	7,0
15	Святозеро	4	Олигогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные эвтрофные	13	0,15	23,1	48	14,5	7,4
16	Вегарусъярви	4	Мезополигумусные слабощелочностные кислые слабокислые ацидотрофные	45	0,68	39,6	15	0,9	5,4
17	Салонъярви	4	Мезополигумусные слабощелочностные кислые слабокислые ацидотрофные	63	0,84	48,2	21	0,8	5,3
18	Каменное	2	Олигогумусные слабощелочностные слабокислые олиготрофные	14	0,18	20,1	8	4,0	6,2
19	Каменное губа Камалахта	2	Мезогумусные слабощелочностные слабокислые олиготрофные	27	0,46	26,9	8	3,1	5,9

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Малые озера									
20	Сямозеро	4	Мезогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные мезотрофные	19	0,42	23,5	24	8,3	6,7
21	Шотозеро	4	Мезополигумусные слабощелочностные слабокислые мезотрофные	53	1,23	43,1	27	2,9	6,1
22	Верхнее	3	Полигумусные ацидотрофные	107	0,60	70,3	53	-	4,7
23	Ройк- Наволоцкое	2	Мезополигумусные слабощелочностные слабокислые эвтрофные	45	1,50	48,2	50	2,5	6,3
24	Тилкуслампи	2	Полигумусные слабощелочностные слабокислые эвтрофные	72	2,60	51,2	46	3,5	6,0
25	Риндозеро	4	Мезополигумусные слабощелочностные слабокислые мезотрофные	41	1,27	32,2	23	6,5	6,3
26	Пюхьярви	2	Олигогумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные олиготрофные	7	0,07	13,1	6	5,8	6,6
27	Мунозеро	4	Ультраолигогумусное среднещелочностные нейтральные слабощелочные олиготрофные	6	0,06	11,5	7	57,9	7,6
28	Линдозеро	1	Мезополигумусные слабощелочностные слабокислые мезотрофные	43	0,85	31,6	20	2,4	6,3
29	Верхнее Кумчезеро	1	Мезополигумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные олиготрофные	37	0,36	30,4	11	9,5	6,9
Реки									
30	Шуя (устье)	30	Мезополигумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные эвтрофные	53	1,04	42,4	39	10,3	6,7
31	Нева (среднее по трем станциям)	5	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	18	0,10	25,7	16	36,0	7,6

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Реки									
32	Свирь (исток)	4	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	17	0,31	22,9	15	27,3	7,1
33	Уница (устье)	4	Мезополигумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные мезотрофные	67	1,80	67,5	23	15,8	6,5
34	Суна (устье)	5	Мезогумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные мезотрофные	24	0,37	36,3	27	56,4	7,3
35	Водла (устье)	5	Мезополигумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные эвтрофные	43	1,09	44,6	41	22,8	6,7
36	Андома (устье)	4	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные эвтрофные	64	1,44	51,3	53	51,9	7,2
37	Мегра (устье)	4	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные эвтрофные	63	1,67	54,7	59	68,2	7,3
38	Пяльма (устье)	4	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные эвтрофные	54	1,45	51,3	42	42,4	7,1
39	Черная (устье)	4	Полигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные высокоэвтрофные	102	3,06	89,3	107	56,6	6,8
40	Неглинка (верховье)	14	Полигумусные слабощелочностные слабокислые эвтрофные	91	0,94	71,0	53	10,45	5,4
41	Неглинка (устье)	17	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные высокоэвтрофные	46	1,88	45,7	174	97,8	7,6

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Реки									
42	Нелукса (верховье)	6	Полигумусные бесщелочностные кислые дистрофные	94	0,63	68,9	32	0,0	4,4
43	Нелукса (устье)	6	Мезополигумусные среднещелочностные слабокислые нейтральные эвтрофные	79	0,83	58,9	53	11,9	6,4
44	Лососинка (среднее течение)	6	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные эвтрофные	48	0,95	38,0	59	20,5	7,2
45	Лососинка (устье)	7	Мезополигумусные среднещелочностные нейтральные слабощелочные высокоэвтрофные	43	1,40	41,5	91	34,7	7,2

Примечание: * – количество проб, по которым проведена классификация.

Минерализация и ионный состав. Исследованные озера существенно различаются как по величине минерализации, так и по соотношению главных ионов (таблица 2.5). Расчет суммы ионов и соотношения катионов и анионов проводился по средним значениям концентраций за весь период исследований. К маломинерализованным объектам относятся озера Урос, Вегарусъярви, Салонъярви, Каменное, включая губу Камалахта, и Шотозеро (сумма ионов меньше 10 мг/л). Маломинерализованные водоемы имеют слабокислую среду (таблица 2.4) и очень низкое содержание HCO_3^- , что резко снижает общий уровень их минерализации. Вместо гидрокарбонат-ионов в закисленных озерах присутствует большое количество анионов органических кислот (гуминовых и фульвовых) ($A_{\text{орг}}$), о чем свидетельствуют высокие значения косвенных показателей содержания ОВ. Для этих водоемов анион $A_{\text{орг}}$ является доминирующим, его доля составляет 50-70 %-экв (таблица 2.5). Так, в оз. Салонъярви гидрокарбонаты занимают предпоследнее положение в убывающем ряду анионов, их содержание только немного выше, чем нитратов, в то время как концентрация $A_{\text{орг}}$ составляет 75 %-экв. В то же время наиболее минерализованными озерами являются Валгомозеро и Мунозеро, в которых сумма ионов достигает 154,1 и 97,5 мг/л соответственно. Высокая минерализация воды этих озер обусловлена значительными для Карелии концентрациями гидрокарбонат-ионов – 102,1 и 57,6 мг/л соответственно, в результате чего они имеют слабощелочную реакцию среды ($\text{pH} = 7,5$ и $7,7$). Аналогичные, но менее выраженные характеристики имеют озера Яндомозеро и Ладожское и река Нева, концентрация HCO_3^- в воде которых составляет 24,5, 24,6 и 36,0 мг/л соответственно, а pH 7,2-7,6. Остальные водоемы можно отнести к среднеминерализованным, сумма ионов в них изменяется от 16,0 до 38,7 мг/л, а pH – 6,7-7,3.

Таблица 2.5 – Ионный состав воды исследованных озер

Водный объект	$\Sigma_{и}$, мг/л	$\Sigma_{кат}$, ммоль-экв/л	Ионный состав воды, %-экв.
1	2	3	4
Онежское озеро			
Центральный плес	37,2	0,55	$\frac{Ca^{2+}(49)Mg^{2+}(30)Na^{+}(17)K^{+}(3,1)}{HCO_3^{-}(60)A_{орг}(15)SO_4^{2-}(13)Cl^{-}(8,5)NO_3^{-}(2,4)}$
Петрозаводская губа	31,7	0,50	$\frac{Ca^{2+}(48)Mg^{2+}(30)Na^{+}(19)K^{+}(3,2)}{HCO_3^{-}(50)A_{орг}(25)SO_4^{2-}(13)Cl^{-}(9,0)NO_3^{-}(2,2)}$
Кондопожская губа	35,4	0,53	$\frac{Ca^{2+}(50)Mg^{2+}(28)Na^{+}(18)K^{+}(3,6)}{HCO_3^{-}(57)A_{орг}(18)SO_4^{2-}(14)Cl^{-}(8,3)NO_3^{-}(2,5)}$
Близ Ивановских островов	38,1	0,55	$\frac{Ca^{2+}(49)Mg^{2+}(30)Na^{+}(18)K^{+}(2,5)}{HCO_3^{-}(63)SO_4^{2-}(14)A_{орг}(13)Cl^{-}(8,2)NO_3^{-}(2,2)}$
Ладожское озеро			
Выход из Сортавальских шхер	62,0	0,87	$\frac{Ca^{2+}(51)Na^{+}(25)Mg^{2+}(21)K^{+}(3,2)}{HCO_3^{-}(58)SO_4^{2-}(18)Cl^{-}(18)A_{орг}(4,7)NO_3^{-}(1,7)}$
о. Валаам	59,4	0,91	$\frac{Ca^{2+}(51)Na^{+}(25)Mg^{2+}(21)K^{+}(3,3)}{HCO_3^{-}(46)A_{орг}(18)Cl^{-}(17)SO_4^{2-}(16)NO_3^{-}(1,9)}$
зал. Хиденселькя	57,4	0,79	$\frac{Ca^{2+}(52)Na^{+}(23)Mg^{2+}(22)K^{+}(3,4)}{HCO_3^{-}(61)SO_4^{2-}(18)Cl^{-}(17)NO_3^{-}(1,9)A_{орг}(1,8)}$
Малые озера			
Урозеро	26,0	0,35	$\frac{Ca^{2+}(37)Mg^{2+}(32)Na^{+}(26)K^{+}(3,9)}{HCO_3^{-}(60)SO_4^{2-}(30)Cl^{-}(10)}$
Урос	7,5	0,15	$\frac{Ca^{2+}(48)Mg^{2+}(29)Na^{+}(15)K^{+}(6,0)NH_4^{+}(1,3)}{A_{орг}(51)SO_4^{2-}(25)HCO_3^{-}(11)Cl^{-}(11)}$
Валгомозеро	154,1	2,08	$\frac{Ca^{2+}(54)Mg^{2+}(33)Na^{+}(8,5)K^{+}(4,3)}{HCO_3^{-}(79)SO_4^{2-}(9,6)A_{орг}(6,0)Cl^{-}(5,3)}$
Вендюрское	15,6	0,25	$\frac{Ca^{2+}(44)Na^{+}(28)Mg^{2+}(20)K^{+}(6,0)}{HCO_3^{-}(48)A_{орг}(28)SO_4^{2-}(14)Cl^{-}(179,6)NO_3^{-}(1,7)}$
Яндомозеро	41,7	0,60	$\frac{Ca^{2+}(45)Mg^{2+}(37)Na^{+}(15)K^{+}(3,2)}{HCO_3^{-}(65)SO_4^{2-}(18)A_{орг}(12)Cl^{-}(5,6)}$
Крошнозеро	29,5	0,46	$\frac{Ca^{2+}(40)Mg^{2+}(27)Na^{+}(27)K^{+}(6,5)}{HCO_3^{-}(49)A_{орг}(30)Cl^{-}(15)SO_4^{2-}(7,2)}$
Святозеро	28,7	0,43	$\frac{Ca^{2+}(40)Na^{+}(30)Mg^{2+}(23)K^{+}(7,1)}{HCO_3^{-}(54)Cl^{-}(20)A_{орг}(13)SO_4^{2-}(12)}$
Вегарусъярви	5,2	0,14	$\frac{Na^{+}(32)Ca^{2+}(29)Mg^{2+}(26)K^{+}(5,7)}{A_{орг}(71)SO_4^{2-}(18)Cl^{-}(10)HCO_3^{-}(2,3)}$
Салонъярви	5,9	0,17	$\frac{Ca^{2+}(32)Na^{+}(30)Mg^{2+}(26)K^{+}(5,9)NH_4^{+}(1,2)}{A_{орг}(75)SO_4^{2-}(15)Cl^{-}(8,2)HCO_3^{-}(2,9)NO_3^{-}(1,2)}$

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4
Малые озера			
Каменное	8,9	0,19	$\frac{Ca^{2+}(37)Na^{+}(28)Mg^{2+}(23)K^{+}(8,4)NH_4^{+}(1,1)}{A_{opr}(61)HCO_3^{-}(21)Cl^{-}(9,5)SO_4^{2-}(7,2)}$
Губа Камалахта	7,8	0,16	$\frac{Na^{+}(33)Ca^{2+}(27)Mg^{2+}(27)K^{+}(10)}{A_{opr}(63)HCO_3^{-}(10)Cl^{-}(10)SO_4^{2-}(8,8)}$
Сямозеро	16,0	0,28	$\frac{Ca^{2+}(46)Na^{+}(23)Mg^{2+}(23)K^{+}(6,4)NH_4^{+}(1,1)}{A_{opr}(43)HCO_3^{-}(37)SO_4^{2-}(10)Cl^{-}(8,2)}$
Шотозеро	7,9	0,16	$\frac{Ca^{2+}(35)Mg^{2+}(35)Na^{+}(21)K^{+}(6,3)NH_4^{+}(1,3)}{A_{opr}(83)SO_4^{2-}(7,8)Cl^{-}(7,8)HCO_3^{-}(2,2)}$
Мунозеро	97,5	1,32	$\frac{Ca^{2+}(51)Mg^{2+}(33)Na^{+}(14)K^{+}(2,3)}{HCO_3^{-}(71)SO_4^{2-}(18)Cl^{-}(9,1)A_{opr}(1,1)}$
Реки			
Шуя	21,3	0,37	$\frac{Ca^{2+}(41)Mg^{2+}(29)Na^{+}(26)K^{+}(4,6)}{A_{opr}(40)HCO_3^{-}(35)SO_4^{2-}(12)Cl^{-}(12)NO_3^{-}(1,2)}$
Водла	34,8	0,51	$\frac{Ca^{2+}(46)Mg^{2+}(35)Na^{+}(16)K^{+}(2,0)}{HCO_3^{-}(69)A_{opr}(18)Cl^{-}(7,1)SO_4^{2-}(5,9)}$
Суна	85,6	1,13	$\frac{Ca^{2+}(44)Mg^{2+}(35)Na^{+}(19)K^{+}(2,2)}{HCO_3^{-}(82)Cl^{-}(11)SO_4^{2-}(7,3)}$
Уница	28,8	0,48	$\frac{Ca^{2+}(47)Mg^{2+}(29)Na^{+}(22)K^{+}(2,1)}{HCO_3^{-}(46)A_{opr}(33)Cl^{-}(15)SO_4^{2-}(6,3)}$
Андома	73,3	1,02	$\frac{Ca^{2+}(59)Mg^{2+}(29)Na^{+}(9,5)K^{+}(1,8)}{HCO_3^{-}(80)A_{opr}(18)Cl^{-}(3,1)SO_4^{2-}(3,0)}$
Мегра	95,9	1,35	$\frac{Ca^{2+}(58)Mg^{2+}(28)Na^{+}(11)K^{+}(2,0)}{HCO_3^{-}(78)A_{opr}(17)SO_4^{2-}(2,4)Cl^{-}(2,1)}$
Пяльма	59,0	0,80	$\frac{Ca^{2+}(46)Mg^{2+}(40)Na^{+}(11)K^{+}(1,5)}{HCO_3^{-}(85)A_{opr}(6,9)Cl^{-}(4,9)SO_4^{2-}(3,1)}$
Черная	81,9	1,14	$\frac{Ca^{2+}(49)Mg^{2+}(32)Na^{+}(16)K^{+}(1,6)}{HCO_3^{-}(79)A_{opr}(11)Cl^{-}(7,1)SO_4^{2-}(2,8)}$
Свирь	44,3	0,63	$\frac{Ca^{2+}(49)Mg^{2+}(31)Na^{+}(17)K^{+}(2,5)}{HCO_3^{-}(69)A_{opr}(11)SO_4^{2-}(11)Cl^{-}(7,7)NO_3^{-}(1,5)}$
Нева	69,5	1,02	$\frac{Ca^{2+}(51)Na^{+}(24)Mg^{2+}(22)K^{+}(3,2)}{HCO_3^{-}(54)Cl^{-}(17)A_{opr}(14)SO_4^{2-}(14)}$
Неглинка (верховье)	21,4	0,39	$\frac{Ca^{2+}(38)Mg^{2+}(31)Na^{+}(24)K^{+}(4,1)NH_4^{+}(1,3)}{HCO_3^{-}(39)A_{opr}(38)Cl^{-}(11)SO_4^{2-}(10)NO_3^{-}(1,3)}$

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4
Неглинка (устье)	196,2	2,81	$\frac{Ca^{2+}(42)Mg^{2+}(28)Na^{+}(27)K^{+}(2,5)}{HCO_3^{-}(57)Cl^{-}(25)SO_4^{2-}(13)NO_3^{-}(4,4)}$
Нелукса (верховье)	7,45	0,27	$\frac{Mg^{2+}(30)Ca^{2+}(28)Na^{+}(20)K^{+}(3,0)NH_4^{+}(2,6)}{A_{opr}(39)HCO_3^{-}(35)SO_4^{2-}(15)Cl^{-}(9,8)NO_3^{-}(1,5)}$
Нелукса (устье)	25,3	0,44	$\frac{Mg^{2+}(31)Ca^{2+}(31)Na^{+}(29)K^{+}(7,3)NH_4^{+}(1,1)}{A_{opr}(39)HCO_3^{-}(35)SO_4^{2-}(15)Cl^{-}(9,8)NO_3^{-}(1,4)}$
Лососинка (среднее течение)	33,2	0,49	$\frac{Ca^{2+}(42)Mg^{2+}(35)Na^{+}(20)K^{+}(2,2)}{HCO_3^{-}(64)A_{opr}(17)Cl^{-}(9,8)SO_4^{2-}(8,0)NO_3^{-}(1,4)}$
Лососинка (устье)	57,2	0,82	$\frac{Ca^{2+}(43)Mg^{2+}(33)Na^{+}(22)K^{+}(2,3)}{HCO_3^{-}(66)Cl^{-}(13)A_{opr}(11)SO_4^{2-}(8,5)NO_3^{-}(1,1)}$

В сезонном плане наибольшая изменчивость характерна также для содержания ионов HCO_3^- . Их концентрация повышается летом, и эта тенденция наиболее выражена в высокогумусных водоемах, таких, как Вегарусъярви, Салонъярви и Шотозеро. При этом в них отмечается некоторое возрастание величины pH. Для рек увеличение содержания гидрокарбонатов выявлено не только в летний, но и в зимний периоды. Сезонная изменчивость в содержании других анионов (сульфатов и хлоридов) практически не наблюдается. Средняя концентрация сульфатов в исследованных озерах изменяется от 0,7 до 11,9 мг/л, а хлоридов – от 0,5 до 5,6 мг/л. Наибольшие значения отмечены на различных станциях Ладожского озера, а также малых озерах Мунозеро и Валгомозеро. В реках среднее содержание SO_4^{2-} и Cl^- варьировало в пределах от 1,2 до 7,0 и от 1,0 до 6,3 мг/л соответственно. А максимальные значения установлены для рек Неглинка (устье), Нева, Лососинка и Суна. Высокие концентрации SO_4^{2-} и Cl^- в устье р. Неглинка обусловлены не только их активным выносом с дождевыми и тальными водами с территории г. Петрозаводска, но и поступлением с подземным стоком [15].

Соотношение главных катионов в зависимости от сезона года изменяется в гораздо менее широком интервале, чем анионов, хотя в абсолютных значениях их концентрация может значительно варьировать в различных озерах и реках. Преобладающим катионом практически во всех водных объектах является Ca^{2+} , на втором месте – Mg^{2+} или Na^{+} , затем K^{+} , замыкает ряд NH_4^{+} (таблица 2.5). Исключениями являются оз. Вегарусъярви и губа Камалахта озера Каменное, в этих водоемах преобладающий катион – Na^{+} . Сезонные различия суммы ионов определяются в основном изменчивостью концентрации гидрокарбонатов при стабильном содержании других ионов.

Органическое вещество. Для оценки количественного и качественного состава ОВ обычно используют прямое определение органического углерода в воде, а также косвенные показатели его содержания: цветность, ПО, ХПК, БПК, содержание $chl\ a$. Для классификации водных

объектов по содержанию ОВ использовали показатель гумусности [85], по которому их подразделяли на ультраолигогумусные (4,5% от всех объектов), олигогумусные (20,4), мезогумусные (27,3), мезополигумусные (36,4) и полигумусные (11,4%) (таблица 2.4).

Таблица 2.6 – Показатели содержания ОВ в воде исследованных водных объектов (числитель – среднее значение, знаменатель – пределы колебаний)

Водный объект	БПК ₅ , мгО ₂ /л	ХПК, мгО/л	ПО, мгО/л	С _{орг} , мгС/л	ЦВ, град.	Chl a, мкг/л
1	2	3	4	5	6	7
Онежское озеро						
Центральный плес	$\frac{0,27 - 1,73}{0,76 \pm 0,42}$	$\frac{15,2 - 21,7}{17,3 \pm 1,5}$	$\frac{5,6 - 9,0}{6,9 \pm 0,8}$	$\frac{5,8 - 8,0}{6,8 \pm 0,6}$	$\frac{17 - 38}{29 \pm 5}$	$\frac{0,2 - 2,7}{1,3 \pm 1,0}$
Петрозаводская губа	$\frac{0,29 - 2,60}{0,96 \pm 0,46}$	$\frac{15,4 - 46,1}{25,9 \pm 7,1}$	$\frac{6,5 - 20,9}{10,5 \pm 3,8}$	$\frac{5,8 - 17,3}{9,3 \pm 2,7}$	$\frac{19 - 143}{56 \pm 32}$	$\frac{0,2 - 2,6}{1,6 \pm 0,9}$
Кондопожская губа	$\frac{0,33 - 2,14}{1,10 \pm 0,50}$	$\frac{17,0 - 24,0}{20,0 \pm 2,0}$	$\frac{7,0 - 11,3}{8,4 \pm 1,0}$	$\frac{5,9 - 8,7}{7,5 \pm 0,7}$	$\frac{20 - 51}{38 \pm 9}$	$\frac{0,0 - 9,6}{4,1 \pm 3,5}$
Пухтинская губа	-	$\frac{16,2 - 20,1}{18,7 \pm 2,2}$	$\frac{6,4 - 8,9}{7,7 \pm 1,3}$	$\frac{6,6 - 8,3}{7,6 \pm 0,8}$	$\frac{22 - 31}{27 \pm 5}$	-
Близ Ивановских островов	$\frac{0,30 - 1,56}{0,77 \pm 0,43}$	$\frac{17,0 - 23,2}{20,5 \pm 2,4}$	$\frac{6,3 - 8,4}{7,4 \pm 0,6}$	$\frac{6,3 - 7,4}{6,8 \pm 0,4}$	$\frac{23 - 29}{25 \pm 2}$	-
Ладожское озеро						
Выход из Сортавальских шхер	$\frac{0,24 - 0,84}{0,59 \pm 0,21}$	$\frac{19,5 - 25,7}{22,7 \pm 2,2}$	$\frac{8,1 - 10,4}{9,0 \pm 0,8}$	$\frac{7,6 - 9,2}{8,1 \pm 0,6}$	$\frac{28 - 51}{37 \pm 10}$	-
о. Валаам	$\frac{0,17 - 0,94}{0,52 \pm 0,23}$	$\frac{18,7 - 28,0}{22,1 \pm 2,5}$	$\frac{7,7 - 9,9}{8,3 \pm 0,6}$	$\frac{7,4 - 9,5}{8,1 \pm 0,6}$	$\frac{28 - 43}{34 \pm 6}$	-
зал. Хиденселькя	$\frac{0,28 - 0,83}{0,58 \pm 0,20}$	$\frac{22,9 - 26,9}{24,9 \pm 1,1}$	$\frac{8,4 - 10,4}{9,6 \pm 0,6}$	$\frac{8,1 - 9,3}{8,8 \pm 0,5}$	$\frac{36 - 51}{46 \pm 6}$	-
Малые озера						
Урозеро	$\frac{0,78 - 1,61}{1,14 \pm 0,30}$	$\frac{6,0 - 10,0}{7,8 \pm 1,3}$	$\frac{1,7 - 3,9}{2,4 \pm 0,9}$	$\frac{2,0 - 2,4}{2,2 \pm 0,3}$	$\frac{3 - 12}{6 \pm 3}$	$\frac{1,6 - 5,2}{3,4 \pm 1,8}$
Урос	$\frac{0,50 - 0,97}{0,78 \pm 0,25}$	$\frac{9,1 - 16,2}{12,3 \pm 2,4}$	$\frac{3,3 - 7,6}{4,7 \pm 1,4}$	$\frac{3,1 - 4,4}{3,7 \pm 0,5}$	$\frac{4 - 35}{15 \pm 9}$	$\frac{1,3 - 3,9}{2,2 \pm 1,5}$
Валгомозеро	$\frac{0,59 - 2,20}{1,47 \pm 0,81}$	$\frac{14,6 - 25,2}{20,4 \pm 4,4}$	$\frac{4,8 - 9,6}{7,7 \pm 2,0}$	-	$\frac{12 - 25}{18 \pm 6}$	$\frac{3,0 - 4,1}{3,7 \pm 0,6}$
Вендюрское	$\frac{0,14 - 2,02}{1,12 \pm 0,94}$	$\frac{12,7 - 22,3}{17,9 \pm 3,4}$	$\frac{5,4 - 10,3}{7,6 \pm 1,6}$	$\frac{4,8 - 8,4}{6,4 \pm 1,0}$	$\frac{12 - 52}{27 \pm 15}$	$\frac{3,0 - 4,8}{3,6 \pm 1,0}$
Яндомозеро	$\frac{0,85 - 2,09}{1,30 \pm 0,68}$	$\frac{20,4 - 36,6}{26,7 \pm 7,4}$	$\frac{7,4 - 17,1}{10,3 \pm 4,6}$	-	$\frac{14 - 57}{30 \pm 19}$	$\frac{2,4 - 3,2}{2,8 \pm 0,4}$
Крошнозеро	$\frac{1,37 - 2,28}{1,77 \pm 0,47}$	$\frac{31,1 - 35,2}{33,5 \pm 2,0}$	$\frac{13,4 - 21,5}{16,6 \pm 3,6}$	-	$\frac{50 - 66}{58 \pm 7}$	$\frac{2,5 - 6,1}{4,3 \pm 2,5}$
Святозеро	$\frac{1,08 - 2,26}{1,62 \pm 0,60}$	$\frac{17,9 - 35,3}{23,1 \pm 8,2}$	$\frac{5,3 - 9,9}{6,7 \pm 2,2}$	-	$\frac{7 - 43}{25 \pm 17}$	$\frac{3,5 - 9,9}{7,4 \pm 3,5}$
Вегарусьярви	$\frac{0,31 - 1,61}{1,11 \pm 0,70}$	$\frac{34,2 - 45,3}{39,6 \pm 4,6}$	$\frac{16,0 - 21,8}{18,9 \pm 2,7}$	-	$\frac{99 - 127}{109 \pm 13}$	$\frac{1,4 - 4,5}{3,0 \pm 2,2}$

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7
Малые озера						
Салонъярви	$\frac{0,79 - 1,78}{1,27 \pm 0,50}$	$\frac{37,0 - 62,9}{48,2 \pm 11,5}$	$\frac{19,0 - 33,7}{25,9 \pm 6,3}$	-	$\frac{123 - 200}{154 \pm 35}$	$\frac{2,9 - 4,3}{3,6 \pm 1,0}$
Каменное	$\frac{0,23 - 1,11}{0,67 \pm 0,62}$	$\frac{18,1 - 22,1}{20,1 \pm 2,8}$	$\frac{7,6 - 9,7}{8,6 \pm 1,5}$	$\frac{7,4 - 12,2}{10,0 \pm 3,7}$	$\frac{18 - 28}{23 \pm 7}$	1,2
Каменное (губа Камалахта)	$\frac{0,26 - 0,89}{0,58 \pm 0,45}$	$\frac{20,4 - 33,3}{26,9 \pm 9,1}$	$\frac{10,9 - 17,4}{14,2 \pm 4,6}$	$\frac{8,1 - 11,6}{9,8 \pm 2,5}$	$\frac{50 - 78}{64 \pm 20}$	1,0
Сямозеро	$\frac{0,62 - 1,16}{0,86 \pm 0,27}$	$\frac{22,6 - 24,8}{23,5 \pm 1,0}$	$\frac{8,8 - 10,4}{9,8 \pm 0,7}$	$\frac{7,7 - 9,9}{8,8 \pm 1,0}$	$\frac{31 - 45}{39 \pm 6}$	$\frac{0,0 - 12,7}{5,6 \pm 6,5}$
Шотозеро	$\frac{0,63 - 1,17}{0,90 \pm 0,27}$	$\frac{33,6 - 63,3}{43,1 \pm 13,7}$	$\frac{18,9 - 29,1}{23,0 \pm 4,4}$	$\frac{14,1 - 21,2}{16,4 \pm 3,3}$	$\frac{96 - 185}{123 \pm 42}$	$\frac{0,3 - 6,6}{2,6 \pm 3,4}$
Мунозеро	$\frac{0,81 - 1,77}{1,14 \pm 0,43}$	$\frac{9,9 - 13,6}{12,3 \pm 1,7}$	$\frac{2,6 - 3,9}{3,3 \pm 0,5}$	$\frac{3,4 - 4,2}{3,8 \pm 0,6}$	$\frac{7 - 13}{11 \pm 3}$	-
Верхнее	-	$\frac{61,5 - 79,5}{70,3 \pm 9,0}$	$\frac{33,5 - 41,6}{38,1 \pm 4,2}$	$\frac{21,3 - 30,3}{26,2 \pm 4,5}$	$\frac{273 - 329}{302 \pm 28}$	-
Пюхьярви	-	$\frac{12,1 - 14,0}{13,1 \pm 1,3}$	$\frac{3,4 - 3,9}{3,7 \pm 0,4}$	$\frac{2,4 - 3,5}{3,0 \pm 0,8}$	$\frac{13 - 17}{15 \pm 3}$	-
Тилкуслампи	-	$\frac{49,5 - 52,9}{51,2 \pm 2,4}$	$\frac{24,1 - 24,3}{24,2 \pm 0,1}$	$\frac{16,2 - 16,7}{16,9 \pm 1,0}$	$\frac{205 - 225}{215 \pm 14}$	-
Риндозеро	-	$\frac{30,1 - 35,4}{32,2 \pm 2,5}$	$\frac{12,2 - 16,5}{14,0 \pm 2,0}$	$\frac{10,2 - 13,2}{11,3 \pm 1,3}$	$\frac{104 - 148}{122 \pm 19}$	-
Линдозеро	-	31,6	14,2	11,5	128	-
Ройк-Наволоцкое	-	48,2	17,9	13,9	113	-
Верхнее Кумчезеро	-	30,4	14,7	11,8	92	-
Реки						
Шуя	$\frac{0,41 - 5,55}{1,47 \pm 0,92}$	$\frac{30,6 - 59,2}{42,4 \pm 7,3}$	$\frac{11,8 - 28,7}{19,7 \pm 4,5}$	$\frac{11,0 - 21,0}{15,6 \pm 2,9}$	$\frac{61 - 200}{140 \pm 41}$	$\frac{0,2 - 16,4}{7,5 \pm 8,2}$
Водла	$\frac{1,18 - 1,53}{1,34 \pm 0,15}$	$\frac{31,0 - 54,0}{44,6 \pm 10,4}$	$\frac{16,1 - 23,1}{19,3 \pm 2,9}$	$\frac{12,4 - 18,4}{15,7 \pm 2,9}$	$\frac{59 - 127}{97 \pm 29}$	-
Суна	$\frac{1,15 - 2,47}{1,61 \pm 0,78}$	$\frac{28,5 - 56,0}{36,3 \pm 13,2}$	$\frac{8,2 - 24,2}{12,6 \pm 7,8}$	$\frac{8,2 - 21,0}{11,6 \pm 6,3}$	$\frac{22 - 105}{44 \pm 41}$	-
Уница	$\frac{1,12 - 2,18}{1,76 \pm 0,46}$	$\frac{56,0 - 75,8}{67,5 \pm 8,4}$	$\frac{27,3 - 31,9}{29,3 \pm 2,3}$	$\frac{21,7 - 27,3}{24,5 \pm 4,0}$	$\frac{109 - 193}{153 \pm 34}$	-
Андома	$\frac{0,84 - 1,98}{1,49 \pm 0,48}$	$\frac{37,0 - 71,5}{51,3 \pm 14,7}$	$\frac{16,2 - 38,7}{26,2 \pm 9,4}$	$\frac{14,6 - 27,1}{19,2 \pm 5,5}$	$\frac{115 - 197}{157 \pm 34}$	-
Мегра	$\frac{1,30 - 1,94}{1,59 \pm 0,33}$	$\frac{30,3 - 74,9}{54,7 \pm 19,1}$	$\frac{15,0 - 39,5}{26,5 \pm 10,2}$	$\frac{11,7 - 22,9}{18,1 \pm 5,8}$	$\frac{73 - 202}{150 \pm 58}$	-
Пяльма	$\frac{1,01 - 1,66}{1,38 \pm 0,32}$	$\frac{34,4 - 69,8}{51,3 \pm 16,8}$	$\frac{17,7 - 31,5}{23,7 \pm 6,4}$	$\frac{13,7 - 20,4}{16,5 \pm 3,5}$	$\frac{71 - 155}{123 \pm 38}$	-
Черная	$\frac{1,48 - 2,50}{1,98 \pm 0,42}$	$\frac{59,6 - 117,5}{89,3 \pm 23,9}$	$\frac{26,5 - 55,5}{42,8 \pm 12,2}$	$\frac{22,4 - 41,0}{31,7 \pm 7,8}$	$\frac{168 - 305}{244 \pm 61}$	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7
Реки						
Свирь	$\frac{0,85 - 1,35}{1,16 \pm 0,22}$	$\frac{16,3 - 26,3}{22,9 \pm 4,5}$	$\frac{8,5 - 9,7}{8,9 \pm 0,6}$	$\frac{6,4 - 8,6}{7,8 \pm 1,0}$	$\frac{24 - 46}{33 \pm 10}$	-
Нева	$\frac{0,96 - 3,21}{1,64 \pm 0,97}$	$\frac{24,7 - 28,2}{25,8 \pm 1,5}$	$\frac{8,2 - 9,8}{9,1 \pm 0,7}$	$\frac{7,6 - 9,9}{8,5 \pm 0,9}$	$\frac{35 - 39}{37 \pm 2}$	-
Неглинка (устье)	$\frac{0,82 - 3,73}{1,99 \pm 1,07}$	$\frac{17,4 - 85,6}{45,7 \pm 18,9}$	$\frac{5,3 - 36,9}{16,7 \pm 9,3}$	$\frac{4,3 - 29,2}{12,8 \pm 6,9}$	$\frac{22 - 277}{122 \pm 87}$	-
Неглинка (верховье)	$\frac{0,57 - 3,04}{1,52 \pm 1,11}$	$\frac{34,1 - 121,4}{71,0 \pm 21,7}$	$\frac{12,6 - 59,4}{35,8 \pm 11,5}$	$\frac{13,5 - 47,2}{27,7 \pm 8,5}$	$\frac{133 - 362}{257 \pm 68}$	-
Лососинка (устье)	$\frac{1,05 - 2,58}{1,81 \pm 0,53}$	$\frac{30,3 - 55,6}{41,5 \pm 7,8}$	$\frac{12,4 - 21,9}{17,1 \pm 3,3}$	$\frac{11,6 - 16,7}{14,4 \pm 1,7}$	$\frac{46 - 150}{105 \pm 33}$	-
Лососинка (среднее течение)	$\frac{0,87 - 1,46}{1,15 \pm 0,26}$	$\frac{33,7 - 43,2}{38,0 \pm 4,1}$	$\frac{13,2 - 20,1}{17,6 \pm 3,0}$	$\frac{12,3 - 16,8}{14,8 \pm 1,9}$	$\frac{112 - 138}{130 \pm 10}$	-
Нелукса (устье)	$\frac{0,71 - 1,77}{1,05 \pm 0,41}$	$\frac{40,8 - 71,4}{58,9 \pm 14,1}$	$\frac{17,2 - 39,6}{27,5 \pm 8,3}$	$\frac{14,6 - 30,5}{22,6 \pm 6,6}$	$\frac{142 - 244}{212 \pm 36}$	-
Нелукса (верховье)	$\frac{0,67 - 1,93}{1,04 \pm 0,47}$	$\frac{58,1 - 86,7}{68,9 \pm 10,0}$	$\frac{25,6 - 40,3}{33,0 \pm 5,5}$	$\frac{22,2 - 32,0}{26,6 \pm 3,3}$	$\frac{215 - 315}{259 \pm 38}$	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Количество ОВ зависит от ряда факторов, к которым относятся особенности водосборной территории, сезон года, обеспеченность биогенными элементами. Наибольшее содержание ОВ обнаружено в мезополи- и полигумусных водных объектах (таблица 2.6). Их вода характеризуется высокими величинами цветности, ПО, ХПК и содержанием $C_{орг}$, а большое значение гумусности (45-107) указывает на то, что ОВ в этих водоемах преимущественно аллохтонного происхождения. Например, цветность воды озер Тилкуслампи и Верхнее составляет в среднем 215 ± 14 и 302 ± 28 град., ПО – $24,2 \pm 0,1$ и $38,1 \pm 4,2$, а ХПК – $51,2 \pm 2,4$ и $70,3 \pm 9,0$ мгО/л, а $C_{орг}$ – $16,9 \pm 1,0$ и $26,2 \pm 4,5$ мг/л соответственно. Они свидетельствуют о поступлении большого количества ОВ с приточными водами с их заболоченной водосборной территории. К наиболее светловодным озерам относятся Урозеро и Мунозеро, среднее значение цветности их воды составляет 6 ± 3 и 11 ± 3 град., а гумусности – 3 и 6 соответственно. В целом в реках содержание ОВ больше, чем в озерах (таблица 2.6). Основное поступление ОВ в Онежское озеро происходит с речным стоком (70-80 % от общего поступления ОВ), при этом большая часть приходится на реки Шуя, Суна и Водла. Воды р. Свирь, вытекающей из озера, характеризуются меньшим содержанием ОВ, чем основных притоков (таблица 2.6). Содержание $C_{орг}$ в р. Неве составило в среднем $8,5 \pm 0,9$ мгС/л и соответствовало среднегодовым значениям [181].

Сезонная изменчивость содержания ОВ хорошо прослеживается для большинства исследуемых водоемов. Наименьшие значения цветности воды, ПО и БПК в олиго- и

мезогумусных водных объектах приходится на зимнее время, когда продукционные процессы практически отсутствуют и вода обогащается в основном аллохтонным ОВ, поступающим с водосбора, а в другое время года преобладает автохтонное ОВ, продуцируемое в водоеме. Так, зимой 2012 г. в воде оз. Валгомозеро значения ПО и цветности составляли 4,8 мгО/л и 12 град, весной – 7,8 и 14, летом – 9,6 и 21, а осенью – 8,4 мгО/л и 25 град соответственно. Наибольшее содержание Chl «а» наблюдается в эвтрофных водоемах, таких как оз. Святозеро и Крошнозеро и р. Шуя, что связано с интенсивным протеканием в них продукционных процессов. Сезонные колебания содержания Chl «а» отчетливо прослеживаются в течение года: от минимальных значений зимой до максимальных в периоды открытой воды, что обусловлено особенностями вегетационных процессов в конкретных водоемах. Например, содержание Chl «а» в р. Шуе зимой составляло 0,22 мкг/л, а летом и осенью 16,4 и 6,0 мкг/л – соответственно.

Литофильные элементы Содержание железа и марганца широко варьирует в зависимости от типа водоема и сезона года (таблица 2.7). В озерах наибольшие концентрации Fe в течение всего периода наблюдений отмечены в высокогумусных озерах Тилкуслампи, Риндозеро и Шотозеро. Среднегодовое его содержание в этих водоемах составляет $2,60 \pm 0,71$, $1,32 \pm 0,21$ и $1,23 \pm 0,23$ мг/л соответственно. Высокие концентрации железа наблюдались в осенний период в озерах Вегарусъярви и Салонъярви (0,79 и 1,05 мг/л соответственно), а концентрация Mn в этих озерах изменялась от 0,01 до 0,04 мг/л. Концентрация этих элементов слабо зависит от трофического статуса водоемов, а больше связана с характером водосборной территории и объемом приточных вод, обогащенных ОВ гумусовой природы. Поэтому в водотоках содержание железа общего было значительно выше, чем в озерах и их максимальные значения отмечались в реках Черная, Мегра и Неглинка (устье). Меньше всего Fe и Mn обнаружено в таких водоемах, как Валгомозеро, Урозеро, Каменное, а также крупных стратифицированных озерах Онежское и Ладожское (таблица 2.7). В центральной части Онежского озера среднее содержание железа составило 0,08 мг/л, что было в 3,5 и 2,0 раза ниже, чем в Петрозаводской (0,29 мг/л) и Кондопожской (0,19 мг/л) губах соответственно и согласовалось с многолетними наблюдениями [88]. Напротив, количество марганца в исследованных районах Онежского озера практически одинаково и не превышает 0,02 мг/л. Содержание Fe и Mn в Онежском озере и его губах увеличивается от зимы к лету. В Ладожском озере, наоборот, максимальные концентрации марганца отмечены весной (0,03 мг/л), а минимальные летом и осенью (0,01 мг/л), что соответствует многолетним трендам [65]. В р. Нева содержание этих элементов также довольно низкое.

Таблица 2.7 – Концентрация железа общего, марганца, кремния и алюминия в исследованных водных объектах (числитель – среднее значение, знаменатель – пределы колебаний)

Водный объект	Fe _{общ}	Mn	Si	Al
	мг/л			
1	2	3	4	5
Онежское озеро				
Центральный плес	0,03 – 0,14	0,00 – 0,04	0,14 – 0,79	0,01 – 0,03
	<u>0,08 ± 0,03</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,35 ± 0,12</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>
Петрозаводская губа	0,02 – 0,93	0,01 – 0,12	0,30 – 1,89	0,01 – 0,03
	<u>0,29 ± 0,19</u>	<u>0,03 ± 0,02</u>	<u>0,76 ± 0,45</u>	<u>0,02 ± 0,01</u>
Кондопожская губа	0,08 – 0,59	0,01 – 0,07	0,22 – 0,74	-
	<u>0,19 ± 0,12</u>	<u>0,02 ± 0,02</u>	<u>0,52 ± 0,20</u>	
Пухтинская губа	0,08 – 0,16	0,01 – 0,03	-	-
	<u>0,12 ± 0,04</u>	<u>0,02 ± 0,02</u>		
Близ Ивановских островов	0,05 – 0,14	0,01 – 0,04	0,25 – 0,46	-
	<u>0,08 ± 0,03</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,36 ± 0,07</u>	
Ладожское озеро				
Выход из Сортавальских шхер	0,06 – 0,26	0,01 – 0,03	0,36 – 1,24	0,01 – 0,03
	<u>0,15 ± 0,08</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,64 ± 0,40</u>	<u>0,02 ± 0,01</u>
о. Валаам	0,04 – 0,14	0,01 – 0,03	0,31 – 0,44	< 0,01 – 0,02
	<u>0,08 ± 0,03</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,39 ± 0,03</u>	<u>0,01 ± 0,00</u>
зал. Хиденселькя	0,15 – 0,26	0,01 – 0,03	0,67 – 1,24	0,03 – 0,03
	<u>0,20 ± 0,04</u>	<u>0,02 ± 0,01</u>	<u>0,95 ± 0,23</u>	<u>0,03 ± 0,01</u>
Малые озера				
Урозеро	0,03 – 0,08	< 0,01 – 0,02	0,09 – 0,29	-
	<u>0,05 ± 0,02</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,20 ± 0,07</u>	
Урос	0,08 – 0,23	0,01 – 0,03	0,15 – 0,25	-
	<u>0,14 ± 0,06</u>	<u>0,01 ± 0,01</u>	<u>0,21 ± 0,04</u>	
Валгомозеро	0,01 – 0,09	0,02 – 0,03	1,83 – 3,00	-
	<u>0,06 ± 0,04</u>	<u>0,02 ± 0,00</u>	<u>2,32 ± 0,56</u>	
Вендюрское	0,07 – 0,39	0,01 – 0,11	1,22 – 2,64	-
	<u>0,26 ± 0,11</u>	<u>0,03 ± 0,04</u>	<u>2,27 ± 0,70</u>	
Яндомозеро	0,05 – 0,33	0,02 – 0,04	0,27 – 1,53	-
	<u>0,20 ± 0,14</u>	<u>0,03 ± 0,01</u>	<u>0,87 ± 0,52</u>	
Крошноозеро	0,38 – 0,84	0,04 – 0,60	0,83 – 3,03	-
	<u>0,58 ± 0,19</u>	<u>0,22 ± 0,26</u>	<u>1,74 ± 0,93</u>	
Святозеро	0,06 – 0,22	0,03 – 0,11	0,27 – 0,60	-
	<u>0,15 ± 0,07</u>	<u>0,05 ± 0,04</u>	<u>0,47 ± 0,14</u>	
Вегарусъярви	0,54 – 0,83	0,03 – 0,06	1,80 – 1,89	-
	<u>0,68 ± 0,12</u>	<u>0,04 ± 0,01</u>	<u>1,84 ± 0,04</u>	
Салонъярви	0,60 – 1,05	0,01 – 0,04	1,68 – 2,66	-
	<u>0,84 ± 0,19</u>	<u>0,03 ± 0,01</u>	<u>2,02 ± 0,45</u>	
Каменное	0,17 – 0,19	0,01 – 0,01	1,55 – 1,85	-
	<u>0,18 ± 0,01</u>	<u>0,01 ± 0,00</u>	<u>1,70 ± 0,21</u>	
Каменное (губа Камалахта)	0,39 – 0,52	0,03 – 0,04	2,16 – 2,40	-
	<u>0,46 ± 0,09</u>	<u>0,04 ± 0,01</u>	<u>2,28 ± 0,17</u>	
Сямозеро	0,28 – 0,68	0,01 – 0,11	0,37 – 1,16	-
	<u>0,42 ± 0,19</u>	<u>0,05 ± 0,05</u>	<u>0,74 ± 0,40</u>	
Шотозеро	0,94 – 1,47	0,03 – 0,06	2,25 – 3,03	-
	<u>1,23 ± 0,23</u>	<u>0,04 ± 0,02</u>	<u>2,52 ± 0,36</u>	

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5
Малые озера				
Мунозеро	$0,03 - 0,14$ $0,07 \pm 0,05$	$0,00 - 0,02$ $0,01 \pm 0,01$	$1,87 - 2,36$ $2,05 \pm 0,27$	-
Верхнее	$0,58 - 0,63$ $0,60 \pm 0,03$	-	-	-
Пюхярви	$0,07 - 0,08$ $0,07 \pm 0,01$	0,02	-	-
Тилкуслампи	$2,10 - 3,10$ $2,60 \pm 0,71$	$0,12 - 0,12$ $0,12 \pm 0,00$	-	-
Риндозеро	$1,10 - 1,52$ $1,32 \pm 0,21$	$0,06 - 0,13$ $0,10 \pm 0,04$	-	-
Линдозеро	0,85	0,04	-	-
Ройк-Наволоцкое	1,50	-	-	-
Верхнее Кумчезеро	0,36	0,03	-	-
Реки				
Шуя	$0,61 - 1,31$ $1,04 \pm 0,19$	$0,02 - 0,32$ $0,08 \pm 0,06$	$1,14 - 3,47$ $2,19 \pm 0,59$	$0,02 - 0,04$ $0,03 \pm 0,01$
Водла	$0,79 - 1,52$ $1,09 \pm 0,35$	$0,08 - 0,14$ $0,11 \pm 0,02$	$0,57 - 2,02$ $1,38 \pm 0,68$	$0,02 - 0,03$ $0,03 \pm 0,00$
Суна	$0,19 - 0,59$ $0,37 \pm 0,21$	$0,05 - 0,09$ $0,07 \pm 0,02$	$0,49 - 1,73$ $1,19 \pm 0,63$	$0,01 - 0,03$ $0,02 \pm 0,01$
Уница	$1,18 - 2,87$ $1,80 \pm 0,77$	$0,07 - 0,17$ $0,13 \pm 0,05$	$1,24 - 3,19$ $2,09 \pm 0,81$	$0,02 - 0,03$ $0,03 \pm 0,00$
Андома	$1,33 - 1,70$ $1,44 \pm 0,18$	$0,06 - 0,07$ $0,06 \pm 0,00$	$1,62 - 2,32$ $1,90 \pm 0,30$	$0,03 - 0,03$ $0,03 \pm 0,00$
Мегра	$1,09 - 2,04$ $1,67 \pm 0,42$	$0,05 - 0,08$ $0,06 \pm 0,01$	$1,34 - 2,69$ $2,08 \pm 0,56$	$0,01 - 0,03$ $0,02 \pm 0,01$
Пяльма	$0,95 - 2,03$ $1,45 \pm 0,44$	$0,05 - 0,13$ $0,08 \pm 0,04$	$1,10 - 3,39$ $2,15 \pm 0,94$	$0,02 - 0,03$ $0,02 \pm 0,00$
Черная	$2,10 - 3,85$ $3,06 \pm 0,78$	$0,08 - 0,23$ $0,13 \pm 0,07$	$2,54 - 3,42$ $2,72 \pm 0,48$	$0,02 - 0,03$ $0,03 \pm 0,01$
Свирь	$0,13 - 0,33$ $0,23 \pm 0,08$	$0,02 - 0,03$ $0,03 \pm 0,01$	$0,25 - 0,86$ $0,45 \pm 0,29$	$0,02 - 0,03$ $0,02 \pm 0,01$
Нева	$0,04 - 0,20$ $0,11 \pm 0,08$	$0,00 - 0,02$ $0,01 \pm 0,01$	$0,02 - 0,18$ $0,12 \pm 0,07$	-
Неглинка (устье)	$0,10 - 11,60$ $1,88 \pm 2,65$	$0,05 - 0,33$ $0,13 \pm 0,07$	$2,89 - 5,81$ $4,53 \pm 0,89$	-
Неглинка (верховье)	$0,38 - 1,34$ $0,94 \pm 0,28$	$0,01 - 0,16$ $0,05 \pm 0,04$	$2,59 - 4,45$ $3,48 \pm 0,60$	-
Лососинка (устье)	$0,74 - 2,68$ $1,40 \pm 0,62$	$0,08 - 0,26$ $0,14 \pm 0,07$	$0,83 - 3,23$ $2,22 \pm 0,85$	$0,02 - 0,04$ $0,03 \pm 0,01$
Лососинка (среднее течение)	$0,71 - 1,11$ $0,95 \pm 0,17$	$0,07 - 0,12$ $0,09 \pm 0,02$	$2,20 - 2,89$ $2,58 \pm 0,28$	-
Нелукса (устье)	$0,70 - 1,0$ $0,83 \pm 0,11$	$0,02 - 0,05$ $0,04 \pm 0,01$	$2,47 - 5,55$ $4,20 \pm 1,18$	-
Нелукса (верховье)	$0,55 - 0,69$ $0,63 \pm 0,05$	$0,02 - 0,04$ $0,03 \pm 0,01$	$2,68 - 3,94$ $3,25 \pm 0,49$	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Минимальное содержание кремния наблюдалось в р. Неве, озерах Урозери и Урос, а также центральном плесе Онежского и Ладожского озер. Более высокие среднегодовые концентрации кремния (более 2,0 мг/л) отмечены для таких озер, как Муозери, Салонъярви, Вендюрское, Валгомозери, Шотозери, Каменное (губа Камалахта). В реках содержание Si было выше, чем в озерах, что является характерной особенностью вод Карелии [147]. Так, в верховье р. Неглилки среднее значение кремния достигало $3,35 \pm 0,55$, увеличиваясь к устью до $4,35 \pm 0,74$ мг/л.

Определение содержания алюминия в исследованных природных объектах осуществлялось в период открытой воды 2014-2016 гг. Содержание этого элемента было довольно стабильно во всех объектах исследования $0,02 \pm 0,01$ мг/л. Наименьшее количество этого элемента обнаружено в центральной части Онежского озера, а наибольшие в его притоках (таблица 2.7).

Биогенные элементы. В содержании биогенных элементов (P и N) между исследованными объектами также имеются значительные отличия (таблица 2.8). На количественный и качественный состав ОВ в водоеме влияет и обеспеченность воды биогенными элементами – фосфором и азотом. По среднему содержанию общего фосфора все исследованные водные объекты были поделены на олиготрофные (25,0 %), мезотрофные (34,1 %), эвтрофные (25,0 %), высокоэвтрофные (6,8 %), кислототрофные (6,8 %) и дистрофные (2,3 %) (таблица 2.4).

Таблица 2.8 – Концентрации биогенных элементов в воде исследованных объектов (числитель – среднее значение, знаменатель – пределы колебаний)

Водный объект	P _{мин}	P _{общ}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{общ}
	мкг/л		мгN/л		
1	2	3	4	5	6
Онежское озеро					
Центральный плес	$\frac{< 1 - 5}{1 \pm 1}$	$\frac{5 - 12}{8 \pm 2}$	$\frac{0,00 - 0,05}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,10 - 0,27}{0,19 \pm 0,05}$	$\frac{0,26 - 0,77}{0,41 \pm 0,10}$
Петрозаводская губа	$\frac{< 1 - 12}{5 \pm 3}$	$\frac{9 - 30}{18 \pm 6}$	$\frac{0,00 - 0,05}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,02 - 0,26}{0,16 \pm 0,05}$	$\frac{0,30 - 0,70}{0,47 \pm 0,09}$
Кондопожская губа	$\frac{< 1 - 19}{5 \pm 5}$	$\frac{13 - 48}{23 \pm 8}$	$\frac{0,00 - 0,04}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,03 - 0,28}{0,18 \pm 0,08}$	$\frac{0,32 - 0,66}{0,46 \pm 0,10}$
Пухтинская губа	$\frac{1 - 2}{1 \pm 1}$	$\frac{5 - 13}{10 \pm 4}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,04 \pm 0,03}$	$\frac{0,08 - 0,35}{0,22 \pm 0,14}$	$\frac{0,54 - 0,75}{0,65 \pm 0,11}$
Близ Ивановских островов	$\frac{< 1 - 2}{1 \pm 1}$	$\frac{6 - 16}{8 \pm 3}$	$\frac{0,01 - 0,10}{0,03 \pm 0,03}$	$\frac{0,15 - 0,19}{0,17 \pm 0,02}$	$\frac{0,41 - 0,94}{0,54 \pm 0,23}$
Ладожское озеро					
Выход из Сортавальских шхер	$\frac{2 - 7}{5 \pm 2}$	$\frac{9 - 17}{13 \pm 2}$	$\frac{0,01 - 0,03}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,18 - 0,33}{0,24 \pm 0,06}$	$\frac{0,40 - 0,55}{0,48 \pm 0,005}$
о. Валаам	$\frac{0 - 6}{3 \pm 2}$	$\frac{8 - 14}{11 \pm 2}$	$\frac{0,00 - 0,07}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,15 - 0,30}{0,23 \pm 0,04}$	$\frac{0,31 - 0,62}{0,43 \pm 0,09}$
зал. Хиденселькя	$\frac{4 - 9}{6 \pm 2}$	$\frac{13 - 17}{14 \pm 1}$	$\frac{0,01 - 0,05}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,19 - 0,26}{0,22 \pm 0,02}$	$\frac{0,45 - 0,59}{0,51 \pm 0,06}$

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6
Малые озера					
Урозеро	$\frac{< 1 - 3}{1 \pm 1}$	$\frac{3 - 8}{6 \pm 2}$	$\frac{< 0,01 - 0,03}{0,03 \pm 0,01}$	$\frac{0,00 - 0,04}{0,01 \pm 0,01}$	$\frac{0,15 - 0,49}{0,31 \pm 0,15}$
Урос	$\frac{< 1 - 1}{1 \pm 0,3}$	$\frac{4 - 23}{8 \pm 6}$	$\frac{0,01 - 0,05}{0,03 \pm 0,02}$	$\frac{0,00 - 0,04}{0,01 \pm 0,02}$	$\frac{0,48 - 0,61}{0,54 \pm 0,07}$
Валгомозеро	$\frac{1 - 2}{1 \pm 1}$	$\frac{13 - 29}{21 \pm 8}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,00 - 0,03}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,63 - 0,76}{0,68 \pm 0,06}$
Вендюрское	$\frac{1 - 7}{3 \pm 2}$	$\frac{10 - 21}{16 \pm 4}$	$\frac{0,01 - 0,05}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,00 - 0,16}{0,06 \pm 0,07}$	$\frac{0,37 - 0,58}{0,49 \pm 0,07}$
Яндомозеро	$\frac{< 1 - 2}{1 \pm 0,7}$	$\frac{16 - 53}{28 \pm 17}$	$\frac{0,02 - 0,13}{0,06 \pm 0,05}$	$\frac{0,00 - 0,17}{0,06 \pm 0,08}$	$\frac{0,68 - 0,99}{0,79 \pm 0,14}$
Крошнозеро	$\frac{11 - 33}{22 \pm 10}$	$\frac{53 - 78}{64 \pm 11}$	$\frac{0,02 - 0,09}{0,04 \pm 0,03}$	$\frac{0,01 - 0,47}{0,26 \pm 0,19}$	$\frac{0,71 - 1,26}{1,06 \pm 0,24}$
Святозеро	$\frac{3 - 35}{16 \pm 14}$	$\frac{42 - 222}{92 \pm 87}$	$\frac{0,02 - 0,87}{0,26 \pm 0,41}$	$\frac{0,01 - 0,37}{0,17 \pm 0,16}$	$\frac{0,62 - 6,13}{1,74 \pm 2,35}$
Вегарусъярви	$\frac{2 - 3}{3 \pm 0,2}$	$\frac{13 - 18}{15 \pm 2}$	$\frac{0,01 - 0,06}{0,03 \pm 0,02}$	$\frac{0,02 - 0,03}{0,03 \pm 0,01}$	$\frac{0,49 - 0,71}{0,63 \pm 0,09}$
Салонъярви	$\frac{1 - 2}{2 \pm 0,4}$	$\frac{16 - 32}{21 \pm 7}$	$\frac{0,01 - 0,07}{0,03 \pm 0,03}$	$\frac{0,01 - 0,48}{0,14 \pm 0,23}$	$\frac{0,60 - 1,00}{0,74 \pm 0,18}$
Каменное	$\frac{< 1 - 1}{1 \pm 0,4}$	$\frac{8 - 9}{8 \pm 0,2}$	$\frac{0,02 - 0,03}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,05 - 0,08}{0,07 \pm 0,02}$	$\frac{0,41 - 0,54}{0,48 \pm 0,09}$
Каменное (губа Камалахта)	$\frac{1 - 1}{1 \pm 0,3}$	$\frac{7 - 9}{8 \pm 1}$	$\frac{0,01 - 0,02}{0,02 \pm 0,00}$	$\frac{0,03 - 0,06}{0,05 \pm 0,02}$	$\frac{0,47 - 0,52}{0,50 \pm 0,04}$
Сямозеро	$\frac{4 - 7}{5 \pm 1}$	$\frac{12 - 33}{24 \pm 9}$	$\frac{0,02 - 0,05}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,02 - 0,03}{0,03 \pm 0,01}$	$\frac{0,52 - 0,62}{0,58 \pm 0,04}$
Шотозеро	$\frac{2 - 8}{4 \pm 2}$	$\frac{20 - 36}{27 \pm 9}$	$\frac{0,03 - 0,05}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,02 - 0,16}{0,09 \pm 0,07}$	$\frac{0,41 - 0,80}{0,64 \pm 0,17}$
Мунозеро	$\frac{< 1 - 1}{1 \pm 0,5}$	$\frac{5 - 11}{9 \pm 3}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,01 - 0,13}{0,07 \pm 0,06}$	$\frac{0,41 - 0,80}{0,64 \pm 0,17}$
Верхнее	-	$\frac{47 - 66}{57 \pm 11}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,04 \pm 0,03}$	$\frac{0,01 - 0,08}{0,04 \pm 0,04}$	-
Пюхьярви	-	$\frac{5 - 7}{6 \pm 1}$	0,01	0,02	0,43
Тилкуслампи	-	$\frac{39 - 52}{46 \pm 9}$	-	-	-
Риндозеро	-	$\frac{16 - 27}{23 \pm 5}$	-	-	-
Линдозеро	-	20	-	-	-
Ройк-Наволоцкое	-	50	-	-	-
Верхнее Кумчезеро	-	11	-	-	-
Реки					
Шуя	$\frac{4 - 22}{11 \pm 5}$	$\frac{25 - 65}{39 \pm 8}$	$\frac{0,01 - 0,21}{0,05 \pm 0,04}$	$\frac{< 0,01 - 0,30}{0,08 \pm 0,08}$	$\frac{0,15 - 1,04}{0,59 \pm 0,15}$
Водла	$\frac{7 - 17}{10 \pm 5}$	$\frac{39 - 42}{41 \pm 1}$	$\frac{0,03 - 0,07}{0,05 \pm 0,02}$	$\frac{< 0,01 - 0,12}{0,06 \pm 0,05}$	$\frac{0,55 - 0,68}{0,63 \pm 0,06}$
Суна	$\frac{2 - 7}{5 \pm 2}$	$\frac{19 - 43}{27 \pm 11}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,04 \pm 0,02}$	$\frac{< 0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,39 - 0,92}{0,56 \pm 0,24}$
Уница	$\frac{1 - 5}{3 \pm 2}$	$\frac{19 - 26}{23 \pm 3}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,01 - 0,07}{0,03 \pm 0,03}$	$\frac{0,68 - 0,86}{0,80 \pm 0,08}$

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6
Реки					
Андома	$\frac{10 - 26}{17 \pm 7}$	$\frac{42 - 64}{53 \pm 9}$	$\frac{0,04 - 0,06}{0,05 \pm 0,01}$	$\frac{0,03 - 0,18}{0,10 \pm 0,08}$	$\frac{0,53 - 0,79}{0,64 \pm 0,11}$
Мегра	$\frac{12 - 26}{19 \pm 6}$	$\frac{37 - 82}{59 \pm 19}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,05 \pm 0,02}$	$\frac{0,01 - 0,12}{0,05 \pm 0,05}$	$\frac{0,35 - 0,93}{0,71 \pm 0,25}$
Пяльма	$\frac{6 - 22}{14 \pm 7}$	$\frac{31 - 45}{42 \pm 7}$	$\frac{0,04 - 0,06}{0,05 \pm 0,01}$	$\frac{0,01 - 0,17}{0,06 \pm 0,08}$	$\frac{0,54 - 0,75}{0,63 \pm 0,09}$
Черная	$\frac{24 - 72}{56 \pm 22}$	$\frac{67 - 132}{107 \pm 30}$	$\frac{0,06 - 0,10}{0,08 \pm 0,02}$	$\frac{0,03 - 0,18}{0,09 \pm 0,08}$	$\frac{1,00 - 1,23}{1,11 \pm 0,93}$
Свирь	$\frac{1 - 7}{4 \pm 3}$	$\frac{11 - 23}{15 \pm 5}$	$\frac{0,03 - 0,05}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,09 - 0,17}{0,12 \pm 0,03}$	$\frac{0,36 - 0,61}{0,51 \pm 0,11}$
Нева	$\frac{< 1 - 1}{1 \pm 0,4}$	$\frac{10 - 52}{21 \pm 18}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,10 - 0,13}{0,11 \pm 0,01}$	$\frac{0,22 - 0,44}{0,35 \pm 0,08}$
Неглинка (устье)	$\frac{19 - 316}{100 \pm 78}$	$\frac{60 - 544}{174 \pm 130}$	$\frac{0,02 - 0,86}{0,23 \pm 0,23}$	$\frac{0,23 - 5,42}{1,72 \pm 1,48}$	$\frac{1,33 - 2,81}{1,85 \pm 0,70}$
Неглинка (верховье)	$\frac{2 - 54}{20 \pm 16}$	$\frac{20 - 107}{53 \pm 26}$	$\frac{0,01 - 0,17}{0,08 \pm 0,05}$	$\frac{< 0,01 - 0,25}{0,06 \pm 0,09}$	$\frac{0,34 - 0,71}{0,54 \pm 0,15}$
Лососинка (устье)	$\frac{11 - 95}{48 \pm 31}$	$\frac{43 - 195}{91 \pm 46}$	$\frac{0,02 - 0,18}{0,08 \pm 0,05}$	$\frac{0,04 - 0,34}{0,13 \pm 0,09}$	$\frac{0,37 - 1,88}{0,92 \pm 0,44}$
Лососинка (среднее течение)	$\frac{13 - 57}{32 \pm 18}$	$\frac{37 - 77}{59 \pm 19}$	$\frac{0,02 - 0,11}{0,06 \pm 0,04}$	$\frac{0,01 - 0,35}{0,10 \pm 0,14}$	$\frac{0,37 - 1,88}{0,92 \pm 0,44}$
Нелукса (устье)	$\frac{6 - 71}{23 \pm 25}$	$\frac{30 - 109}{53 \pm 30}$	$\frac{0,02 - 0,18}{0,087 \pm 0,07}$	$\frac{< 0,01 - 0,18}{0,08 \pm 0,06}$	$\frac{0,20 - 0,71}{0,45 \pm 0,20}$
Нелукса (верховье)	$\frac{1 - 9}{4 \pm 3}$	$\frac{20 - 64}{32 \pm 16}$	$\frac{0,01 - 0,20}{0,09 \pm 0,08}$	$\frac{< 0,01 - 0,25}{0,05 \pm 0,10}$	$\frac{0,15 - 0,60}{0,39 \pm 0,19}$

Содержание $P_{\text{общ}}$ в исследованных водных объектах изменялось в широких пределах (таблица 2.8): от низких значений (4-9 мкг/л) в озерах Урозера, Пюхьярви, Мунозеро и Онежском (центральный плес) до экстремальных (222 мкг/л – летом в оз. Святозеро и 544 – весной в устье р. Неглинка). Для большинства озер наблюдается ярко выраженная зависимость – увеличение концентрации общего фосфора от зимы к лету при незначительном содержании $P_{\text{мин}}$ в олиго- и мезотрофных озерах и повышенном – в эвтрофных [81]. Особенно резкое повышение концентрации $P_{\text{общ}}$ отмечалось для эвтрофного оз. Святозеро. Содержание фосфора общего зимой 2012 г. составляло 35, весной – 52, а летом – уже выше 220 мкг/л, хотя осенью его концентрация вновь снижалась до 51 мкг/л [81]. Летом 2012 г. наблюдалось интенсивное «цветение» воды в озере, что подтверждается, в частности, высокими значениями косвенных показателей содержания ОВ и очень низкой концентрацией CO_2 . Зимой и весной 2012 г. в озерах Святозеро и Крошнозеро содержание $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ было сопоставимо. В других водоемах концентрация $P_{\text{общ}}$ была намного выше, чем $P_{\text{мин}}$, что в целом характерно для поверхностных вод Карелии [81]. Средняя концентрация общего фосфора на всех станциях Ладожского озера в 2014-2016 гг. составила 12 ± 2 мкг/л (пределы колебаний от 8 до 17 мкг/л). Необходимо отметить, что в последние годы наблюдается тенденция снижения содержания $P_{\text{общ}}$ в этом озере, по сравнению с концом 70-х годов

прошлого века, когда концентрация общего фосфора составляла около 26 мкг/л [146].

Что касается $P_{\text{мин}}$, то его концентрация в большинстве водоемов во все сезоны года была весьма низкая (от менее 1 до 3 мкг/л) и только в озерах Святозеро и Крошнозеро она достигала зимой 35 мкг/л, а летом снижались до 3-11 мкг/л, что свидетельствует об активном протекании продукционных процессов в этих водоемах. В весенний период отмечено увеличение $P_{\text{мин}}$ в Ладожском озере (6 мкг/л), тогда как в р. Нева его содержание было в следовых количествах (меньше 1 мкг/л). В целом, среднее содержание $P_{\text{мин}}$ в реках по сравнению с озерами изменялось в широких пределах от минимальных значений (менее 10 мкг/л) в Неве, Унице, Суне и Свири до высоких (более 30 мкг/л) в реках Черная, Лососинка и Неглинка (устье). Следует также отметить, что повышенное содержание $P_{\text{мин}}$ в этих реках связано с антропогенной деятельностью на их водосборе.

Концентрация аммония была практически одинаковая во всех объектах и находилась на уровне фоновых показателей для поверхностных вод Карельского гидрографического района (0,01-0,05 мгN/л). Немного выше концентрация NH_4^+ по сравнению с другими водоемами отмечена для оз. Святозеро (0,26 мгN/л) летом 2012 г. при «цветении» в нем воды.

Наибольшие количества NO_3^- наблюдались в озерах Крошнозеро. Святозеро и реке Лососинка в зимний период (до 0,47 мгN/л), тогда как летом их концентрации были очень низкие (0,01 мгN/л). Повышенное содержание NO_3^- отмечены в воде озер Онежского (0,19 мгN/л) и Ладожского (0,24 мгN/л), как в больших стратифицированных озерах. В вегетационный период концентрация NO_3^- в этих озерах в эпилимнионе ниже, чем в гипolimнионе. В р. Неве на фоне Ладожского озера концентрация NO_3^- была почти в 3 раза меньше (таблица 2.8). В остальных водных объектах содержание NO_3^- было низким без каких-либо сезонных отличий.

Величина рН, газовый состав и взвешенное вещество. Исследуемые водные объекты значительно различаются по содержанию в них растворенной углекислоты и гидрокарбонат-иона, во многом определяющих величину рН воды (таблица 2.9). Наименьшие значения рН имеют высокогумусные озера Верхнее, Вегарусъярви и Салонъярви – 4,7, 5,4 и 5,3 ед. соответственно, что позволило выделить их в особую группу кислотрофных озер. По этой причине в оз. Салонъярви, например, отмечена высокая кислотность (от 6,5 до 7,4 мг CO_2 /л весной и летом, около 12,5 мг CO_2 /л зимой и осенью) и минимальное содержание гидрокарбонатов – всего 2 мг/л летом и еще меньше в другие сезоны. Что касается сезонной динамики, то для почти всех водных объектов наблюдается небольшое повышение величины рН в весенний и, особенно, в летние периоды, что вызвано снижением растворимости CO_2 с повышением температуры и потреблением углекислого газа в процессе фотосинтеза. Действительно, для большинства озер содержание CO_2 минимально в вегетационный период. Летом в оз. Святозеро в результате активного «цветения» воды, содержание углекислоты снижалось до 0,33 мг/л, то есть до почти полного ее отсутствия, а величина рН повышалась до 8,0 единиц.

Таблица 2.9 – Величина рН, газовый состав и содержание взвешенных веществ в исследованных водных объектах (числитель – среднее значение, знаменатель – пределы колебаний)

Водный объект	рН	СО ₂ , мг/л	О ₂ , мг/л	О ₂ , % насыщ.	Взвешенное вещество, мг/л
1	2	3	4	5	6
Онежское озеро					
Центральный плес	6,6 – 7,7	2,0 – 5,9	9,3 – 13,4	82 – 103	0,0 – 2,4
	7,3 ± 0,2	2,6 ± 0,9	11,6 ± 1,3	94 ± 5	0,9 ± 0,6
Петрозаводская губа	6,4 – 7,4	2,2 – 7,8	8,9 – 13,0	72 – 96	0,0 – 9,8
	7,0 ± 0,2	3,9 ± 1,3	10,8 ± 1,2	87 ± 5	1,9 ± 2,1
Кондопожская губа	6,9 – 7,4	1,4 – 8,6	7,8 – 13,3	72 – 102	0,0 – 4,9
	7,2 ± 0,2	3,7 ± 2,2	10,1 ± 1,7	87 ± 9	2,6 ± 1,5
Пухтинская губа	7,1 – 7,3	1,8 – 3,5	-	-	0,4 – 2,6
	7,2 ± 0,1	2,5 ± 0,9	-	-	1,3 ± 1,1
Близ Ивановских островов	7,2 – 7,4	-	9,9 – 12,8	87 – 98	0,0 – 0,3
	7,3 ± 0,1	-	11,7 ± 1,1	91 ± 4	0,1 ± 0,2
Ладожское озеро					
Выход из Сортавальских шхер	6,9 – 7,3	2,4 – 9,0	10,3 – 12,2	80 – 94	0,0 – 1,6
	7,2 ± 0,2	4,2 ± 2,3	11,3 ± 0,7	90 ± 5	0,5 ± 0,6
о. Валаам	6,9 – 7,7	1,8 – 7,0	9,5 – 13,0	83 – 99	0,2 – 1,6
	7,3 ± 0,2	3,4 ± 1,9	11,5 ± 0,8	92 ± 4	0,7 ± 0,5
зал. Хиденселькя	6,9 – 7,4	2,2 – 4,6	10,3 – 11,1	80 – 90	0,2 – 1,6
	7,1 ± 0,2	3,4 ± 0,9	10,8 ± 0,3	87 ± 3	0,7 ± 0,5
Малые озера					
Урозеро	7,0 – 7,4	1,5 – 9,7	8,4 – 14,9	79 – 102	0,0 – 2,0
	7,2 ± 0,1	3,1 ± 2,7	11,1 ± 2,4	94 ± 7	0,9 ± 0,6
Урос	6,1 – 6,5	1,9 – 3,7	8,8 – 12,8	88 – 95	0,0 – 2,6
	6,2 ± 0,1	2,8 ± 0,9	10,9 ± 2,0	91 ± 3	1,2 ± 0,8
Валгомозеро	7,4 – 7,6	4,5 – 10,8	5,4 – 10,9	55 – 82	0,9 – 1,8
	7,5 ± 0,1	7,1 ± 2,7	8,6 ± 2,4	71 ± 11	1,2 ± 0,4
Вендюрское	6,1 – 7,0	2,2 – 8,4	8,6 – 13,7	87 – 97	0,6 – 2,8
	6,6 ± 0,4	4,4 ± 2,2	10,9 ± 2,2	91 ± 5	1,5 ± 0,9
Яндомозеро	7,1 – 7,5	1,7 – 6,2	7,9 – 13,3	82 – 102	1,4 – 6,2
	7,2 ± 0,2	4,1 ± 2,0	11,0 ± 2,3	90 ± 9	3,1 ± 2,2
Крошнозеро	6,7 – 7,2	2,6 – 10,1	9,0 – 11,3	76 – 94	0,6 – 11,4
	7,0 ± 0,2	5,8 ± 3,3	10,3 ± 1,1	85 ± 8	5,6 ± 4,7
Святозеро	7,0 – 8,0	0,3 – 5,7	10,6 – 12,7	88 – 112	2,2 – 9,6
	7,4 ± 0,5	3,4 ± 2,8	11,6 ± 1,1	95 ± 12	4,6 ± 3,4
Вегарусъярви	5,1 – 6,0	4,8 – 9,5	8,1 – 12,8	82 – 89	1,2 – 2,0
	5,4 ± 0,4	6,3 ± 2,1	10,6 ± 2,4	85 ± 4	1,4 ± 0,4
Салонъярви	5,1 – 5,7	6,5 – 12,8	7,5 – 11,1	77 – 81	0,8 – 8,7
	5,3 ± 0,3	9,7 ± 3,3	9,5 ± 1,8	78 ± 2	3,4 ± 3,6
Каменное	6,1 – 6,2	6,6 – 6,6	9,2 – 10,4	72 – 86	0,8 – 1,0
	6,2 ± 0,0	6,6 ± 0,0	9,8 ± 0,9	79 ± 10	0,9 ± 0,1
Каменное (губа Камалахта)	5,8 – 6,0	4,2 – 8,8	7,8 – 9,0	65 – 73	1,0 – 1,0
	5,9 ± 0,1	6,5 ± 3,3	8,4 ± 0,8	69 ± 6	1,0 ± 0,0
Сямозеро	6,6 – 7,0	2,6 – 4,0	8,0 – 12,6	77 – 96	0,2 – 6,6
	6,7 ± 0,2	3,3 ± 0,7	10,4 ± 2,6	86 ± 8	3,4 ± 2,8

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3	4	5	6
Малые озера					
Шотозеро	$\frac{5,7 - 6,4}{6,1 \pm 0,3}$	$\frac{3,4 - 9,0}{5,8 \pm 2,6}$	$\frac{7,7 - 12,3}{10,1 \pm 2,5}$	$\frac{79 - 90}{84 \pm 5}$	$\frac{0,3 - 8,8}{4,9 \pm 3,7}$
Мунозеро	$\frac{7,6 - 8,0}{7,7 \pm 0,2}$	$\frac{1,5 - 2,9}{2,3 \pm 0,7}$	$\frac{8,6 - 10,8}{9,4 \pm 1,0}$	$\frac{59 - 101}{86 \pm 19}$	$\frac{0,0 - 2,2}{1,3 \pm 1,1}$
Верхнее	4,7	-	-	-	$\frac{0,8 - 1,6}{1,2 \pm 0,6}$
Пюхярви	$\frac{6,4 - 6,8}{6,6 \pm 0,3}$	-	-	-	$\frac{2,0 - 5,5}{3,8 \pm 2,5}$
Тилкуслампи	$\frac{5,9 - 6,0}{6,0 \pm 0,1}$	-	-	-	$\frac{5,3 - 9,4}{7,4 \pm 2,9}$
Риндозеро	$\frac{6,2 - 6,5}{6,3 \pm 0,2}$	-	-	-	$\frac{1,3 - 3,6}{2,7 \pm 1,0}$
Пюхярви	$\frac{6,4 - 6,8}{6,6 \pm 0,3}$	-	-	-	$\frac{2,0 - 5,5}{3,8 \pm 2,5}$
Тилкуслампи	$\frac{5,9 - 6,0}{6,0 \pm 0,1}$	-	-	-	$\frac{5,3 - 9,4}{7,4 \pm 2,9}$
Риндозеро	$\frac{6,2 - 6,5}{6,3 \pm 0,2}$	-	-	-	$\frac{1,3 - 3,6}{2,7 \pm 1,0}$
Линдозеро	6,3	-	-	-	6,0
Ройк-Наволоцкое	6,3	-	-	-	0,8
Верхнее Кумчезеро	6,9	-	-	-	16,2
Реки					
Шуя	$\frac{6,3 - 7,2}{6,7 \pm 0,3}$	$\frac{1,1 - 7,4}{4,7 \pm 1,8}$	$\frac{7,2 - 12,5}{9,8 \pm 1,7}$	$\frac{77 - 92}{84 \pm 5}$	$\frac{0,9 - 14,0}{6,2 \pm 3,6}$
Водла	$\frac{6,3 - 7,1}{6,7 \pm 0,4}$	$\frac{1,8 - 8,6}{5,8 \pm 2,9}$	$\frac{6,7 - 10,7}{8,6 \pm 1,6}$	$\frac{71 - 77}{74 \pm 3}$	$\frac{2,6 - 7,7}{4,2 \pm 2,3}$
Суна	$\frac{7,0 - 7,7}{7,3 \pm 0,3}$	$\frac{1,3 - 11,7}{6,4 \pm 4,6}$	$\frac{8,2 - 11,0}{9,2 \pm 1,3}$	$\frac{79 - 87}{83 \pm 4}$	$\frac{0,8 - 5,1}{2,3 \pm 1,9}$
Уница	$\frac{6,0 - 6,9}{6,5 \pm 0,4}$	$\frac{2,0 - 7,2}{5,2 \pm 2,2}$	$\frac{7,8 - 11,1}{9,0 \pm 1,5}$	$\frac{75 - 81}{78 \pm 3}$	$\frac{2,3 - 7,6}{4,6 \pm 2,5}$
Андома	$\frac{6,9 - 7,5}{7,2 \pm 0,3}$	$\frac{1,8 - 6,4}{4,9 \pm 2,1}$	$\frac{7,0 - 11,2}{8,9 \pm 1,8}$	$\frac{72 - 77}{76 \pm 2}$	$\frac{0,9 - 8,8}{5,1 \pm 4,0}$
Мегра	$\frac{6,9 - 8,0}{7,3 \pm 0,5}$	$\frac{1,1 - 6,1}{3,4 \pm 2,5}$	$\frac{8,2 - 11,6}{9,4 \pm 1,5}$	$\frac{75 - 87}{81 \pm 5,0}$	$\frac{2,8 - 18,5}{8,0 \pm 7,2}$
Пяльма	$\frac{6,5 - 7,7}{7,1 \pm 0,5}$	$\frac{1,3 - 7,7}{4,3 \pm 3,0}$	$\frac{8,6 - 12,0}{10,0 \pm 1,4}$	$\frac{82 - 91}{85 \pm 4}$	$\frac{2,2 - 10,3}{4,4 \pm 4,0}$
Черная	$\frac{6,3 - 7,2}{6,8 \pm 0,4}$	$\frac{3,6 - 22,0}{12,4 \pm 7,5}$	$\frac{4,6 - 7,1}{6,3 \pm 1,2}$	$\frac{47 - 61}{53 \pm 7}$	$\frac{4,8 - 15,0}{8,4 \pm 4,6}$
Свирь	$\frac{6,8 - 7,4}{7,1 \pm 0,3}$	$\frac{0,9 - 4,7}{2,6 \pm 1,7}$	$\frac{9,0 - 12,4}{10,4 \pm 1,5}$	$\frac{88 - 94}{91 \pm 3}$	$\frac{2,0 - 4,6}{2,8 \pm 1,2}$
Нева	$\frac{7,4 - 7,7}{7,6 \pm 0,1}$	-	$\frac{8,1 - 8,6}{8,4 \pm 0,3}$	-	$\frac{1,9 - 6,8}{3,8 \pm 2,0}$
Неглинка (устье)	$\frac{6,9 - 8,3}{7,6 \pm 0,3}$	$\frac{4,4 - 11,9}{7,1 \pm 2,0}$	$\frac{8,8 - 13,1}{10,4 \pm 1,7}$	$\frac{79 - 92}{86 \pm 6}$	$\frac{1,1 - 245,0}{32,5 \pm 66,0}$
Неглинка (верховье)	$\frac{4,1 - 7,0}{5,4 \pm 1,0}$	$\frac{8,2 - 23,3}{15,4 \pm 4,4}$	$\frac{6,7 - 10,0}{8,2 \pm 1,4}$	$\frac{63 - 73}{67 \pm 4}$	$\frac{0,8 - 9,7}{3,7 \pm 2,4}$
Лососинка (устье)	$\frac{6,9 - 7,6}{7,2 \pm 0,2}$	$\frac{1,4 - 5,9}{3,4 \pm 1,7}$	$\frac{8,3 - 13,9}{10,6 \pm 1,9}$	$\frac{83 - 95}{90 \pm 3}$	$\frac{3,8 - 29,5}{10,9 \pm 8,6}$

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3	4	5	6
Реки					
Лососинка (среднее течение)	$\frac{6,9 - 7,7}{7,2 \pm 0,3}$	$\frac{1,8 - 4,0}{2,9 \pm 0,8}$	$\frac{8,6 - 13,3}{10,4 \pm 1,9}$	$\frac{87 - 92}{89 \pm 2}$	$\frac{4,3 - 7,3}{5,4 \pm 1,3}$
Нелукса (устье)	$\frac{5,0 - 7,2}{6,4 \pm 0,8}$	$\frac{2,9 - 7,9}{4,9 \pm 2,0}$	$\frac{9,1 - 12,1}{10,4 \pm 1,4}$	$\frac{83 - 89}{86 \pm 2}$	$\frac{0,3 - 8,5}{4,2 \pm 2,9}$
Нелукса (верховье)	$\frac{4,0 - 4,6}{4,4 \pm 0,2}$	$\frac{9,4 - 23,5}{14,5 \pm 5,3}$	$\frac{6,0 - 8,9}{7,7 \pm 1,1}$	$\frac{61 - 74}{68 \pm 7}$	$\frac{0,0 - 9,5}{3,3 \pm 3,4}$

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Среднесезонное содержание взвешенных веществ в водоемах заметно изменяется (от 0,6 до 5,6 мг/л). Наименьшие их концентрации характерны для олиготрофных водоемов (0,6-1,2 мг/л), для мезотрофных отмечены средние значения (0,9-4,9 мг/л), а наибольшие выявлены в эвтрофных (4,5-5,6 мг/л). В таких больших озерах как Ладожское и Онежское уровень трофии практически не влияет на содержание взвешенных веществ. Так, в мезотрофном Ладожском озере их количество практически такое же, как и в олиготрофном Онежском (таблица 2.9). Изменение концентрации взвешенных веществ отмечены и по сезонам года. Так, наименьшее их количество зафиксировано зимой, а в период открытой воды их содержание повышается. В реках содержание взвешенных веществ выше, чем в озерах, что связано с интенсивным поступлением взвеси с водосборной территории с тальми и дождевыми водами. Например, концентрация взвешенных веществ в истоке р. Невы составляет 3,2, а в устье – уже 4,6 мг/л. Максимальные концентрации в реках отмечены в весенний период, когда с тальми водами происходит вынос большого количества вещества с водосборной территории. Например, весной 2018 г. в верховье р. Неглинка концентрация взвешенных веществ составляла 5,3 мг/л, а в устье достигала экстремальных значений – 254 мг/л.

Тяжелые металлы. Концентрации Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в воде исследованных объектов близки к региональным фоновым значениям (таблица 2.10). Незначительное превышение значений предельно допустимых концентраций (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов [106] наблюдалось только для меди и цинка. Так, максимальное содержание цинка отмечено в озерах Вегарусъярви и Яндомозеро 16,8 и 15,2 мкг/л, а в губах Петрозаводской и Камалахта его концентрация немного превышает ПДК. Во всех реках наблюдается превышение ПДК по Zn, наибольшие концентрации которых были выявлены в реках Уница, Андома и Лососинка. Превышение ПДК по меди характерно для многих водоемов Карелии и является геохимической особенностью региона, а не результатом антропогенного влияния [86]. Максимальные значения содержания Cu наблюдаются в Петрозаводской губе и р. Шуя (таблица 2.10).

Превышений ПДК по Pb, Cd и Ni в исследованных водных объектах обнаружено не было, а максимальное их содержание установлено главным образом в речных водах. Так, наибольшая

концентрация Pb наблюдалась в устьях рек Неглинка (3,3 мкг/л) и Шуя (2,9 мкг/л), Cd в реках Шуя и Лососинка (устье) и оз. Сямозеро – 0,25, 0,15 и 0,14 мкг/л соответственно, а Ni – в притоках Петрозаводской губы (реки Шуя, Неглинка, Лососинка, Нелукса). Необходимо отметить, что несмотря на повышенное содержание тяжелых металлов в губах Онежского озера и некоторых притоках, в центральной части озера их концентрации находились на довольно низком уровне и соответствовали многолетним значениям [88].

Что касается содержания тяжелых металлов в Ладожском озере, то такие исследования проводились только в осенний период 2015 г. Выявлено превышение ПДК по Cu, Zn и Pb (таблица 2.10), содержание Cd в озере было значительно выше, чем в остальных водных объектах, но не превышало ПДК. Надо отметить, что полученные данные по содержанию тяжелых металлов в воде Ладожского озера соответствуют многолетним трендам [65], а межгодовая изменчивость их концентраций связана в основном с неравномерным ежегодным их поступлением с водами основных притоков.

Таблица 2.10 – Содержание тяжелых металлов в исследованных водных объектах в 2012-2016 гг., мкг/л (числитель – среднее значение, знаменатель – пределы колебаний)

Водный объект	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
	мкг/л				
1	2	3	4	5	6
Онежское озеро					
Центральный плес	$\frac{0,7 - 0,9}{0,8 \pm 0,1}$	$\frac{0,5 - 6,8}{2,6 \pm 2,8}$	$\frac{0,1 - 1,3}{0,5 \pm 0,5}$	$\frac{0,02 - 0,02}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,1 - 0,5}{0,4 \pm 0,2}$
Петрозаводская губа	$\frac{0,9 - 9,7}{3,1 \pm 3,2}$	$\frac{4,2 - 16,2}{8,4 \pm 4,2}$	$\frac{0,1 - 1,2}{0,4 \pm 0,4}$	$\frac{0,02 - 0,12}{0,05 \pm 0,04}$	$\frac{0,2 - 1,0}{0,6 \pm 0,3}$
Кондопожская губа	$\frac{0,6 - 2,0}{1,0 \pm 0,7}$	$\frac{1,0 - 3,2}{1,9 \pm 1,0}$	$\frac{0,0 - 0,7}{0,3 \pm 0,3}$	$\frac{0,01 - 0,70}{0,19 \pm 0,34}$	$\frac{0,0 - 0,2}{0,1 \pm 0,1}$
Ладожское озеро					
Выход из Сортавальских шхер	2,7	20,3	12,3	1,50	0,6
о. Валаам	2,3	16,6	8,8	1,06	0,8
зал. Хиденселькя	1,9	22,8	9,9	1,20	0,7
Малые озера					
Урозеро	$\frac{0,5 - 0,9}{0,7 \pm 0,2}$	$\frac{1,4 - 2,9}{1,9 \pm 0,8}$	$\frac{0,1 - 0,4}{0,2 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,02}{0,01 \pm 0,01}$	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2 \pm 0,1}$
Урос	$\frac{0,1 - 0,4}{0,3 \pm 0,2}$	$\frac{2,2 - 3,0}{2,6 \pm 0,4}$	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2 \pm 0,1}$	$\frac{0,01 - 0,02}{0,01 \pm 0,01}$	$\frac{0,1 - 0,2}{0,1 \pm 0,1}$
Валгомозеро	$\frac{0,3 - 0,9}{0,6 \pm 0,3}$	$\frac{0,3 - 4,2}{2,3 \pm 2,0}$	$\frac{0,05 - 0,1}{0,1 \pm 0,0}$	$\frac{0,01 - 0,03}{0,02 \pm 0,01}$	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.10

1	2	3	4	5	6
Малые озера					
Вендорское	$\frac{0,3 - 0,7}{0,5 \pm 0,2}$	$\frac{1,4 - 10,3}{7,2 \pm 5,0}$	$\frac{0,1 - 0,4}{0,2 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,05}{0,03 \pm 0,03}$	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2 \pm 0,2}$
Яндомозеро	$\frac{1,3 - 1,6}{1,4 \pm 0,1}$	$\frac{0,4 - 4,6}{2,4 \pm 2,1}$	$\frac{0,1 - 0,4}{0,2 \pm 0,1}$	$\frac{0,01 - 0,03}{0,01 \pm 0,01}$	-
Крошнозеро	$\frac{0,4 - 3,5}{1,5 \pm 1,4}$	$\frac{2,4 - 7,6}{5,0 \pm 2,6}$	$\frac{0,2 - 0,4}{0,3 \pm 0,1}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,02}$	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2 \pm 0,1}$
Святозеро	$\frac{0,5 - 1,0}{0,7 \pm 0,2}$	$\frac{0,8 - 3,9}{2,0 \pm 1,6}$	$\frac{0,1 - 0,2}{0,1 \pm 0,1}$	$\frac{0,06 - 0,22}{0,15 \pm 0,07}$	-
Вегарусъярви	$\frac{0,7 - 1,9}{1,1 \pm 0,6}$	$\frac{5,0 - 16,8}{8,4 \pm 5,6}$	$\frac{0,1 - 0,7}{0,4 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,03 \pm 0,01}$	-
Салонъярви	$\frac{0,5 - 0,9}{0,8 \pm 10,2}$	$\frac{4,9 - 15,2}{8,7 \pm 4,6}$	$\frac{0,4 - 1,2}{0,8 \pm 0,3}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,03 \pm 0,01}$	-
Каменное	$\frac{0,3 - 2,8}{1,6 \pm 1,8}$	$\frac{4,7 - 6,0}{5,4 \pm 0,9}$	$\frac{0,1 - 2,1}{1,1 \pm 1,4}$	$\frac{0,02 - 0,06}{0,04 \pm 0,03}$	$\frac{0,1 - 0,3}{0,2 \pm 0,2}$
Сямозеро	$\frac{0,3 - 1,6}{0,8 \pm 0,7}$	$\frac{1,9 - 6,7}{3,8 \pm 2,6}$	$\frac{0,8 - 1,9}{1,2 \pm 0,6}$	$\frac{0,01 - 0,14}{0,06 \pm 0,06}$	$\frac{0,4 - 0,6}{0,5 \pm 0,1}$
Шотозеро	$\frac{1,5 - 4,8}{2,9 \pm 1,7}$	$\frac{2,4 - 6,9}{4,7 \pm 3,2}$	$\frac{0,6 - 0,8}{0,7 \pm 0,1}$	$\frac{0,02 - 0,05}{0,04 \pm 0,02}$	$\frac{0,2 - 0,4}{0,3 \pm 0,1}$
Реки					
Шуя	$\frac{0,7 - 16,0}{3,1 \pm 4,0}$	$\frac{2,6 - 15,0}{6,9 \pm 3,9}$	$\frac{0,1 - 2,9}{0,9 \pm 0,7}$	$\frac{0,01 - 0,25}{0,05 \pm 0,07}$	$\frac{0,1 - 2,0}{0,8 \pm 0,7}$
Водла	$\frac{0,8 - 1,2}{1,0 \pm 0,2}$	$\frac{12,0 - 19,4}{15,8 \pm 3,1}$	$\frac{0,4 - 0,7}{0,5 \pm 0,2}$	$\frac{0,03 - 0,08}{0,05 \pm 0,02}$	$\frac{0,8 - 1,6}{1,1 \pm 0,4}$
Суна	$\frac{1,1 - 2,2}{1,7 \pm 0,5}$	$\frac{6,8 - 12,0}{9,7 \pm 2,1}$	$\frac{0,2 - 1,0}{0,7 \pm 0,4}$	$\frac{0,02 - 0,05}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,8 - 1,6}{1,1 \pm 0,4}$
Уница	$\frac{1,4 - 2,7}{1,8 \pm 0,6}$	$\frac{6,7 - 27,0}{14,2 \pm 9,1}$	$\frac{0,4 - 0,6}{0,5 \pm 0,1}$	$\frac{0,02 - 0,07}{0,04 \pm 0,02}$	$\frac{0,3 - 1,1}{0,7 \pm 0,3}$
Андома	$\frac{1,0 - 1,7}{1,3 \pm 0,3}$	$\frac{6,0 - 24,0}{11,8 \pm 8,3}$	$\frac{0,1 - 1,2}{0,6 \pm 0,5}$	$\frac{0,01 - 0,06}{0,03 \pm 0,02}$	$\frac{1,2 - 1,9}{1,6 \pm 0,3}$
Мегра	$\frac{1,3 - 2,2}{1,7 \pm 0,4}$	$\frac{7,8 - 16,0}{11,5 \pm 3,9}$	$\frac{0,4 - 1,9}{1,2 \pm 0,7}$	$\frac{0,03 - 0,06}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{1,3 - 1,9}{1,5 \pm 0,3}$
Пяльма	$\frac{0,7 - 2,4}{1,3 \pm 0,8}$	$\frac{9,9 - 14,0}{11,8 \pm 2,1}$	$\frac{0,1 - 0,8}{0,6 \pm 0,3}$	$\frac{0,02 - 0,05}{0,04 \pm 0,01}$	$\frac{0,4 - 0,8}{0,6 \pm 0,2}$
Свирь	$\frac{1,4 - 2,0}{1,7 \pm 0,3}$	$\frac{4,7 - 15,0}{9,6 \pm 5,0}$	$\frac{0,4 - 0,9}{0,6 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,03 \pm 0,01}$	$\frac{0,4 - 0,6}{0,5 \pm 0,1}$
Неглинка (устье)	$\frac{1,8 - 27,0}{5,8 \pm 6,9}$	$\frac{3,6 - 12,1}{6,0 \pm 3,1}$	$\frac{0,2 - 3,3}{1,0 \pm 1,3}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,7 - 2,8}{1,5 \pm 0,8}$

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Продолжение таблицы 2.10

1	2	3	4	5	6
Реки					
Неглинка (верховье)	$\frac{0,8 - 1,7}{1,2 \pm 0,3}$	$\frac{2,8 - 9,6}{5,0 \pm 2,5}$	$\frac{0,4 - 0,8}{0,6 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,06}{0,03 \pm 0,02}$	$\frac{0,2 - 1,9}{0,8 \pm 0,8}$
Лососинка (устье)	$\frac{0,8 - 3,6}{2,2 \pm 0,9}$	$\frac{3,3 - 51,0}{12,4 \pm 14,8}$	$\frac{0,3 - 2,1}{0,7 \pm 0,6}$	$\frac{0,01 - 0,15}{0,04 \pm 0,04}$	$\frac{0,2 - 2,5}{1,0 \pm 0,8}$
Лососинка (среднее течение)	$\frac{0,7 - 1,7}{1,0 \pm 0,4}$	$\frac{2,1 - 7,7}{5,0 \pm 2,5}$	$\frac{0,2 - 0,7}{0,3 \pm 0,2}$	$\frac{0,02 - 0,08}{0,04 \pm 0,02}$	$\frac{0,6 - 1,8}{1,0 \pm 0,5}$
Нелукса (устье)	$\frac{0,8 - 2,1}{1,4 \pm 0,5}$	$\frac{2,4 - 8,0}{4,3 \pm 2,2}$	$\frac{0,3 - 0,6}{0,4 \pm 0,1}$	$\frac{0,01 - 0,08}{0,03 \pm 0,03}$	$\frac{0,7 - 2,8}{1,5 \pm 0,8}$
Нелукса (верховье)	$\frac{0,7 - 2,8}{1,4 \pm 0,8}$	$\frac{2,0 - 6,9}{4,2 \pm 1,9}$	$\frac{0,2 - 0,8}{0,6 \pm 0,2}$	$\frac{0,01 - 0,04}{0,02 \pm 0,01}$	$\frac{0,9 - 3,7}{1,8 \pm 1,1}$
ПДК	1	10	6	5	10

Примечание: прочерк – отсутствие данных; ПДК – для водоемов рыбохозяйственного назначения [106]

Таким образом, исследованные водные объекты отличаются не только по гидрологическим, но и по совокупности химических показателей: минерализации, величине рН, содержанию биогенных, литофильных элементов и др. Это позволяет считать их разнотипными и использовать их для решения поставленных задач в рамках диссертационного исследования.

Глава 3. Методики оценки автохтонной, аллохтонной и антропогенной составляющих в содержании органического вещества поверхностных вод

3.1. Методика разделения органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе

Как было показано ранее в главе 1, в настоящее время отсутствуют надежные количественные методы определения содержания автохтонной и аллохтонной составляющих ОВ природных вод. Вместе с тем, поскольку основным компонентом природного аллохтонного ОВ являются ГВ, методы определения содержания и состава которых достаточно хорошо проработаны, логичным является использовать этот задел для разработки метода разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие.

Еще с середины прошлого столетия в мировой практике активно начали разрабатываться и постепенно совершенствоваться методы выделения ГВ из различных водных сред. Существующие методы можно разделить на несколько типов по способу выделения: ультрафильтрация – фракционирование растворенных веществ по молекулярной массе [258; 467; 478; 600] обратный осмос [203; 389], а также сорбцию на неорганических сорбентах, ионообменных (природных, синтетических и целлюлозных) и гидрофобных полимерных смолах [165; 307; 376; 478; 480]. Ультрафильтрация и обратный осмос имеют ряд недостатков, главный из которых неизбирательное фракционирование и концентрирование ОВ. Так, ультрафильтрация позволяет выделять ОВ только с определенной молекулярной массой, что может привести к частичной потере исследуемого материала [497]. Кроме того, при ультрафильтрации и обратном осмосе может не произойти полного обессоливания, что приводит к снижению чувствительности многих молекулярных анализов, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса [376]. В тоже время наиболее эффективными, простыми в использовании и общепринятыми считаются сорбционные методы (таблица 3.1), например, сорбция с использованием неорганических сорбентов, таких как оксид алюминия [374; 441] или углерод, в виде активированного древесного угля [203; 374]. Однако наиболее часто применяемой и надежной является сорбция ГВ с использованием ионообменных (диэтиламиноэтилцеллюлоза – ДЭАЭ-целлюлоза, диэтиламиноэтилсефадекс – А-25, сополимеры стирола и дивинилбензола – дауэкс 1x2 и др.) и гидрофобных (стирол-дивинилбензолных – ХАД-1, ХАД-2 и ХАД-4, полиакриловых эфирных – ХАД-7 и ХАД-8, полиметилметакрилатных – DAX-8 и др.) полимерных смол [165; 171; 203; 204; 265; 307; 361; 376; 384; 414; 437; 478; 480]. Гидрофобные сорбенты могут взаимодействовать с гидрофобными структурными единицами в составе ГВ, что позволяет осуществить их выборочное отделение из природных водных объектов [384].

Таблица 3.1 – Процент сорбции и десорбции ГВ при использовании различных сорбентов

Сорбент		% сорбции	% десорбции NaOH	Источник
Неорганические				
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)		83	84	[374]
		96	66-80	[441]
Древесный уголь (G-60)		71	30	[374]
Ионообменные смолы				
ДЭАЭ-целлюлоза		88	-	[437]
		-	87	[478]
		80-100	80	[480]
		90	-	[209]
		94	76	[336]
		-	96	[356]
	82	-	[474]	
Диэтиламиноэтилсефадекс А-25		95	80	[342]
Гидрофобные не ионные смолы				
Стирол-дивинилбензолные смолы	XAD-1	-	70	[202]
	XAD-2	-	75	[202]
		88	84	[419]
		74	91	[336]
		-	75-85	[415]
	XAD-4	-	70	[202]
		-	50	[416]
		-	75-85	[415]
	65	-	[289]	
Полиакриловые эфирные смолы	XAD-7	-	98	[202]
		-	99	[413]
	XAD-8	-	98	[202]
		-	95	[549]
		-	88	[480]
		80	-	[209]
		67	-	[478]
		65	-	[416]
69	-	[289]		
50	-	[474]		
Полиметилметакрилат (DAX-8)		-	85	[356]
Поливинилпирролидан (PVP)		80	-	[478]

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

В мировой практике для выделения ГВ наиболее часто применяют сорбент XAD-8, однако, процент сорбции ГВ на данном сорбенте довольно мал и по некоторым данным составляет всего 65-80 % (таблица 3.1), что делает его недостаточно эффективным для количественной оценки их содержания. Кроме того, выделенное с помощью XAD-8 ОБ содержит больше ароматических структур и значительно меньше алифатических [474]. Поэтому для повышения эффективности сорбции, XAD-8 применяют совместно с другими сорбентами,

например, XAD-4 [209; 289; 416] или IRA-67 [403; 480], в таком случае процент сорбции ГВ увеличивается до 85-90 %. Но, увеличивая таким образом эффективность сорбции, сам процесс усложняется и становится довольно продолжительным. В отличие от гидрофобного сорбента XAD-8, гидрофильный сорбент ДЭАЭ-целлюлоза обладает высокой скоростью и достаточно высокой степенью (80-100 %) сорбции (таблица 3.1) и может применяться самостоятельно. Важным преимуществом ДЭАЭ-целлюлозы, для решения поставленной задачи разделения ОВ на составляющие, является прохождение сорбции в естественном диапазоне рН природной воды (оптимальная сорбция при рН 4-6), в то время как для сорбции на гидрофобных сорбентах природную воду необходимо подкислять до рН = 2 [202; 204; 356; 478; 480; 558]. Необходимо отметить, что указанная в таблице 3.1 эффективность сорбции достигается только в пресной воде. В соленой воде степень сорбции ГВ снижается на порядок [476].

По совокупности описанных выше факторов, для решения задачи разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие, был выбран сорбент ДЭАЭ-целлюлоза слабый анионит в ОН-форме, в качестве функциональной группы которого выступает третичный амин, связанный с гидрофильной матрицей. Данный сорбент обладает рядом положительных качеств: высоким процентом сорбции и десорбции и возможностью проведения сорбции при натуральном природном рН. Механизм сорбции ГВ на ДЭАЭ-целлюлозе заключается во взаимодействии функциональных групп сорбента с карбоксильными и фенольными гидроксильными группами в составе аллохтонного ОВ [479] (рисунок 3.1). Механизм сорбции ГВ на ДЭАЭ-целлюлозе также может включать образование водородных связей через фенольные гидроксильные группы органических растворенных веществ [437; 479].

Подготовка ДЭАЭ-целлюлозы. Перед применением ДЭАЭ-целлюлозу очищали и приводили в рабочее состояние согласно схеме, описанной в работе [89]. Сухую ДЭАЭ-целлюлозу (25 г) помещали в стакан и заливали дистиллированной водой, постоянно перемешивая. После оседания основной массы сорбента, воду над осадком, содержащую пыль и мелкие частицы, удаляли декантацией. Данная операция проводилась до тех пор, пока вода над сорбентом не становилась совершенно прозрачной. Затем ДЭАЭ-целлюлозу обрабатывали 250 мл 0,5 М раствора соляной кислоты, после чего осуществляли многократную промывку сорбента дистиллированной водой до нейтральной реакции, которую определяли индикатором. Далее проводили обработку 250 мл 0,5 М раствором гидроксида натрия и также многократно промывали сорбент дистиллированной водой до нейтральной реакции. Поочередную обработку сорбента кислотой и щелочью осуществляли 4-5 раз. Последний раз обработку сорбента всегда проводили щелочью. По завершении этих операций ДЭАЭ-целлюлозу фильтровали на фильтре Шотта №1, а затем промывали 100 мл этилового спирта и дистиллированной водой до полного удаления спирта. На последнем этапе очищенную ДЭАЭ-целлюлозу переводили ОН-форму, снова обрабатывая 250 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия и

промывая сорбент дистиллированной водой до нейтральной реакции [89]. В результате подготовки получали около 400 мл водной суспензии ДЭАЭ-целлюлозы, которую переносили в колбу с притертой крышкой и перед использованием всякий раз хорошо взбалтывали. В полученной суспензии ДЭАЭ-целлюлозы определяли содержание сорбента. Для этого брали 1 мл суспензии и помещали его в предварительно взвешенный бюкс, сушили при комнатной температуре в течение нескольких суток (до полного высыхания) и взвешивали. По разности рассчитывали массу сорбента в одном мл суспензии, она должна составлять 50 мг/мл. При большей концентрации суспензию разбавляли до необходимой концентрации, а при меньшей – осторожно сифонировали часть воды после отстаивания. Подготовленная суспензия ДЭАЭ-целлюлозы хранилась в колбе с притертой крышкой и перед работой тщательно перемешивалась.

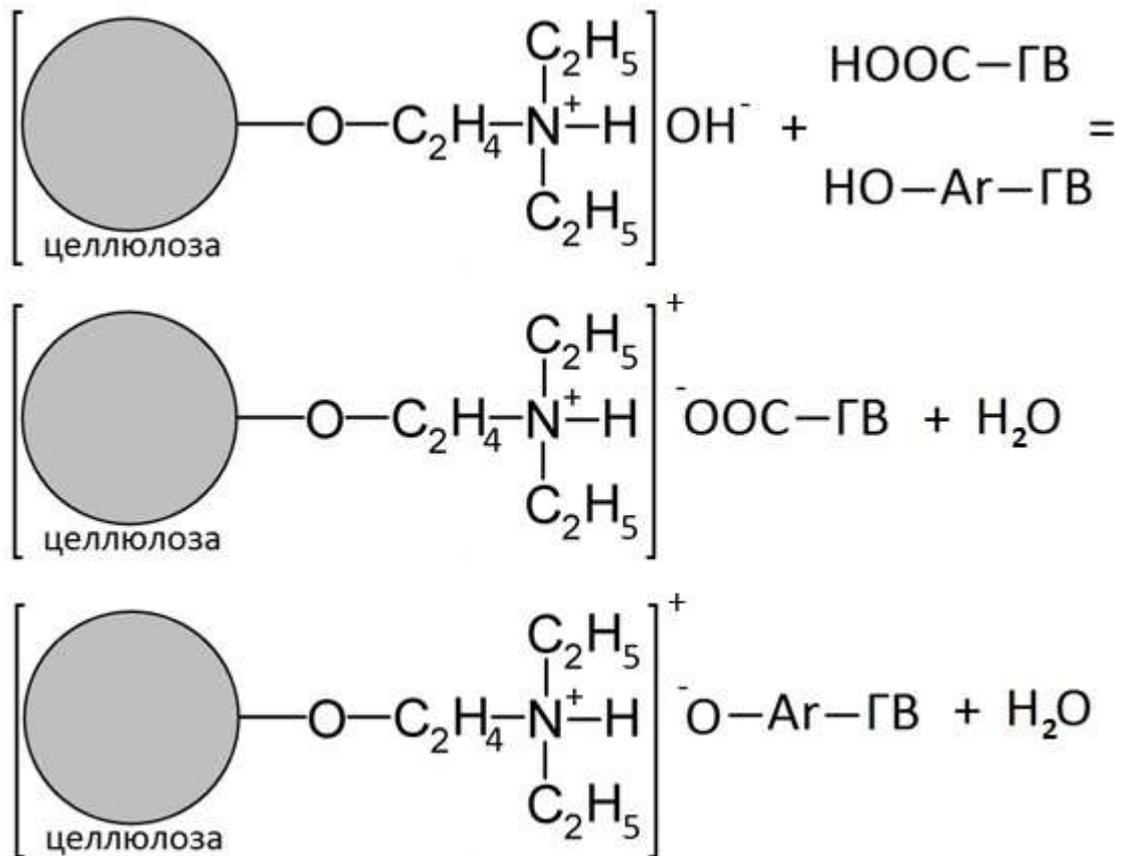


Рисунок 3.1 – Схема сорбции ГВ на ДЭАЭ-целлюлозе

Важной задачей для разработки метода разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие являлся выбор оптимального режима работы сорбента. Эта задача разделялась на два этапа: определение подходящего режима сорбции и оптимального количества добавляемого сорбента. Режим и количество сорбента необходимо было подобрать таким образом, чтобы аллохтонное ОВ наиболее полно сорбировалось, при этом автохтонное ОВ оставалось в растворе.

3.1.1. Подбор оптимального режима сорбции

Чаще всего для выделения ГВ из воды используется колоночный вид сорбции [165; 437; 558]. Поэтому в первую очередь была осуществлена проверка возможности применения такого режима сорбции для разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие. Были проведены опыты по определению степени сорбции ОВ из воды различного генезиса, для этого использовали три модельных раствора. Первый представлял собой высокогумусную воду из незагрязненного природного водоема (оз. Верхнее с цветностью около 200 град (моделировал чистое аллохтонное ОВ)), второй – воду с планктоногенным ОВ, полученным в лабораторных условиях путем культивирования *Scenedesmus quadricauda* (Turpin) Brebisson, 1835 (чистое автохтонное ОВ). Содержание ОВ в первых двух растворах было примерно одинаковым (таблица 3.2). Третий раствор представлял собой смесь первых двух в пропорции 1:1 по объему и по массе ОВ. Исследуемую пробу воды пропускали через колонки диаметром 1 см с различной высотой сорбента (0,5, 1,0, 1,5, 2,0 см). Содержание ОВ определяли по ХПК: до проведения опыта общее (исходная вода – ХПК_{исх}) и растворенное (центрифугированная вода – ХПК_{центр}) и после сорбции (ХПК_{после сорб}) при пропускании растворов через разные слои сорбента (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Степень сорбции ОВ из высокогумусной воды, воды с планктоногенным ОВ и их смеси при использовании колоночного режима

Образец воды	Раствор 1		Раствор 2		Смесь растворов 1 и 2 (1:1)	
	ХПК, мгО/л	% сорбции	ХПК, мгО/л	% сорбции	ХПК, мгО/л	% сорбции
Исходная вода	45,9	-	42,8	-	50,9	-
Центрифугированная	37,0	-	16,8	-	30,3	-
Высота сорбента в колонке, см	ХПК _{после сорб}					
1	17,4	53	12,8	70	14,0	72
2	7,8	79	12,4	71	12,4	76
3	4,0	89	12,4	71	12,4	76
4	1,7	95	12,4	71	9,6	81

Примечание: Раствор 1 – высокогумусная вода, раствор 2 – планктоногенное ОВ.

В опыте со всеми исследуемыми растворами наблюдалась высокая степень сорбции даже при использовании 0,5 см ДЭАЭ-целлюлозы в колонке: для высокогумусной воды – 53 %, планктоногенного ОВ – 70 % и их смеси – 72 % (рисунок 3.2). При увеличении слоя сорбента в колонках в опыте с высокогумусной водой наблюдался постепенный рост сорбции до 95 % при 2 см слое сорбента, в тоже время сорбция планктоногенного ОВ не изменялась и оставалась на уровне 71 %. Сорбция смешанного раствора, содержащего автохтонное и аллохтонное ОВ также

изменялась слабо, увеличиваясь до 81 % при максимальном слое сорбента. Из рисунка видно (рисунок 3.2), то что для планктоногенного ОВ и смешанного раствора получены близкие коэффициенты линейной регрессии. При этом процент сорбции практически не зависит от толщины слоя ДЭАЭ-целлюлозы. Это говорит о том, что в колонке сорбция происходит только в самых верхних слоях сорбента. Результаты эксперимента показывают неэффективную работу сорбента при таком режиме сорбции: проходя через колонку с сорбентом, на его активные центры в верхних слоях колонки садятся ГВ, а поскольку активные центры нижележащих слоев остаются свободными, то на них сорбируется остающееся в воде автохтонное ОВ. Таким образом, при использовании колоночного режима сорбции четкого разделения на отдельные составляющие не происходит, поэтому применять такой режим для поставленных в работе задач не представляется возможным.

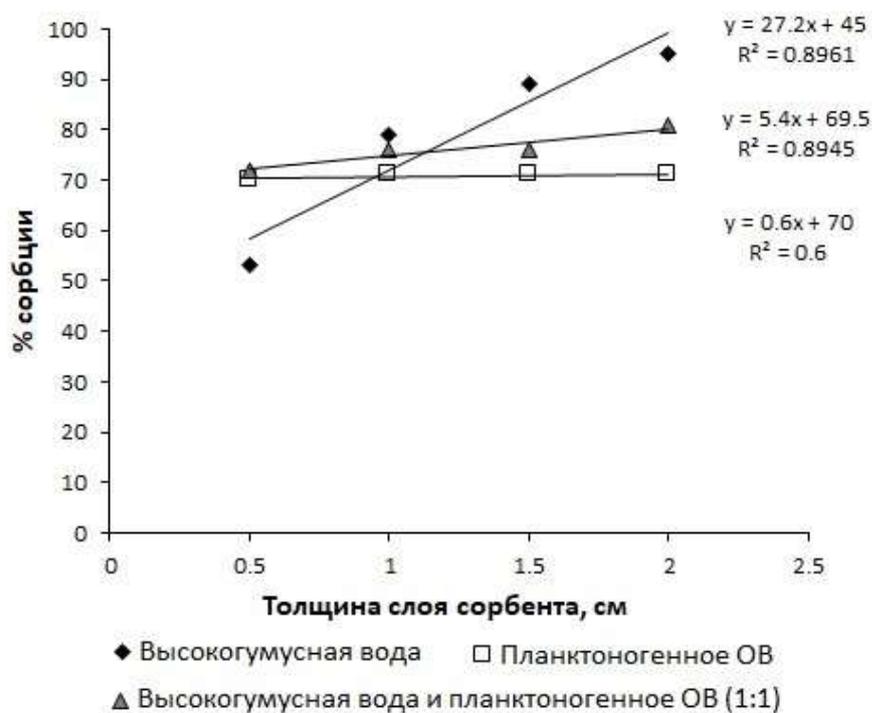


Рисунок 3.2 – Зависимость процента сорбции от толщины слоя сорбента в колонке

В связи с этим для разделения ОВ на составляющие был предложен режим сорбции в объеме жидкости, основное отличие которого от колоночного метода заключается в ограниченном времени контакта сорбента с ОВ воды. Суть данного режима заключалась в добавлении суспензии ДЭАЭ-целлюлозы к пробе воды и пропускании полученного раствора через фильтр Шотта. Для эффективной сорбции аллохтонного ОВ в условиях ограниченного времени контакта сорбента и ОВ суспензию ДЭАЭ-целлюлозы было предложено добавлять поэтапно (1 мл за этап). В результате постепенных добавлений порций сорбента аллохтонное ОВ,

присутствующее в пробе, должно последовательно из нее изыматься, связываясь с сорбентом и задерживаясь с ним на фильтре, а автохтонное ОВ оставаться в растворе.

Как и в случае с колоночным методом сорбции, с режимом в объеме жидкости была проведена серия опытов для проверки степени сорбции ОВ различного происхождения. Для экспериментов использовались такие же три раствора с разным составом ОВ, описанные выше. К исследуемым образцам воды добавляли различное количество порций суспензии ДЭАЭ-целлюлозы (1, 2, 3 и 4 мл), после чего по ХПК определяли степень сорбции ОВ (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Степень сорбции ОВ из высокогумусной воды, воды с планктоногенным ОВ и их смеси в объеме жидкости

Образец воды	Раствор 1		Раствор 2		Смесь растворов 1 и 2 (1:1)	
	ХПК, мгО/л	% сорбции	ХПК, мгО/л	% сорбции	ХПК, мгО/л	% сорбции
Исходная вода	65,6	-	26,8	-	56,0	-
Центрифугированная	63,2	-	19,6	-	44,4	-
Количество сорбента, мл суспензии	После сорбции					
1	39,6	40	17,4	11	34,8	28
2 (1+1)	23,6	64	14,4	26	28,8	35
3 (1+1+1)	16,8	74	13,8	30	24,8	44
4 (1+1+1+1)	13,2	80	13,2	33	20,8	53

Примечание: Раствор 1 – высокогумусная вода, раствор 2 – планктоногенное ОВ.

В опыте с высокогумусной водой при увеличении количества добавляемого сорбента эффективность сорбции постепенно увеличивается от 40 до 80 %. (рисунок 3.3). В растворе планктоногенного ОВ эффективность сорбции была существенно ниже, чем в высокогумусной воде, тем не менее она увеличивалась от 10 до 33 % при увеличении количества сорбента. В смеси ОВ двух типов наблюдались средние значения по эффективности сорбции, и также, как и в других двух случаях, – наблюдался её рост с увеличением количества сорбента. То есть в таком режиме сорбции, когда сорбент равномерно распределен в объеме воды, его активные центры быстро занимают молекулы ГВ, не позволяя сорбироваться автохтонному ОВ, оставшемуся в растворе. Из рисунка видно (рисунок 3.3), что для всех трех растворов наблюдаются разные коэффициенты уравнения линейной регрессии, при этом процент сорбции возрастает с увеличением объема добавляемого сорбента. Полученные данные свидетельствуют, что все три раствора явно отличаются по эффективности сорбции, что является необходимым для разделения ОВ природных вод на аллохтонную и автохтонную составляющие. Таким образом, при использовании сорбции в объеме жидкости на ДЭАЭ-целлюлозе удастся разделить ОВ

природных вод на составляющие поскольку в таком режиме успевает сорбироваться аллохтонное ОВ, а автохтонное, по большей части, остается в растворе.

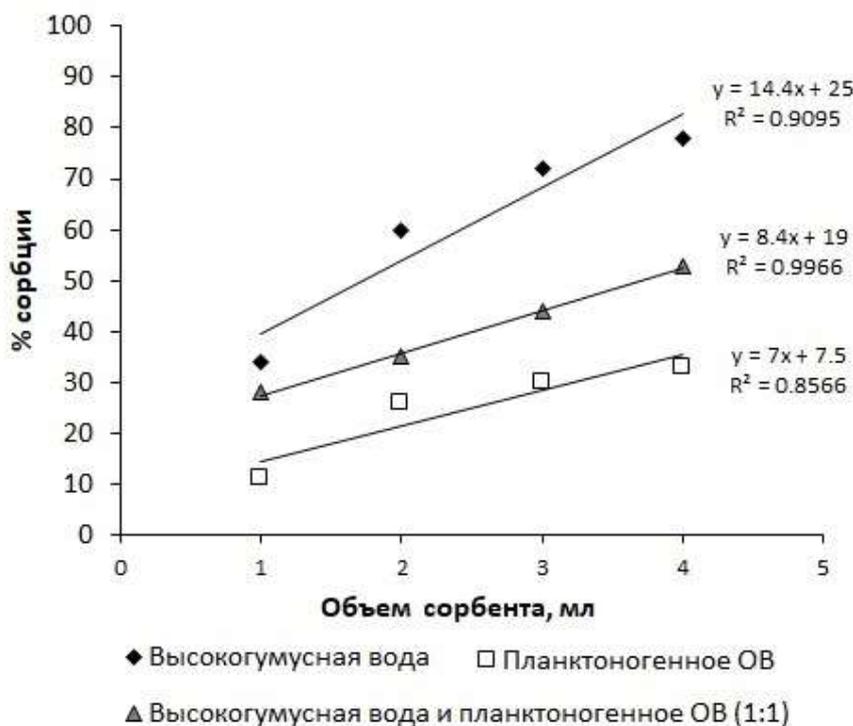


Рисунок 3.3 – Зависимость процента сорбции от количества порций добавляемого сорбента

Основываясь на вышеизложенных результатах эксперимента по степени сорбции для дальнейшей работы по исследованию автохтонной и аллохтонной составляющих ОВ был выбран режим сорбции в объеме жидкости. Процедура разделения ОВ на составляющие состоит из нескольких этапов (рисунок 3.4), которые осуществляются в следующей последовательности, описанной в работе [89]. На первом этапе к 100 мл природной воды добавляется 1 мл водной суспензии сорбента ДЭАЭ-целлюлозы (50 мг/мл) и пропускается полученный раствор через фильтр Шотта №1 (размер пор 100-160 мкм). На втором этапе к фильтрату, полученному в результате проведения первой сорбции, добавляется новая порция сорбента (еще 1 мл) и снова полученный раствор пропускается через тот же фильтр Шотта с оставшимся на нем сорбентом от предыдущего этапа. Последующие этапы повторяют действия второго, таким образом в результате удастся получить фильтраты воды, отвечающие разному количеству суспензии сорбента (первый этап – 1 мл, второй – 1+1, третий – 1+1+1, четвертый – 1+1+1+1 мл и т.д.). В результате сорбции на фильтре Шотта задерживается аллохтонное ОВ, а также присутствующее в воде взвешенное ОВ, а в фильтрате остается растворенное автохтонное ОВ [89]. Время фильтрации через фильтр Шотта составляет в среднем 3 минуты/этап.

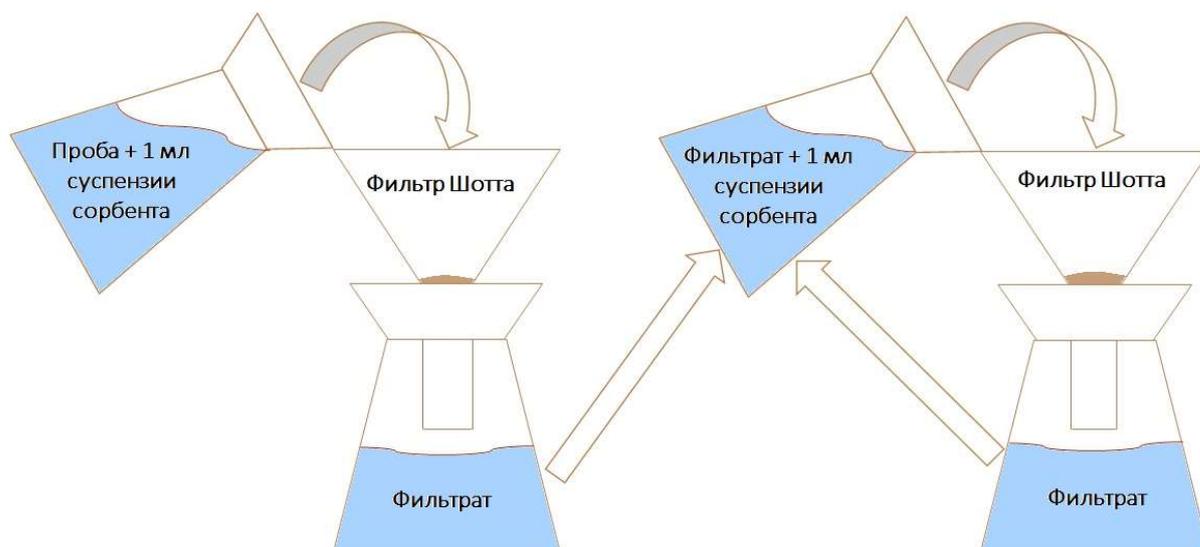


Рисунок 3.4 – Схема разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие

3.1.2. Влияние взвешенных веществ

Другой фактор, который может иметь существенное значение для сорбции ОВ – это наличие взвешенных веществ в воде [89]. Для проверки влияния взвешенной формы ОВ на процесс сорбции были проведены опыты с планктоногенным ОВ, полученным в лабораторных условиях путем культивирования *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. Эксперимент проводился в течение 36 суток, раз в несколько дней определяли значение $XPK_{исх}$, $XPK_{центр}$ и $XPK_{после\ сорб}$ после проведения сорбции с разным количеством порций ДЭАЭ-целлюлозы (таблица 3.4). Расчет содержания взвешенного ОВ ($XPK_{взв}$) велся по разнице $XPK_{исх}$ и $XPK_{центр}$. По результатам проведенных исследований видно, что значение $XPK_{взв}$ увеличивалось от 7,2 мгО/л (27 % от общего ОВ) в начале опыта до 69,2 мгО/л (68 % от общего ОВ) к его концу. При этом величина сорбции планктоногенного ОВ на протяжении всего времени наблюдений увеличивалась и при добавлении 4 порций сорбента находилась в пределах 40-79 % (таблица 3.4). Таким образом, взвешенное вещество частично блокирует активные центры ДЭАЭ-целлюлозы, уменьшая ее эффективность, что может сказаться на сорбции аллохтонного ОВ. Поэтому при высоком содержании взвешенного ОВ в воде (больше 5 мг/л), например, при цветении воды, для эффективного разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие воду перед сорбцией необходимо предварительно центрифугировать или фильтровать.

Кроме того, поскольку взвешенное ОВ природных вод вносит вклад в общий пул ОВ, то его необходимо учитывать при расчете долей и содержания автохтонного и аллохтонного ОВ. С учетом того, что основное образование автохтонного ОВ происходит в вегетационный период [81], а количество взвешенного ОВ зависит от продукционной способности водоема [18; 332], то

в период открытой воды все взвешенное ОВ можно отнести к автохтонному. В период ледостава, когда продуцирование ОВ в водоеме практически не происходит, на что указывают низкие концентрации Chl «а» [537], а содержание взвешенных веществ значительно ниже, чем в период открытой воды [285], можно принять, что все взвешенное ОВ в этот период является аллохтонным. Поэтому в текущем исследовании было постулировано, что в период открытой воды все взвешенное ОВ относилось к автохтонному ОВ, а в период ледостава – к аллохтонному.

Таблица 3.4 – Величины ХПК (мгО/л) воды с планктоногенным ОВ до и после сорбции

Образец воды	Количество сорбента, мл	Время от начала постановки опыта, сутки					
		6	12	18	24	30	36
ХПК _{исх}	-	26,8	24,5	48,0	48,8	99,7	101,1
ХПК _{центр}	-	19,6	20,8	21,3	22,8	30,6	31,9
ХПК _{взв}	-	7,2	3,7	26,7	26,0	69,1	69,2
ХПК _{после сорб}	1	17,4	22,6	30,6	30,8	44,6	50,0
	2	14,4	20,3	21,0	22,2	30,3	31,6
	3	13,8	16,8	17,5	18,0	27,8	29,6
	4	13,2	14,8	14,2	16,1	21,9	21,2

3.1.3. Подбор оптимального количества добавляемого сорбента

На втором этапе разработки методики разделения ОВ было необходимо подобрать оптимальное количество добавляемого сорбента: как было показано ранее, недостаточное количество сорбента приведет к неполной сорбции аллохтонного ОВ, и напротив, если ДЭАЭ-целлюлозы будет слишком много, то вместе с аллохтонным начнет сорбироваться и автохтонное ОВ. Для этого были отдельно проведены опыты по сорбции ОВ из образцов с высокогумусной водой и водой с планктоногенным ОВ: исходных и разбавленных дистиллированной водой в 2 и 4 раза. К каждому образцу воды добавляли по 1, 2, 3 и 4 мл ДЭАЭ-целлюлозы, пропускали через фильтр Шотта и в фильтрате определяли значение ХПК. Также ХПК определяли в центрифугированной воде исходных растворов и разбавленных в 2 и 4 раза. Для анализа экспериментальных данных использовалось классическое уравнение Ленгмюра в его линейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k \cdot C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}, \quad (3.1)$$

где $1/\Gamma$ – величина сорбции, мг/мгО; $1/\Gamma_{\infty}$ – предельная сорбция, мг/мгО; $1/C$ – концентрация сорбата, т.е. концентрация поглощаемого вещества, л/мгО; k – константа равновесия процесса сорбции. За величину сорбции принималось произведение концентрации ОВ, выраженной в ХПК_{центр} и объема пробы воды (V) деленное на массу сорбента (m):

$$\Gamma = \frac{\Delta \text{ХПК}_{\text{центр}} \cdot V_{\text{пробы}}}{m_{\text{сорбента}}} \quad (3.2)$$

При этом объем пробы воды составлял 100 мл, а масса сорбента (m_1) в 1 мл суспензии – 50 мг, в 2 мл (m_2) – 100 мг, 3 мл (m_3) – 150 мг и 4 мл (m_4) – 200 мг. Для установления предельной сорбции автохтонного и аллохтонного ОВ были построены графики зависимости $1/\Gamma$ от $1/C$ (рисунок 3.5). Таким образом, значения предельной сорбции получены с помощью графического метода по результатам 12 независимых измерений.

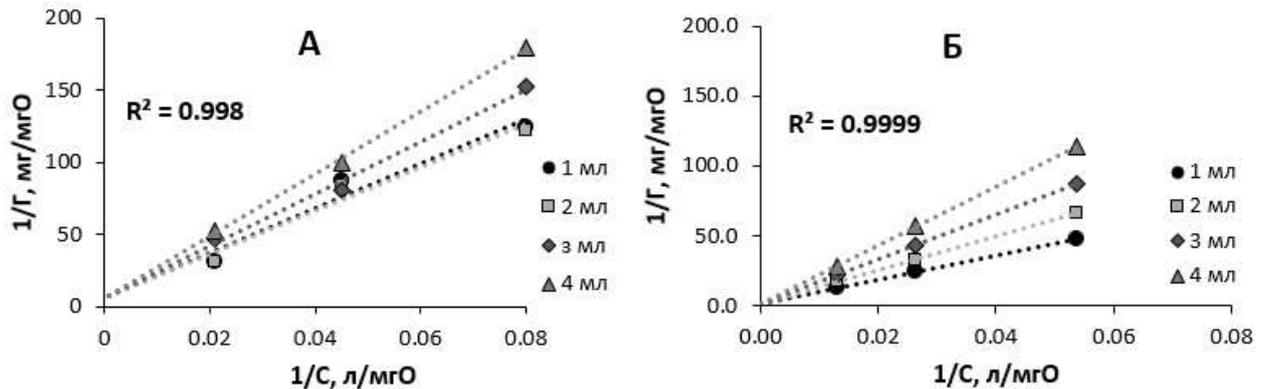


Рисунок 3.5 – Зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для высокогумусного ОВ (А) и планктоногенного ОВ (Б)

В результате установлено, что $1/\Gamma_{\infty}$ для высокогумусного ОВ составляет 5,5 мг/мгО, а величина предельной сорбции достигает 0,18 мг/мгО сорбента. В то же время для планктоногенного ОВ $1/\Gamma_{\infty}$ достигает 20,1 мг/мгО, а Γ_{∞} – 0,05 мг/мгО. Таким образом, получено, что предельная сорбция аллохтонного ОВ в 3,6 выше автохтонного. Зная предельную сорбцию аллохтонного ОВ, была получена формула расчета оптимального количества добавляемой суспензии ДЭАЭ-целлюлозы для эффективного разделения ОВ на составляющие (3.1.3). Поскольку все выбранные для исследования водные объекты отличаются друг от друга количеством ОВ и его составом, то расчет порций сорбента для каждой пробы воды проводился индивидуально.

Для разделения ОВ на первом этапе проводится расчет количества порций сорбента (n) необходимых для сорбции. Для этого определяют значение ХПК пробы воды и делят его на произведение величины $(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}}$ (0,18 мг/мгО сорбента) и массу сорбента – m (50 мг/мл):

$$n = \frac{\text{ХПК}}{(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}} \cdot m} = \frac{\text{ХПК}}{9} \quad (3.3)$$

В большинстве случаев для олигогумусных вод количество стадий сорбции составляло 2, для мезогумусных – 3, для мезополигумусных – 4-5, а полигумусных – 5 и более стадий.

В случае высокого содержания взвешенных веществ (больше 5 мг/л) пробу центрифугируют (фильтруют), а для расчета количества добавляемого сорбента используют значение ХПК центрифугированной воды:

$$n = \frac{\text{ХПК}_{\text{центр}}}{(\Gamma_{\infty})_{\text{алл}} \cdot m}. \quad (3.4)$$

Таким образом, на основании проведенных экспериментов установлено, что для оптимального разделения ОВ на составляющие необходимо использовать режим сорбции в объеме жидкости и подходящее количество сорбента для вод разной гумусности. Кроме того, взвешенное вещество может уменьшать эффективность сорбента и это необходимо учитывать при его высоком содержании (больше 5 мг/л). Для этого перед проведением сорбции взвешенные вещества из пробы воды следует удалять путем центрифугирования или фильтрования.

3.1.4. Разделение органического вещества природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие

Для разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие с помощью разработанной методики необходимо выполнить следующие операции:

- На первом этапе определить концентрацию взвешенных веществ в пробе воды. Если содержание взвешенных веществ выше 5 мг/л, что наблюдается, например, при цветении воды, проводится центрифугирование или фильтрация воды. Если содержание взвешенного ОВ менее 5 мг/л, то можно переходят к следующему пункту методики.
- На втором этапе определяется значение ХПК либо в исходной воде, либо после центрифугирования или фильтрации. Затем определяется количество миллилитров добавляемой суспензии сорбента ДЭАЭ-целлюлозы согласно формуле (3.3), а при высоком содержании взвешенных веществ – по формуле (3.4).
- Количество этапов сорбции равно количеству миллилитров добавляемого сорбента. Согласно описанной схеме (рисунок 3.3) разделения за один этап к пробе воды добавляется только один миллилитр сорбента. После каждого этапа полученный раствор пропускается через один и тот же фильтр Шотта. Сорбент остается на фильтре до завершения всех этапов экстракции. Процесс разделения для одной пробы занимает от 5 до 20 минут в зависимости от количества добавляемого сорбента.
- После проведения сорбции в полученном фильтрате определяется значение ХПК, которое далее используется при расчете долей автохтонного и аллохтонного ОВ.
- По формулам, представленным ниже, рассчитываются доли автохтонного и аллохтонного ОВ и их содержание в исследуемой пробе воды.

Долю автохтонного растворенного ОВ ($\rho_{\text{авт раств}}$) определяют по формуле:

$$\rho_{\text{авт раств}} = \frac{\text{ХПК}_{\text{после сорб}}}{\text{ХПК}_{\text{центр}}}, \quad (3.5)$$

долю автохтонного ОВ – по формуле:

$$\rho_{авт} = \frac{ХПК_{после сорб} + (ХПК_{исх} - ХПК_{центр})}{ХПК_{исх}}, \quad (3.6)$$

а аллохтонного ($\rho_{алл}$) – по формуле:

$$\rho_{алл} = 1 - \rho_{авт},$$

при этом в зимний период $\rho_{раств авт} = \rho_{авт}$.

Содержание аллохтонного ОВ (Алл ОВ) вычисляют по его доле и $ХПК_{исх}$:

$$Алл ОВ = ХПК_{исх} \cdot \rho_{алл}. \quad (3.7)$$

В автохтонном ОВ рассчитывают его общее содержание (Авт ОВ), а также растворенную (Раств авт ОВ) и взвешенную формы (Взв авт ОВ). При этом в период ледостава учитывается только его растворенная форма, которая рассчитывается по формуле:

$$Раств авт ОВ = ХПК_{центр} \cdot \rho_{раств авт}. \quad (3.8)$$

В период открытой воды помимо $ХПК_{авт раств}$ рассчитывается общее содержание автохтонного ОВ:

$$Авт ОВ = ХПК_{исх} \cdot \rho_{авт}, \quad (3.9)$$

а также содержание взвешенного автохтонного ОВ:

$$Взв авт ОВ = Авт ОВ - Раств авт ОВ. \quad (3.10)$$

3.1.5. Верификация и точность методики

Для проверки достоверности степени разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие проводили сравнение результатов, получаемых предлагаемым методом с расчетом по эмпирической формуле (1.1), данные (ПО, ХПК, ЦВ) для расчета по которой брались из таблицы 2.6. Как видно из рисунка 3.6 среднегодовые значения доли автохтонного ОВ полученные по сорбции хорошо согласуются с результатами, полученными по эмпирической формуле (коэффициент корреляции $r = 0,92$, а тангенс угла наклона прямой близок к единице).

Для оценки достоверности разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие использовали качественные отличительные признаки (соотношения ПО/ХПК, ПО/ $C_{орг}$, $(J_{инт})_{вид}/ХПК$ и $C_{орг} \cdot N_{орг}$), широко применяемые для описания соотношения автохтонного и аллохтонного ОВ в водных объектах (глава 1.4). Для этого в исходной воде исследованных водных объектов и воде после проведения сорбции определялись значения ПО, ХПК, $C_{орг}$ и $N_{орг}$, затем рассчитывались величины указанных выше отличительных признаков (таблица 3.5). В исходной воде значения всех перечисленных показателей изменялось в широких пределах в зависимости от гумусности водного объекта: в ультраолиго- и олигогумусных озерах (Урос, Урозоро, Мунозеро) они были минимальны, а

в мезополи- и полигумусных водоемах и водотоках (озера Салонъярви, Верхнее, Тилкуслампи; реках Шуя, Андома, Водла) – максимальны. Из всех водных объектов выделялось эвтрофное оз. Святозеро, в котором летом 2012 г. при «цветении» воды значение соотношения $C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}$ было минимальным из всех и составляло 3. Это было вызвано массовым развитием фитопланктона, что привело к высокому содержанию автохтонного ОВ в воде. Близкие к полученному минимальному значению величины отмечены другими авторами для водорослевых культур и цветущей воды [105; 322; 402]. В отсутствие цветения, значения отношения $C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}$ в оз. Святозеро были выше и достигали 11-16.

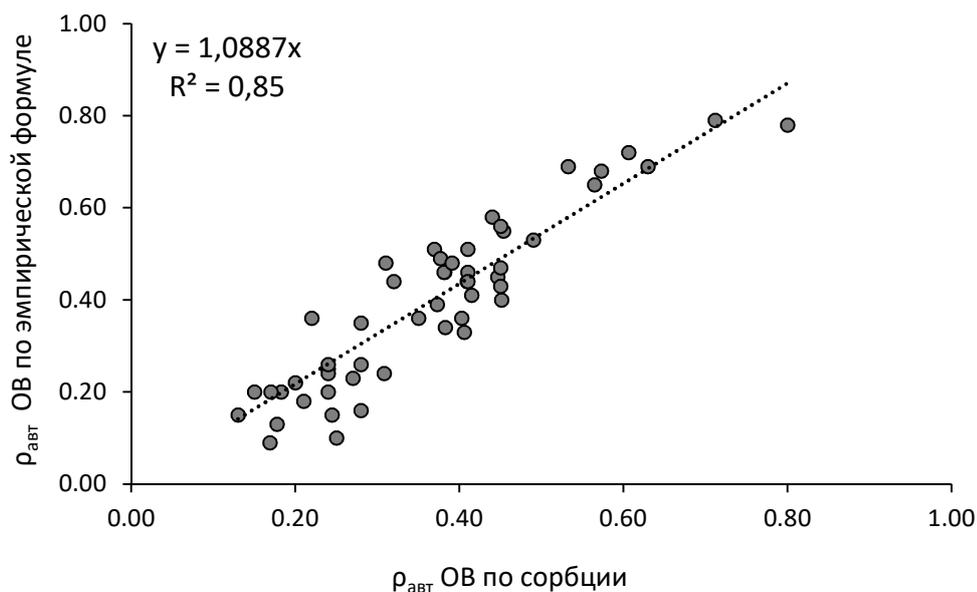


Рисунок 3.6 – Соотношение долей автохтонного ОВ полученных по сорбции и рассчитанных по эмпирической формуле

Таблица 3.5 – Статистические характеристики отличительных признаков аллохтонного ОВ в исследованных объектах до и после сорбции

Параметры	ПО/ХПК		$C_{\text{орг}}:N_{\text{орг}}$		$(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}/\text{ХПК}$		ПО/ $C_{\text{орг}}$	
	Исходная	После сорб.	Исходная	После сорб.	Исходная	После сорб.	Исходная	После сорб.
Среднее значение	0,42	0,28	27	9	4,9	3,4	1,14	1,04
Стандартное отклонение	0,08	0,05	13	4	2,6	2,0	0,21	0,25
Медиана	0,42	0,28	25	9	4,1	3,2	1,14	1,00
1 квартиль	0,37	0,24	17	7	3,1	1,9	1,00	0,87
3 квартиль	0,46	0,31	36	13	5,9	4,4	1,24	1,23
Максимальное	0,67	0,39	56	16	12,1	8,7	1,78	1,53
Минимальное	0,23	0,06	3	3	0,4	0,5	0,61	0,14
Число проб (n)	136	117	103	76	130	121	132	112

После проведения сорбции значения всех вышеуказанных отличительных признаков уменьшались (таблица 3.5), что свидетельствовало о преобладании в воде после сорбции автохтонной составляющей. Этого следовало ожидать, так как в результате на ДЭАЭ-целлюлозе фиксируется аллохтонное ОВ, а в фильтрате остается автохтонное.

Между всеми перечисленными выше показателями и долей автохтонного ОВ в исходной воде была установлена тесная обратная связь (таблица 3.6), что указывает на то, что исследованные водные объекты отличаются по содержанию автохтонного ОВ и подтверждает корректность разделения ОВ на составляющие. В тоже время такой связи обнаружено не было в воде после проведения сорбции (таблица 3.6). Это вызвано тем, что во всех пробах воды осталось только автохтонное ОВ, а аллохтонное было связано с ДЭАЭ-целлюлозой и задержалось на фильтре. Это также подтверждает успешное разделение ОВ на составляющие с помощью представленной методики.

Таблица 3.6 – Связь (тест Пирсона) между содержанием доли автохтонного ОВ и качественными отличительными признаками до проведения сорбции и после

Показатель	До сорбции	После сорбции
ПО/ХПК	$p = 1,38e-8 < 0,01$ $R = -0,46$	$p = 0,0323 > 0,01$ $R = -0,20$
ПО/ $C_{орг}$	$p = 2,52e-8 < 0,01$ $R = -0,46$	$p = 0,143 > 0,01$ $R = -0,14$
$(J_{инт})_{вид}/ХПК$	$p = 1,71e-12 < 0,01$ $R = -0,60$	$p = 0,0404 > 0,01$ $R = -0,21$
$C_{орг}:N_{орг}$	$p = 3,61e-13 < 0,01$ $R = -0,62$	$p = 0,112 > 0,01$ $R = -0,18$

Также для проверки корректности разделения ОВ на составляющие сорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе использовался спектральный показатель SUVA, который широко применяется в зарубежной практике (глава 1.4). Наименьшие значения были установлены для олигогумусных озер Урозера и Урос (1,6 и 2,3 л мг⁻¹м⁻¹ соответственно), что указывает на преобладание в их составе ОВ веществ с алифатической структурой, т.е. автохтонного ОВ. Ранее минимальные значения (0,6-0,9 л мг⁻¹м⁻¹) были установлены для вод Тихого океана, где доля автохтонного ОВ максимальна [373]. Наоборот, наивысшие значения (больше 4 л мг⁻¹м⁻¹) были выявлены для мезополигумусных рек Шуя, Лососинка, Неглинка и оз. Риндозера, а также полигумусного оз. Тилкуслампи. Это свидетельствует о том, что в воде из этих водных объектов в составе ОВ доминируют соединения с ароматической структурой (аллохтонное ОВ). Установлена тесная связь между значениями SUVA₂₅₄ и гумусностью воды, которая характеризует содержание ГВ в воде (рисунок 3.7А), а также долей автохтонного ОВ, установленной по сорбции (рисунок 3.7Б).

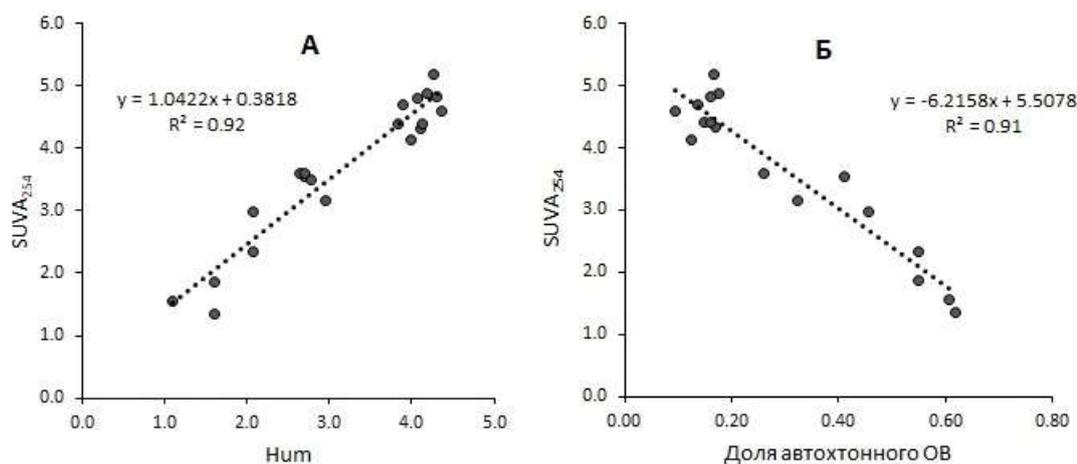


Рисунок 3.7 – Соотношение значений $SUVA_{254}$ от гумусности воды (А) и доли автохтонного ОВ (Б) для воды из разнотипных водных объектов Карелии

Так как ГВ являются основным компонентом аллохтонного ОВ, то было проведено сопоставление их концентраций в воде со значениями $SUVA_{254}$. Для этого ОВ исследованных природных объектов разделялось на составляющие, а затем из аллохтонного ОВ выделялись ГВ по стандартной методике (глава 2). В результате была установлена тесная связь между содержанием ГВ в воде разнотипных водных объектов Карелии и значениями $SUVA_{254}$ (рисунок 3.8А). Подобная связь была выявлена ранее ($R^2=0,89$) между данным показателем и долей ГВ от ОВ в воде из 30 рек США [531], а также установлена высокая степень корреляции ($R^2=0,91$) между $SUVA_{254}$ и процентом заболоченности водосборных территорий водных объектов [330].

Помимо $SUVA_{254}$ для характеристики ОВ природных вод используется также $SUVA_{285}$. Значения $SUVA_{285}$ в исследованных объектах изменялись в пределах $0,9-3,8$ л $мг^{-1}м^{-1}$, что указывает на различный состав ОВ водных объектов. Между содержанием ГВ в воде и значениями $SUVA_{285}$ также была установлена тесная связь (рисунок 3.8Б). Таким образом, установленные связи между показателем $SUVA$ и содержанием ГВ и долей автохтонного ОВ полученной по сорбции также свидетельствует об достоверном разделении ОВ на составляющие с помощью разработанной методики.

Оценка точности результатов, полученных с применением предлагаемой методики, проводилась на примере воды высокогумусной р. Шуя в пяти повторностях (таблица 3.7). В результате было рассчитано стандартное отклонение, которое составило $1,5$ мгО/л, что находится в пределах погрешности методики определения ХПК, которая составляет 3 мг/л [8].

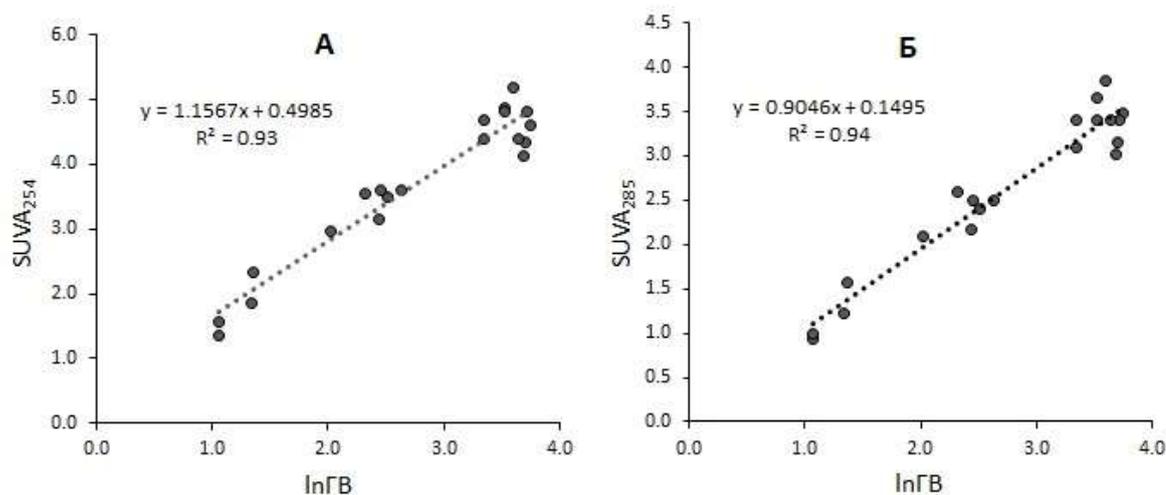


Рисунок 3.8 – Соотношение концентрации ГВ (по ХПК) и значений $SUVA_{254}$ (А) и $SUVA_{285}$ (Б) для воды из разнотипных водных объектов Карелии (для приведения распределения к нормальному виду данные были логарифмированы)

Таблица 3.7 – Определение содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в р. Шуя в нескольких повторностях ($n = 5$; $p = 0,95$) по ХПК (мгО/л)

ХПК _{исх}	ХПК _{центр}	№	ХПК _{адс}	Автохтонное ОВ	Аллохтонное ОВ	$\rho_{авт}$	$\rho_{алл}$
51,3	50,4	1	14,8	15,7	35,6	0,31	0,69
		2	10,9	11,8	39,5	0,23	0,77
		3	12,6	13,5	37,8	0,26	0,74
		4	11,7	12,6	38,7	0,25	0,75
		5	13,0	13,9	37,4	0,27	0,73
Среднее значение			12,6	13,5	37,8	0,26	0,74
Стандартное отклонение			1,5	1,5	1,5	0,03	0,03

Представленные результаты показывают, что разработанная методика позволяет разделить ОВ разнотипных поверхностных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие. Она легко выполнима, а процесс разделения занимает всего несколько минут. Определение долей и содержания автохтонного и аллохтонного ОВ осуществляется с достаточной точностью ($Sr = 1,5$ мгО/л или 3 % от ОВ) даже при высоком исходном значении ХПК (51,3 мгО/л), что определяется главным образом погрешностью конечного метода определения содержания ОВ. При применении более точного метода, например, по содержанию $C_{орг}$ погрешность может быть ниже. Достоверность разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие с помощью разработанной методики статистически подтверждена несколькими независимыми способами. Результаты, полученные с помощью представленной методики, опубликованы в ряде статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах [47; 52; 69; 71; 72; 81; 83; 148; 285; 599].

3.2. Методика выделения природной и антропогенной составляющих в составе аллохтонного органического вещества в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы

Как было указано выше, аллохтонное ОВ может иметь как природное происхождение, так и поступать со сточными водами. В этой связи для достижения цели данного исследования требуется разделить вклад природных и антропогенных источников в формирование состава аллохтонного ОВ. На водосборе Онежского озера основным источником промышленных вод является Кондопожский ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, сбрасывающий в Онежское озеро 45-55 млн. м³ сточных вод в год [153; 160]. В связи с этим важной задачей данного исследования было оценить содержание и долю как природного, так и антропогенного компонентов ОВ воды в зоне влияния Кондопожского ЦБК и сравнить полученные результаты с другими районами Онежского озера, не подверженных влиянию ЦБК. Для этого было необходимо разделить аллохтонное ОВ на отдельные составляющие: природную, в которой ГВ являются доминирующим компонентом, и антропогенную, в которой преобладают ЛСФ как побочный продукт целлюлозно-бумажных производств при сульфитной варке целлюлозы.

Основным побочным продуктом производственного цикла предприятий ЦБК с сульфидной варкой целлюлозы являются ЛСФ, которые являются анионными водорастворимыми биополимерами нелинейной структуры (рисунок 3.9) желто-коричневого цвета с молекулярной массой от 2000 до 100000 [115]. Они представляют собой производные лигнина и имеют схожее строение с природными ГВ [251], что существенно затрудняет разделение аллохтонного ОВ на природную и антропогенную составляющие.

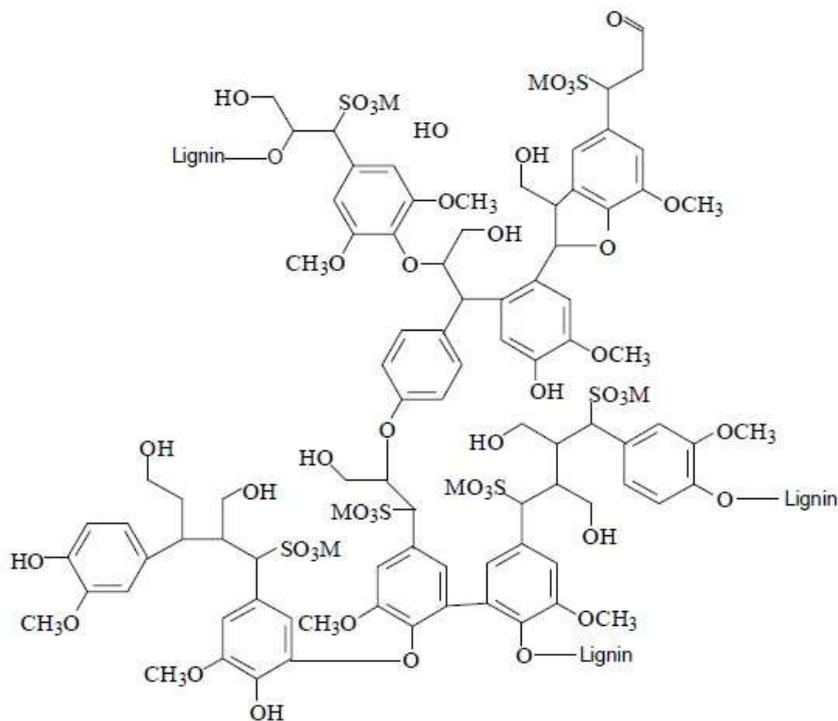


Рисунок 3.9 – Фрагмент структуры молекулы ЛСФ, где М – Na или NH₄ [42]

Решить эту проблему возможно: зная концентрацию ЛСФ можно ввести поправку на их содержание в воде, но при этом ключевым моментом является правильный выбор методики определения их содержания. Так, А. С. Орловым с соавторами [110] было установлено, что известные методики, включая аттестованную [118] и распространенный метод Пирла–Бенсона [469], ГВ оказывают мешающее влияние, что приводит к занижению результатов. В настоящем исследовании для определения ЛСФ была выбрана методика дифференциальной УФ-спектроскопии [93], позволяющая определять их минимальные концентрации (0,1 мг/л) в присутствии ГВ.

Второй сложностью является то, что существует вероятность частичной сорбции ЛСФ совместно с ГВ на ДЭАЭ-целлюлозе в качестве антропогенного аллохтонного ОВ. Это может влиять на достоверность определения содержания ГВ и их состава. В ранее проведенных исследованиях была показана эффективность сорбции ЛСФ на гидрофобном ХАД-8 сорбенте [566], а также было установлено, что ЛСФ являются важным компонентом антропогенного ОВ, влияющих на состав ГВ поверхностных вод [508]. Учитывая это, на первом этапе было необходимо провести лабораторный эксперимент по установлению степени сорбции ЛСФ на ДЭАЭ-целлюлозе в присутствии ГВ.

3.2.1. Степень сорбции ЛСФ в присутствии гумусовых веществ

Лабораторный опыт проводили на серии модельных растворов с различной концентрацией в них ГВ и ЛСФ. Исходный раствор ГВ объемом 1 л готовился путем их выделения из воды высокогумусного озера Тилкуслампи, не подверженного антропогенному воздействию, с помощью методик [89; 216], описанных в главах 2.2 и 3.1 соответственно. Для приготовления исходного раствора ЛСФ растворяли навеску технических ЛСФ, предоставленных ОАО «Кондопога» массой 0,465 г в 1 литре дистиллированной воды. Исходный раствор с концентрацией ЛСФ 465 мг/л разбавляли в 10 раз и полученный раствор ЛСФ концентрацией 46,5 мг/л использовали для приготовления модельных растворов. Далее по схеме (таблица 3.7) готовилась серия растворов (№ 1-7) с различными соотношениями в них ГВ и ЛСФ и объемом каждого 200 мл.

Затем осуществлялось выделение аллохтонного и автохтонного ОВ из модельных растворов сорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе, после чего с сорбента проводили выделение ГВ, как компонента природного аллохтонного ОВ. Содержание ЛСФ определяли в исходных модельных растворах (№ 1-7), а также в растворах ГВ, снятых с сорбента (таблица 3.8). Общее содержание ОВ в растворах определялось по ХПК.

Таблица 3.7 – Растворы с различной концентрацией ЛСФ и ГВ

№ раствора	Соотношение ЛСФ и ГВ в растворе, %		Объем ЛСФ и ГВ в растворе, мл	
	ЛСФ	ГВ	ЛСФ	ГВ
1	0	100	0	200
2	10	90	20	180
3	25	75	50	150
4	50	50	100	100
5	75	25	150	50
6	90	10	180	20
7	100	0	200	0

Как и предполагалось, чем выше была концентрация ЛСФ в исходном растворе, тем большая их часть задерживалась на сорбенте и переходила в раствор с ГВ (таблица 3.8). Следует отметить, что доля ЛСФ в растворе ГВ не превышала 45 % даже при их высоких исходных концентрациях. Результаты данного эксперимента показали, что для корректного определения содержания и доли ГВ (как природного аллохтонного ОВ) в Кондопожской губе, необходимо вводить поправку на содержание ЛСФ.

Таблица 3.8 – Содержание общего ОВ и ЛСФ в модельных растворах

№ раствора	Общее содержание ОВ по ХПК в исходном растворе, мгО/л	ЛСФ, мг/л		
		Исходный раствор	Раствор выделенных ГВ	% ЛСФ в растворе ГВ
1	29,8	0	0	0
2	30,5	3,2	0	0
3	30,8	7,4	1,9	26
4	31,6	14,7	4,3	29
5	34,4	23,7	7,8	33
6	38,4	31,1	13,7	44
7	40,5	35,6	13,7	38

Для введения поправки необходимо было установить, какая величина ХПК соответствует определенной концентрации ЛСФ. Для этого была приготовлена серия растворов ЛСФ с заданными концентрациями от 1,8 до 35,3 мг/л, для каждого из которых определялось значение ХПК. Результаты теста Пирсона показали тесную связь между этими показателями ($p = 2,06e-5 < 0,01$; $df = 3$; $R = 0,99$) (рисунок 3.10), что позволило использовать эту зависимость в качестве градуировочного графика.

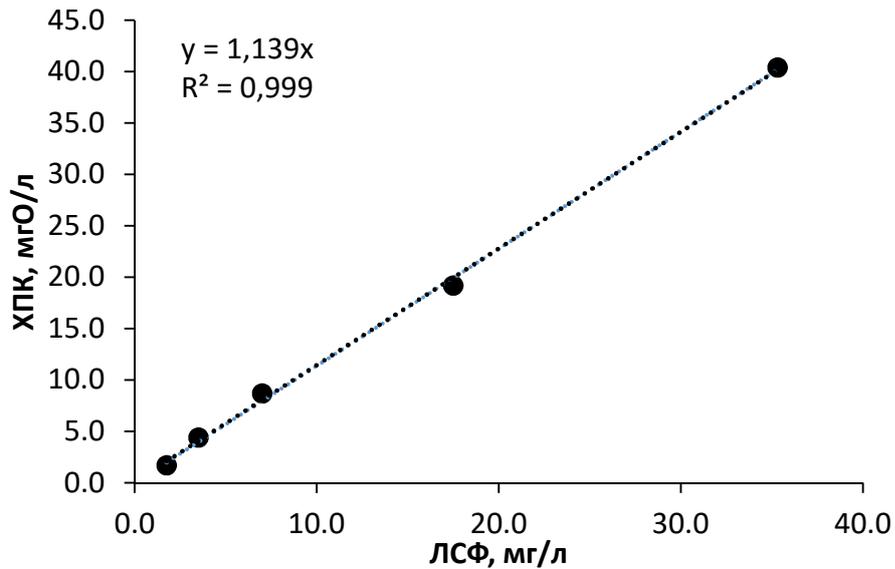


Рисунок 3.10 – Зависимость величины ХПК от содержания ЛСФ в модельных растворах

3.2.2. Процесс разделения органического вещества на природную и антропогенную составляющие

Расчет природных и антропогенных составляющих ОВ воды в Кондопожской губы вели по следующей схеме. В пробах воды определяли $XPK_{исх}$ и концентрацию ЛСФ. Затем, используя график зависимости (рисунок 3.10), концентрацию ЛСФ пересчитывали в значение ХПК ($XPK_{ЛСФ_общ}$), что позволило установить их долю от общего ОВ.

На следующем этапе проводили разделение ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие на ДЭАЭ-целлюлозе, а из аллохтонного ОВ выделяли ГВ, в растворе которых определяли содержание ОВ по ХПК ($XPK_{ГВ+ЛСФ}$) и концентрацию ЛСФ. Используя график зависимости (рисунок 3.10), рассчитывали ХПК ЛСФ в растворе ГВ ($XPK_{ЛСФ}$) и устанавливали истинное содержание ГВ ($XPK_{ГВ}$) по формуле:

$$XPK_{ГВ} = XPK_{ГВ+ЛСФ} - XPK_{ЛСФ}.$$

Учет легкоокисляемого ОВ ($XPK_{ЛОВ}$), к которому относятся соединения автохтонного ОВ (углеводы, липиды, белки и др.), а также некоторая часть неучтенного антропогенного аллохтонного ОВ, состоящего из спиртов, фенолов, альдегидов и др., осуществляли по следующей формуле:

$$XPK_{ЛОВ} = XPK_{исх} - XPK_{ЛСФ_общ} - XPK_{ГВ}.$$

Данный подход позволяет выделять из воды следующие компоненты ОВ в пересчете на ХПК и определить их соотношение в водном объекте: ГВ (компонент природного аллохтонного ОВ), ЛСФ (компонент антропогенного аллохтонного ОВ) и легкоокисляемое ОВ (объединяет компоненты автохтонного ОВ и часть антропогенного аллохтонного ОВ).

Располагая информацией о пространственном распределении вод в зоне смешения природных и сточных вод ЦБК, можно провести верификацию методики разделения ОВ на антропогенную и природную составляющие. Для этого с использованием теста Пирсона выявляли наличие связей между содержанием ГВ (природная составляющая аллохтонного ОВ) и характеристиками речных вод, а также ЛСФ (антропогенная составляющая аллохтонного ОВ) и характеристиками сточных вод.

3.2.3. Выявление закономерностей в пространственном распределении речных и сточных вод в Кондопожской губе по различным химическим и физико-химическим показателям

На качество воды в вершинной части Кондопожской губы Онежского озера оказывают влияние два мощных фактора: поступление сточных промышленных вод ЦБК, обогащенных ЛСФ, и сток р. Суна [153]. Водосбор р. Суна слабо освоен в хозяйственном отношении [84] и в этой связи состав её вод отражает природную составляющую ОВ.

Для верификации предложенной методики разделения ОВ на природную и антропогенную составляющие на первом этапе было необходимо подобрать химические и физико-химические показатели, характеризующие распространение речных и сточных вод ЦБК в Кондопожской губе. Известно, что минерализация воды в р. Суне низкая (17,2 мг/л) [152] по сравнению с озерной водой (38 мг/л) [158] и сточными водами Кондопожского ЦБК (250 мг/л) [158]. Кроме того, весной и зимой температура речных вод отличается от озерных из-за более быстрого прогрева и остывания соответственно. Еще одно отличие связано с содержанием $P_{\text{общ}}$, концентрация которого в сточных водах ЦБК значительно выше (665 мкг/л) [84] по сравнению с речными (12 мкг/л) [159] и озерными (10 мкг/л) [107] водами, поэтому его содержание в губе в зоне влияния ЦБК резко увеличивается.

Следует отметить, что использовать общее содержание ОВ, а также значения цветности для разделения речных и сточных вод невозможно, поскольку ГВ и ЛСФ имеют схожие характеристики: окрашены в желто-коричневый цвет [565; 596] и имеют высокие значения ХПК, которые отражают лишь общую концентрацию ОВ, но не их природу или происхождение [508]. Поэтому между значениями ХПК и содержанием ГВ была выявлена тесная связь ($p = 4,67e-19 < 0,01$; $df = 93$; $R = 0,76$), как и для ХПК с ЛСФ ($p = 1,93e-23 < 0,01$; $df = 91$; $R = 0,82$).

Таким образом, для исследования закономерностей распределения речных и сточных вод в Кондопожской губе были выбраны следующие показатели: электропроводность, температура и $P_{\text{общ}}$, которые использовались далее для характеристики пространственного распределения в губе речных вод, как источника ГВ, и сточных вод, как источника ЛСФ. Для отслеживания характера распространения вод в Кондопожской губе были построены графики вертикального распределения выбранных показателей в различные сезоны года по разрезу от ст. К3 до ст. К7 (рисунок 3.11).

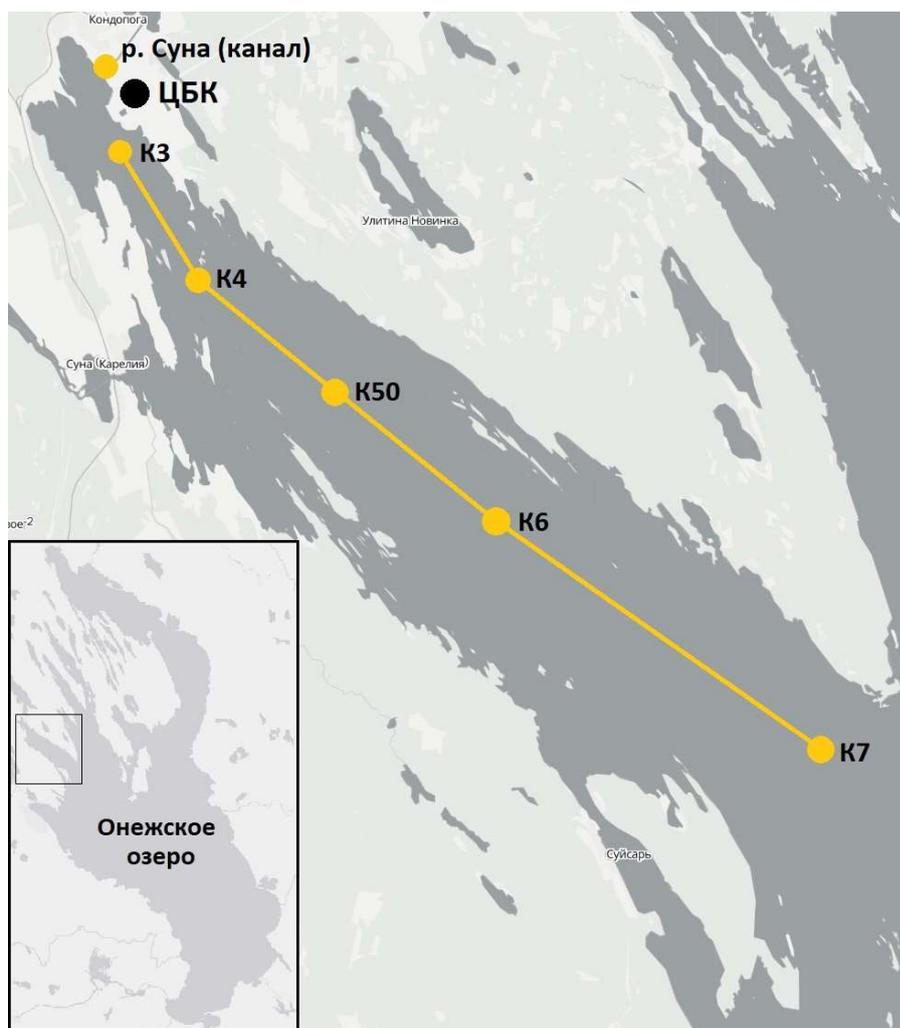


Рисунок 3.11 – Карта станций отбора проб в Кондопожской губе Онежского озера

Отбор проб воды в Кондопожской губе осуществлялся весной, летом, осенью 2018 г. и зимой 2019 г. по разрезу от ст. К3 до ст. К7. Пробы воды на каждой станции отбирались на нескольких горизонтах. Электропроводность и температуру измеряли зондом STD48М. Весной 2018 г. отбор проб осуществлялся после исчезновения термобара, когда начался прогрев верхних слоев воды на всей акватории Кондопожской губы (рисунок 3.12А). В это время в вершине губы теплая речная вода распространялась в верхних слоях водного столба, поэтому прогрев слоя воды 0-5 м на станциях К3 и К4 был намного интенсивнее (8,6-10,9 °С), чем на глубоководной станции К6 (5,0-6,4 °С) и на станции К7 (4,9-5,2 °С), расположенной на выходе из губы. Это позволяет использовать температуру весной для идентификации речных вод. Летом максимальный прогрев воды наблюдался в верхних слоях воды (рисунок 3.12Б), где концентрировались и речные, и сточные воды, о чем свидетельствуют связи, установленные между значениями температуры и содержанием ГВ ($p = 1,16e-3 < 0,01$; $df = 21$; $R = 0,63$) и ЛСФ ($p = 4,91e-3 < 0,01$; $df = 20$; $R = 0,58$), поэтому разделить сточные и речные воды по этому показателю летом не удастся. Осенью происходит перемешивание вод в результате прохождения осеннего термобара, что и было

отмечено на всех станциях в этот сезон. Поэтому разделить речные и сточные воды по температуре осенью не представляется возможным (рисунок 3.12В). Зимой на всех станциях наблюдалась обратная стратификация, т.е. температура воды увеличивалась от поверхности до придонного горизонта, где фиксировались максимальные ее значения (рисунок 3.12Г). При этом поступающие в губу сточные воды распространялись преимущественно в нижнем слое воды, что позволяет использовать температуру зимой для идентификации сточных вод.

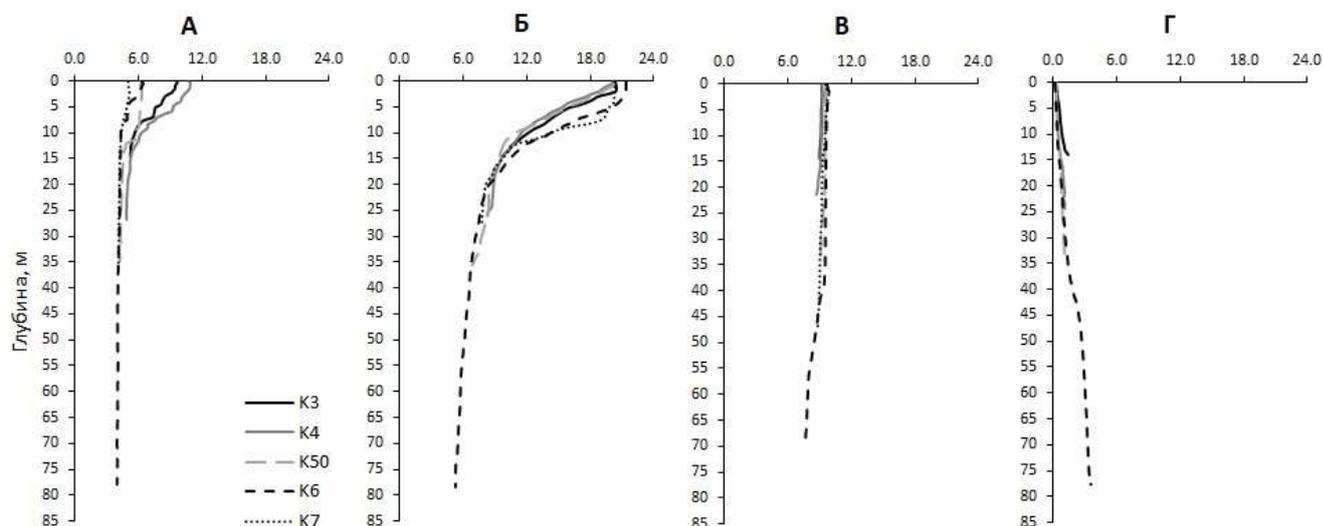


Рисунок 3.12 – Вертикальное распределение значений температуры (°С) в Кондопожской губе:
А – весна, Б – лето, В – осень 2018 г., Г – зима 2019 г.

Весной речные воды на станциях *K3* и *K4* выявляются в верхних слоях воды (0-5 м) по низким значениям электропроводности (25,6-28,4 мкСм/см), в то время как на других станциях отмечается более гомогенная структура профилей (рисунок 3.13А), свидетельствующая о незначительном влиянии речного стока на эти станции. Это позволяет использовать показатель электропроводности весной для идентификации речных вод. Летом максимальные значения электропроводности были установлены в поверхностном слое на всех станциях губы (рисунок 3.13Б), что указывает на превалирование озерных и сточных вод в этом слое воды. Осенью профили электропроводности имели однородную структуру с минимальными значениями на станции *K3* (рисунок 3.13В), что свидетельствовало о заперении и взаимном перемешивании речных и сточных вод в вершинной части губы. Поэтому между содержанием ГВ и значениями электропроводности была установлена тесная обратная связь ($p = 1,18e-8 < 0,01$; $df = 22$; $R = -0,88$), такая же связь была выявлена для ЛСФ и электропроводности ($p = 1,05e-7 < 0,01$; $df = 22$; $R = -0,86$). Исходя из этого идентифицировать речные и сточные воды осенью по показателю электропроводности не представляется возможным.

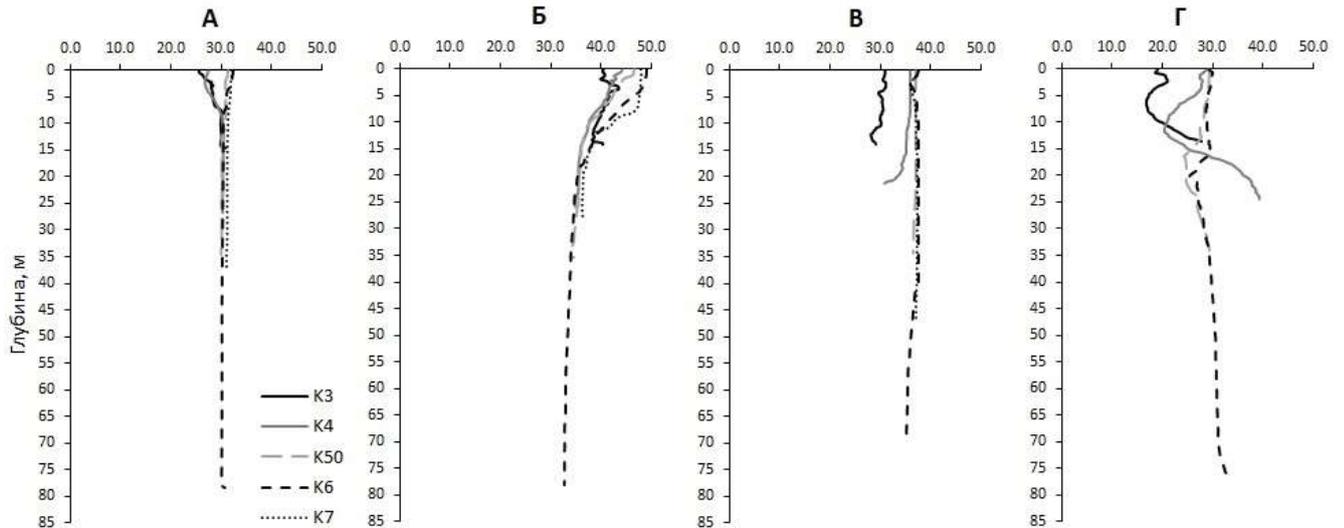


Рисунок 3.13 – Вертикальное распределение значений электропроводности (мкСм/см) в Кондопожской губе: А – весна, Б – лето, В – осень 2018 г., Г – зима 2019 г.

Зимой речные воды более холодные, чем озерные, и имеют промежуточную плотность между относительно «легкими» поверхностными водами с температурой около 0°C и более «тяжелыми» придонными, где температура составляет около $+3^{\circ}\text{C}$. Поэтому они распространяются в средних слоях водной толщи. Об этом свидетельствовали следующие особенности профилей в вершине губы: минимальная электропроводность отмечалась на глубине 6,6 м станции *K3* и глубине 11,8 м станции *K4*, в то время как максимальная – в придонном горизонте (рисунок 3.13Г). Такое распределение говорит о том, что сточные воды распространяются в придонных слоях воды, а речные – над ними.

Летом высокие концентрации $P_{\text{общ}}$ наблюдались в поверхностном слое воды вершинной части губы (*K3* – 67, *K4* – 46 мкг/л), идентифицируя сточные воды. Зимой максимальные концентрации $P_{\text{общ}}$ (*K3* – 55, *K4* – 106 мкг/л) были обнаружены в придонном слое в вершинной части губы (рисунок 3.14), что также указывает на наличие там загрязненных вод. В остальные сезоны идентифицировать сточные воды по фосфору общему не представляется возможным из-за отсутствия данных по этому показателю.

Исходя из вышеуказанных фактов, распределение речных вод в губе зимой можно установить по электропроводности, а весной – по электропроводности и температуре, тогда как сточные воды Кондопожского ЦБК выявляются зимой по температуре и по концентрации $P_{\text{общ}}$, а летом – только по $P_{\text{общ}}$. При этом четко разделить потоки речных и сточных вод удастся только на станциях *K3* и *K4*, находящихся близко к их источнику. При удалении от вершины губы они разбавляются и перемешиваются с водными массами озера, о чем свидетельствуют данные

кратности разбавления сточных вод в губе: в вершине – 5-17 раз, в центральной части – 14-40, а на выходе из губы она более чем 100-кратная [87].

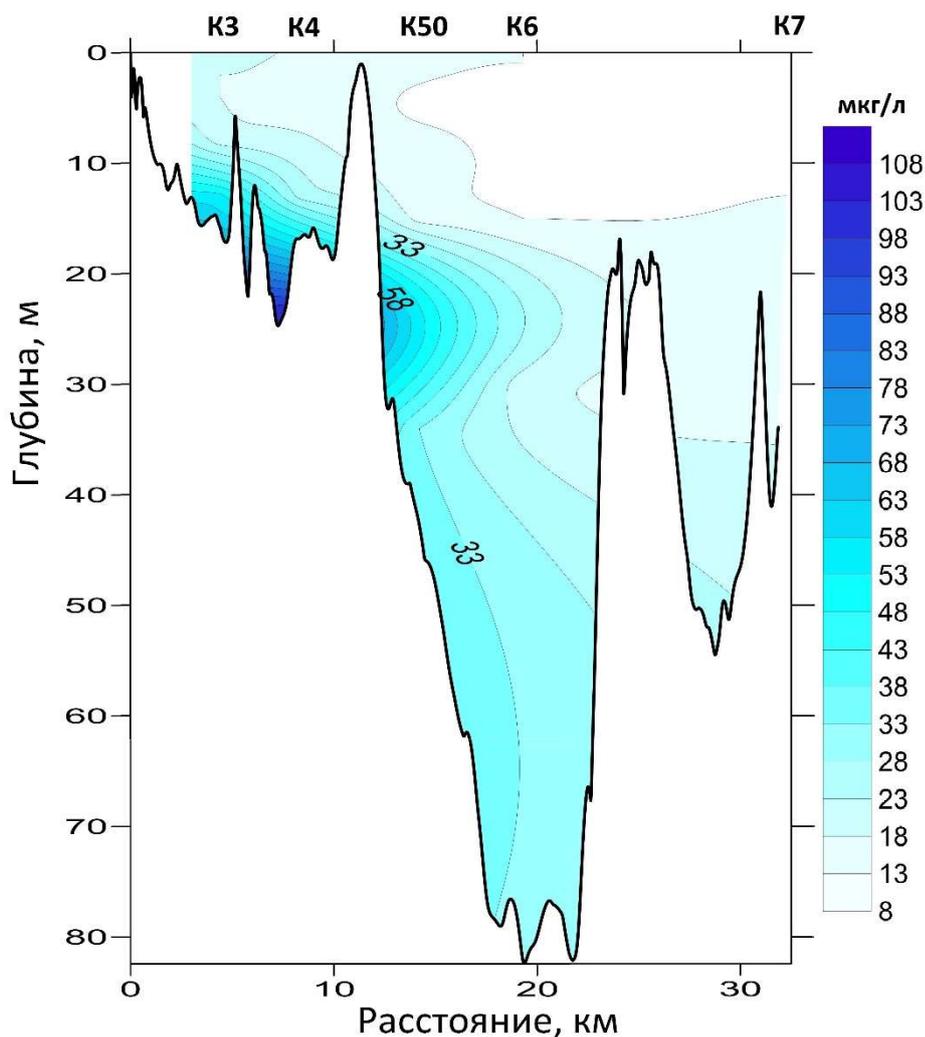


Рисунок 3.14 – Пространственное распределение содержания фосфора общего по профилю Кондопожской губы (станции К3, К4, К50, К6, К7) зимой 2019 г., мкг/л

3.2.4. Достоверность разделения аллохтонного органического вещества на природную и антропогенную составляющие

Учитывая, что речные воды и сточные воды ЦБК отличаются между собой по температуре, электропроводности и содержанию общего фосфора, то эти показатели можно использовать для визуализации их распространения в губе.

Поскольку речные воды являются источником поступления ГВ в губу, должна наблюдаться связь между содержанием ГВ и величинами электропроводности и температуры в губе зимой и весной. Весной речные воды теплее и легче озерной воды, поэтому в вершине губы они распространялись в верхних слоях водной толщи (0-5 м). Поэтому, для весеннего периода, выявлена тесная обратная связь (рисунок 3.15А, рисунок 3.15Б) между содержанием ГВ и значениями электропроводности ($p = 1,80e-5 < 0,01$; $df = 19$; $R = -0,79$) и прямая связь между

содержанием ГВ и температурой воды ($p = 1,53e-6 < 0,01$; $df = 19$; $R = 0,84$). При этом между содержанием ЛСФ и электропроводностью ($p = 0,212 > 0,01$; $df = 19$; $R = -0,28$), а также ЛСФ и температурой ($p = 0,15 > 0,01$; $df = 19$; $R = 0,33$) связи не выявлено. Зимой охлажденные речные воды, с низкой электропроводностью, распространялись в середине водной толщи, что подтверждается установленной обратной связью между содержанием ГВ и значениями электропроводности ($p = 1,54e-3 < 0,01$; $df = 20$; $R = -0,63$). Надо отметить, что связи между содержанием ЛСФ и электропроводностью не было выявлено ($p = 0,443 > 0,01$; $df = 20$; $R = -0,17$).

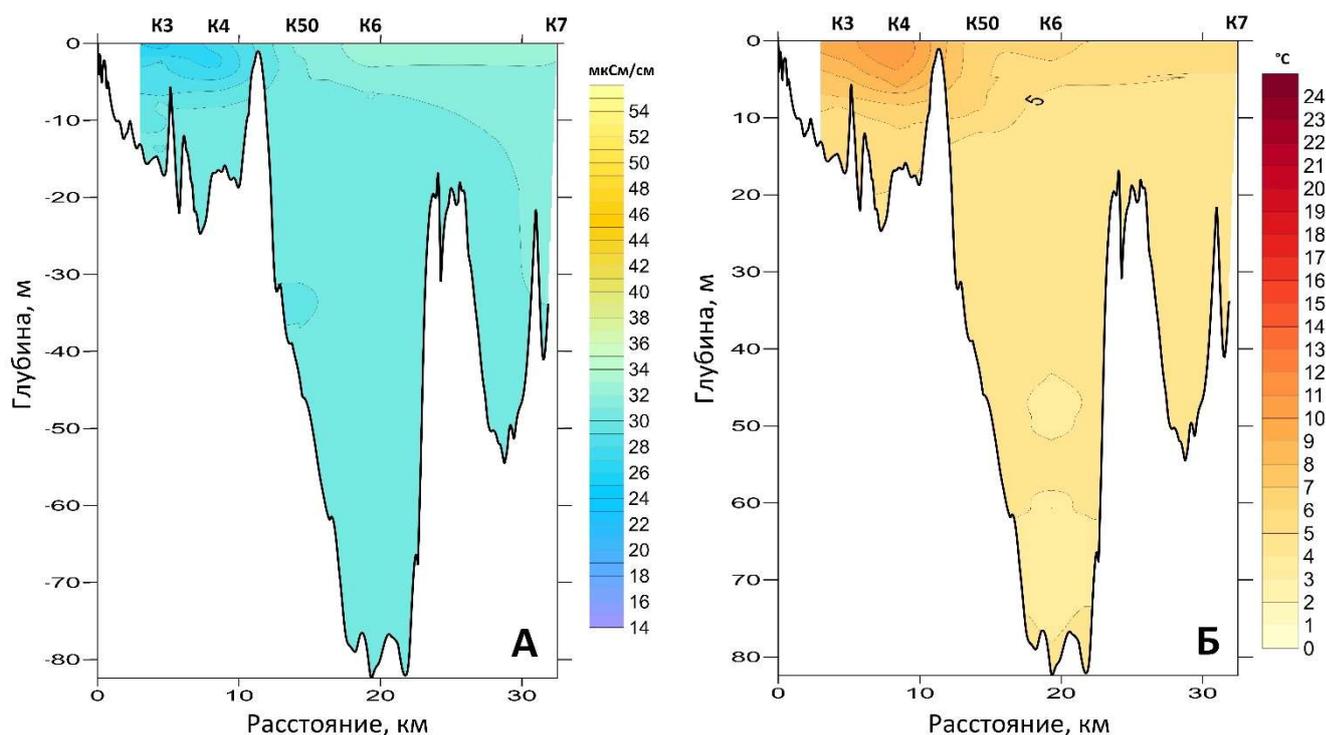


Рисунок 3.15 – Пространственное распределение величин электропроводности (мкСм/см) (А) и температуры воды (°С) (Б) по профилю Кондопожской губы (станции К3, К4, К50, К6, К7) весной 2018 г.

В связи с тем, что помимо ЛСФ со сточными водами поступает большое количество фосфора общего, то его также можно использовать в качестве индикатора распространения сточных вод в губе. Это подтверждают и установленные связи между содержанием ЛСФ и $P_{общ}$ для летнего периода ($p = 2,76e-3 < 0,01$; $df = 9$; $R = 0,81$), когда сточные воды распространялись преимущественно в поверхностных слоях водной толщи, и зимнего ($p = 4,55e-7 < 0,01$; $df = 23$; $R = 0,82$), когда они доминировали в придонном слое воды. В тоже время между содержанием ГВ и $P_{общ}$ связи установлено не было ($p = 0,06 > 0,01$; $df = 23$; $R = 0,39$). Кроме того, зимой распространение сточных вод в губе можно проследить по содержанию ЛСФ и температуре воды, между которыми наблюдается прямая связь ($p = 1,16e-4 < 0,01$; $df = 19$; $R = 0,74$). Стоит

отметить, что связь между ГВ и значениями температуры зимой не выявлена ($p = 0,79 > 0,01$; $df = 19$; $R = 0,061$).

Таким образом, полученные взаимосвязи между содержанием ГВ, ЛСФ и различными химическими и физико-химическими показателями ($P_{\text{общ}}$, температура, α), адекватно описывающие пространственное распределение речных и загрязненных вод в губе, доказывают успешное разделение ОВ на составляющие с помощью предложенной методики и показывают неоднородность пространственного распределения речных и сточных вод в различные сезоны года, особенно в вершинной части губы.

3.3. Устройство для определения содержания органического углерода с реализованной на нем методикой УФ-персульфатного окисления в системе непрерывного газового потока

В отличие от косвенных показателей содержания ОВ (ПО, ХПК, ЦВ) определение органического углерода является прямым методом оценки содержания ОВ в воде. Все существующие методики определения $C_{\text{орг}}$ основаны на разложении ОВ до CO_2 и H_2O , однако они различаются по способу разложения и регистрации продуктов окисления. Для разложения ОВ используют следующие способы: сжигание в высокотемпературной печи при температуре 600-1000 °С [13; 27; 172; 173; 372; 489; 532], обработка окислителями [201; 372; 572], либо фотохимическое разложение под действием ультрафиолетового излучения [22; 557; 559; 571]. Продукты окисления ОВ могут также регистрироваться различными методами [51]: спектрофотометрическими [561], кондуктометрическими [390; 571], турбидиметрическими [466], ионной хроматографией [309], а также прямым определением в УФ диапазоне (230-300 нм) с помощью специальных сенсоров *in-situ* [506]. Однако, наиболее широко распространенным является учет количества CO_2 , выделяющегося при окислении ОВ [51]. Углекислый газ обладает высокой поглощающей способностью в ИК области спектра в диапазоне 2280-2390 см^{-1} с максимумом при 2350 см^{-1} [559]. Этот факт и используется в анализаторах для определения количества CO_2 выделившегося при разложении ОВ.

Для определения содержания органического углерода в воде было разработано устройство [184], в котором в качестве детектора CO_2 использован ИК-Фурье спектрометр. На представленном устройстве была реализована методика определения органического углерода в воде основанная на фотохимическом персульфатном окислении ОВ в системе непрерывного газового потока и детектировании образовавшегося CO_2 с помощью ИК-Фурье спектрометра [51].

Реализация фотохимического способа разложения ОВ довольно проста в техническом плане и была применена ранее в некоторых приборах [174]. В большинстве таких устройств применялся замкнутый газовый контур, использование которого сопряжено с рядом серьезных недостатков: уменьшение чувствительности измерений и ухудшение воспроизводимости результатов за счет накопления CO_2 в замкнутом пространстве прибора, а также частый разрыв

стеклянных деталей [51]. Все указанные изъяны были устранены в фотохимическом способе окисления C_{org} с использованием системы непрерывного газового потока [99], который в дальнейшем был значительно усовершенствован и модифицирован [51]. Так, атмосферный воздух, использовавшийся в методике Мартыновой с соавторами, был заменен азотом, поступающим из баллона, что позволило значительно понизить погрешность измерений, вызванную ухудшением степени очистки газа-носителя по мере насыщения углекислым газом адсорбента, в качестве которого авторами использовался аскарит. А в качестве детектора CO_2 был использован ИК-Фурье спектрометр, который характеризуется гораздо более высокими техническими параметрами [186] по сравнению с оптико-акустическими анализаторами, а кроме того отличается меньшим временем записи спектра. Благодаря использованию сменной газовой кюветы со стеклами KBr была решена проблема выхода из строя детектора спектрометра.

3.3.1. Схема устройства

Схема устройства для определения органического углерода в воде представлена в работе [51]. Устройство (рисунок 3.16) содержит баллон химически чистого N_2 с редуктором и манометрами (1), последовательно соединенный с основной газовой магистралью (21) и линией продувки (22) объектива (15) и детектора (14) спектрометра. Линия продувки (22) объектива (15) и детектора (14) спектрометра состоит из последовательно соединенных между собой регулятора расхода газа (2) и поплавкового измерителя расхода газа (3). Основная газовая магистраль состоит из последовательно соединенных между собой регулятора расхода газа (4), поплавкового измерителя расхода газа (5), фотохимического блока (6), патрона с осушителем $Mg(ClO_4)_2$ (10), стрелочного измерителя расхода газа (11) и анализатора (12). В фотохимическом блоке установлены две ртутно-кварцевые лампы ДРТ-230 (7) с размещенной между ними фотохимической ячейкой (8). Фотохимическая ячейка представляет собой кварцевую пробирку со шлифом высотой 205 мм и диаметром 20 мм. На выходе фотохимической ячейки установлен обратный холодильник (9). В качестве анализатора (12) использован управляемый компьютером (на блок-схеме не указан) ИК-Фурье спектрометр, в рабочей зоне которого установлена газовая кювета (13) толщиной 10 см со стеклами KBr, герметично соединенная с детектором (14) и объективом (15). К интерферометру (16) спектрометра (12) подсоединен блок очистки воздуха (20), включающий циркуляционный насос (17), патрон с аскаритом (18) и стекловолоконный фильтр (19), последовательно расположенные на линии продувки интерферометра (20) [51].

Так как в представленном устройстве используется открытый контур, чтобы исключить мешающее влияние атмосферы рабочая зона прибора очищалась от CO_2 по следующей схеме. Герметичный отсек блока интерферометра (16), в котором размещены источник излучения, He-Ne лазер, подвижное зеркало, делитель луча и блок управления, продувались дополнительным

очищенным от CO_2 потоком воздуха (20), который последовательно проходил через патрон с поглотителем CO_2 (аскарит) (18) и стекловолоконный фильтр (19). Сообщающиеся с атмосферой кюветное отделение (13) и сопряженные с ним блоки детектора (14) и объектива (15) продувались азотом марки х/ч. Для подачи газов в корпус прибора были врезаны штуцеры, а сопрягаемые детали – стенки и крышки были обклеены уплотнительной лентой [51].

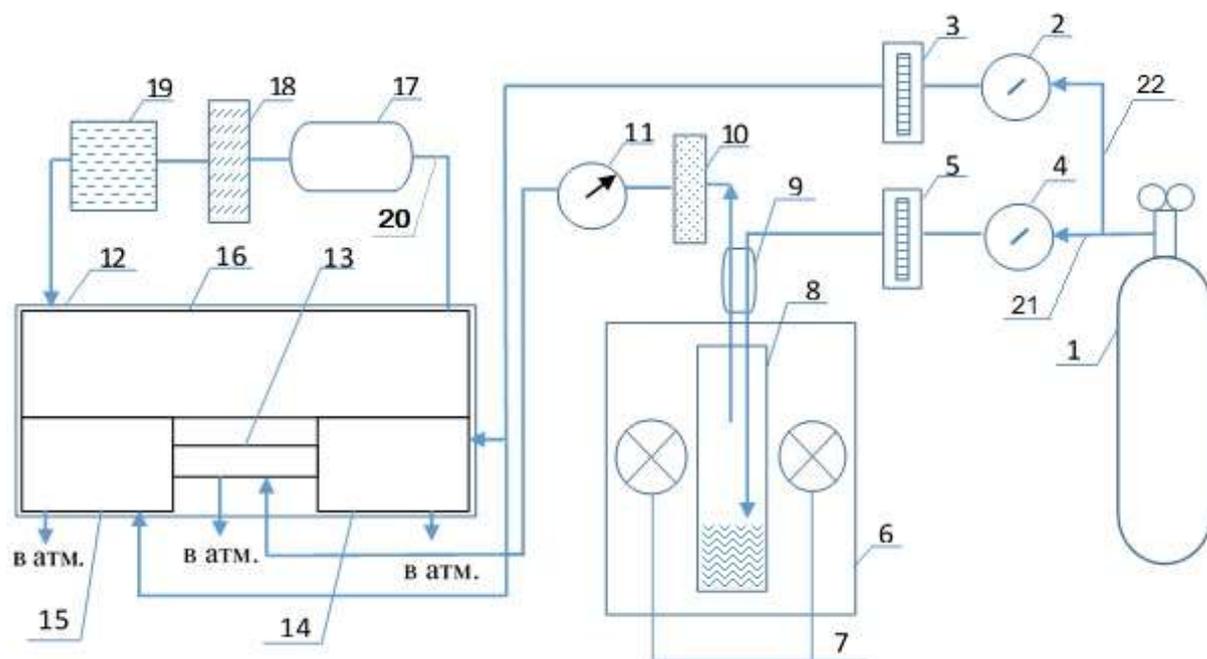


Рисунок 3.16 – Схема устройства для определения органического углерода в воде

3.3.2. Процесс определения органического углерода

На первом этапе перед каждой серией измерений проводится подготовка устройства к работе: включается ИК-Фурье спектрометр (12), циркуляционный насос (17) подача азота в основную газовую магистраль (21) и в линию продувки (22) объектива (14) и детектора (15) спектрометра для вытеснения атмосферной влаги и углекислого газа из детектора, объектива и интерферометра (16) спектрометра (12) а также основной газовой магистрали (21) [51].

Согласно руководству по технической эксплуатации [100; 186] для прогрева прибора требуется не менее 60 мин. Как показали измерения, этого времени вполне достаточно, чтобы удалить большую часть атмосферного углекислого газа из рабочей зоны прибора и достичь его постоянной концентрации. Во время работы рабочая зона должна находиться под постоянным избыточным давлением азота для предотвращения загрязнения атмосферным CO_2 . В случае длительного перерыва в работе (более недели) после нагрева прибора и окончания продувки следует проводить очистку системы. Она осуществляется путем холостого запуска устройства с загруженными в фотохимическую ячейку (8) дистиллированной водой и всеми необходимыми для анализа $\text{C}_{\text{орг}}$ реактивами. Это позволяет избежать загрязнения проб, описанное в [559] и

проявляющееся в росте бактерий на внутренней поверхности фотохимической ячейки и соединительных трубках [51].

Далее начинается подготовка пробы к процессу измерения, для этого в фотохимическую ячейку (8) помещается 0,3 г. кристаллического персульфата аммония, 15 мл водной пробы и 0,75 мл 1М раствора H_3PO_4 . Для увеличения полноты и скорости разложения ОВ в оригинальной методике [99] в качестве сенсбилизатора использовалась соль $HgCl_2$, а в предлагаемом методе используется сильный окислитель $(NH_4)_2S_2O_8$. Производится сборка фотохимической ячейки (8) с обратным холодильником (9) и их установка в фотохимический блок (6) [51].

Сначала осуществляется удаление растворенного CO_2 и гидрокарбонатов из пробы воды. Для этого газ-носитель (N_2) подается в основную газовую магистраль (21), проходит через последовательно соединенные между собой регулятор расхода газа (4), поплавковый измеритель расхода газа (5). Поток азота, проходящий через фотохимическую ячейку (8), в которую помещена проба воды, должен оставаться постоянным на протяжении всего хода измерений. Его расход контролируется с помощью стрелочного измерителя расхода газа (11). Продувка пробы воды продолжается до тех пор, пока сигнал, регистрируемый ИК-Фурье спектрометром (12), не перестанет изменяться, что будет соответствовать моменту выхода растворенного углекислого газа и CO_2 гидрокарбонатов из пробы воды. Далее с помощью анализатора (12) регистрируется фоновое значение, которое соответствует остаточному содержанию углекислого газа в газе-носителе. Время продувки пробы в зависимости от концентрации гидрокарбонатов как правило составляет от 6 до 10 минут [51].

На следующем этапе при включении УФ-ламп (ДРТ 230) в фотохимическом блоке (6) осуществляется разложение ОВ с выделением углекислого газа. Выделяющийся в ходе реакции углекислый газ вместе с парами воды увлекается потоком газа-носителя и поступает в обратный холодильник (9), где происходит отделение водного пара от основного потока газа-носителя. Сконденсированная вода стекает обратно в фотохимическую ячейку (8), а углекислый газ увлекается потоком газа-носителя и проходит по газовой основной магистрали (21) в патрон с ангидроном ($Mg(ClO_4)_2$) (10), где обезвоживается и далее поступает в газовую кювету (13) ИК-Фурье спектрометра (12). Анализатором (12) производится регистрация оптической плотности поглощения ИК-излучения углекислым газом, находящимся в газовой кювете (13), относительно фонового значения, измеренного ранее. Аналитический сигнал формируется путем двойного численного интегрирования оптической плотности (D) в диапазоне волновых чисел (ν) 2285-2390 cm^{-1} с шагом $\Delta\nu = 4 cm^{-1}$, а затем по времени (t):

$$DV = \sum_{\nu=2285}^{\nu=2390} \sum_{t=0}^{t=\Delta t \cdot n} D^{\alpha} \Delta\nu \Delta t, \quad (3.11)$$

где α – калибровочный коэффициент. Суммирование производится в реальном времени через равные промежутки ($\Delta t = 2$ с, n – число измерений.), пока сигнал не опустится ниже удвоенного уровня фонового шума детектора [51].

Вычисленная двойным интегрированием оптическая плотность (DV) является основным измеряемым параметром, пропорциональным количеству CO_2 , выделившимся при разложении ОВ. Данная зависимость имеет большей частью линейный характер, а её слабая нелинейность вызвана рассеянием ИК-излучения на остаточных количествах CO_2 внутри прибора. Для компенсации этого рассеяния был введен экспериментально определяемый поправочный коэффициент, который зависит только от технических характеристик устройства. Коэффициент задается программно один раз при вводе прибора в эксплуатацию и может быть изменен в случае необходимости [51].

Измерение оптической плотности производится через фиксированный интервал времени, однако если за этот временной промежуток объем CO_2 в газовой кювете сменился не полностью или же сменился слишком быстро, то может наблюдаться нелинейная (степенная) зависимость аналитического сигнала от концентрации органического углерода. Для проверки линейности этой зависимости требуется провести измерения концентрации органического углерода в стандартных растворах с концентрацией 1, 5, 50 и 100 мгС/л и построить зависимости получаемого аналитического сигнала от концентрации органического углерода и аппроксимировать полученные экспериментальные точки степенной функцией вида $y = Ax^B + C$, где A , B и C – коэффициенты аппроксимации. Аппроксимация может быть проведена с использованием пакета Mathcad функцией `rwrfit`, при этом требуется задать первые приближения значений коэффициентов аппроксимации равными $A=1$, $B=1$ и $C=0$. Если после аппроксимации коэффициент B отличен от 1 в пределах второго знака после запятой, наблюдается нелинейность зависимости аналитического сигнала от концентрации.

Проблема может быть решена несколькими способами:

1) Подбор скорости потока газа-носителя: если наблюдается завышение аналитического сигнала (коэффициент $B > 1$), то требуется увеличить скорость потока газа-носителя, если занижение ($B < 1$), то скорость необходимо уменьшить. После корректировки скорости потока газа носителя процедура измерений повторяется, пока значение коэффициента B не станет равным единице в пределах двух знаков после запятой.

2) Подбор калибровочного коэффициента α . Калибровочный коэффициент представляет собой дробную степень, в которую возводится оптическая плотность в формуле (3.11) перед численным интегрированием. В первой итерации коэффициент α задается равным 1, а во второй – коэффициенту аппроксимации B . Затем задаваемое значение изменяется на 0,1 в зависимости от изгиба полученной зависимости: если во второй итерации коэффициент B больше 1, то

коэффициент α увеличивается, а если меньше, то уменьшается. При необходимости шаг изменения калибровочного коэффициента может быть уменьшен до 0,01. Рекомендуется выполнять предварительную настройку путем изменения скорости газа-носителя, а затем точную настройку, путем подбора калибровочного коэффициента.

Определение общего $C_{\text{орг}}$ осуществляется в исходной пробе воды, растворенного – в пробе воды после центрифугирования или фильтрования, а взвешенного – по разнице общего и растворенного [51].

Градуировочные графики. Градуировочные растворы готовились на основе химически чистого калия фталевокислого ($K_2C_8H_4O_4$). Для этого навеску в 0,2524 г. калия фталевокислого растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 мл, доводили объем раствора до метки и давали настояться сутки. Готовый раствор хранили в термостате при 5 °С в течение трех месяцев. Полученный таким образом основной раствор с концентрацией 100 мгС/л использовали для приготовления градуировочных растворов с необходимой концентрацией от 0,5 до 90 мгС/л [51].

Для проб воды и стандартных растворов предусмотрена унифицированная процедура измерений, после окончания которой полученное значение DV добавляется в калибровочную таблицу, либо в список проб. Калибровка установки проводится путем обработки калибровочной таблицы и построения градуировочного графика (рисунок 3.17) на основе стандартных растворов. Градуировочный график сохраняет линейный характер в пределах одного порядка величины $C_{\text{орг}}$, в связи с этим для анализа проб различной концентрации применялись различные градуировочные прямые. Для анализа проб сточной и загрязнённой воды применялись зависимости, определенные в диапазоне концентрации $C_{\text{орг}}$ от 10 до 100 мгС/л (рисунок 3.17а), для анализа природных вод, где концентрация обычно не превышает 20 мгС/л – зависимости, построенные в диапазоне концентраций от 5 до 30 мгС/л (рисунок 3.17б), а для вод с низким содержанием органического вещества использовались градуировочные прямые, построенные в диапазоне от 0,5 до 5 мгС/л (рисунок 3.17с) [51].

Длительность измерения. Для продувки пробы с целью удаления минеральных форм углерода как правило затрачивается от 6 до 10 минут, в зависимости от концентрации гидрокарбонатов, а время разложения органического ОВ для его концентраций в диапазоне от 2 до 100 мгС/л варьируется от 7 до 10 минут соответственно. Таким образом, на анализ 1 пробы затрачивается не более 20 минут [51].

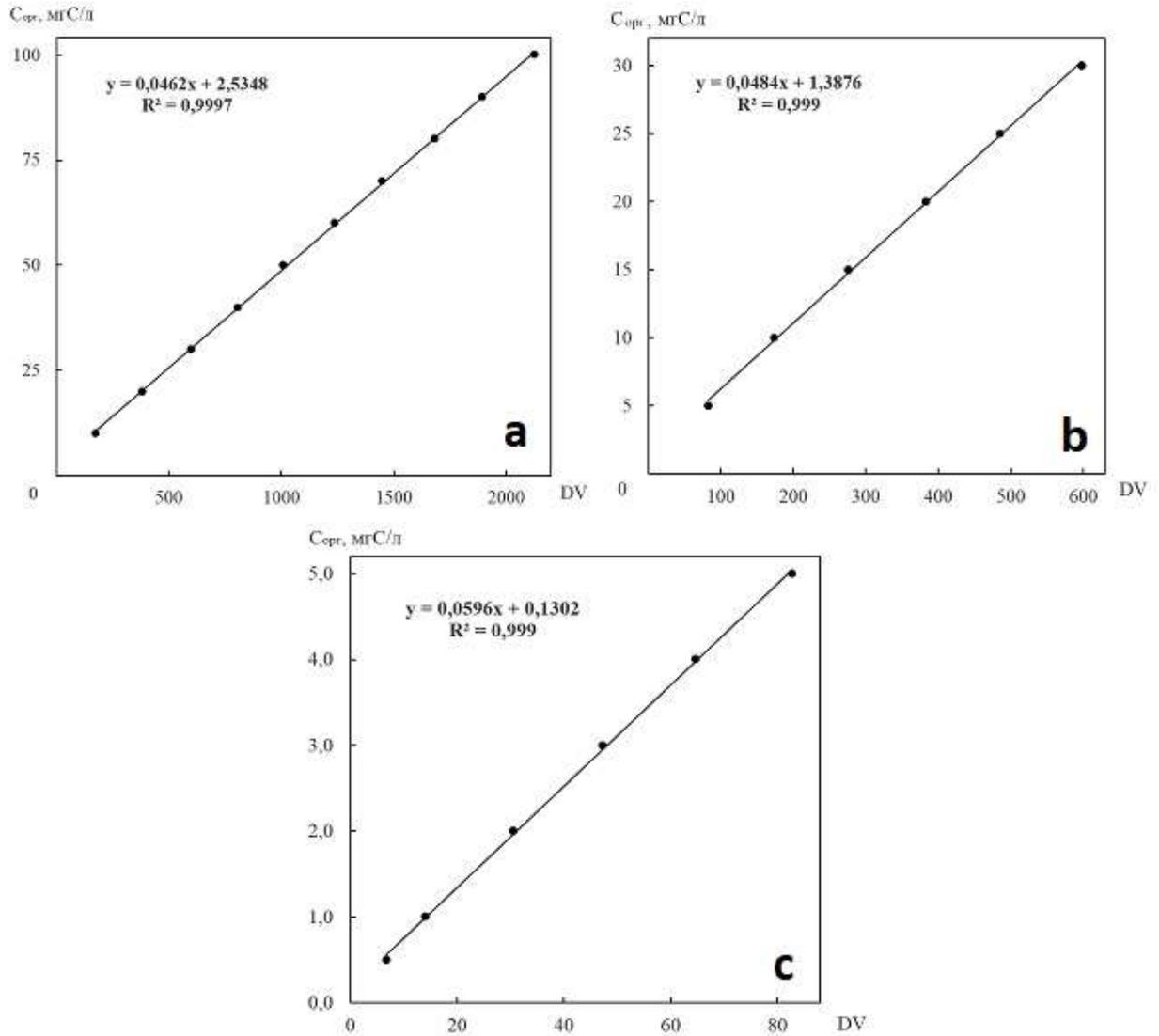
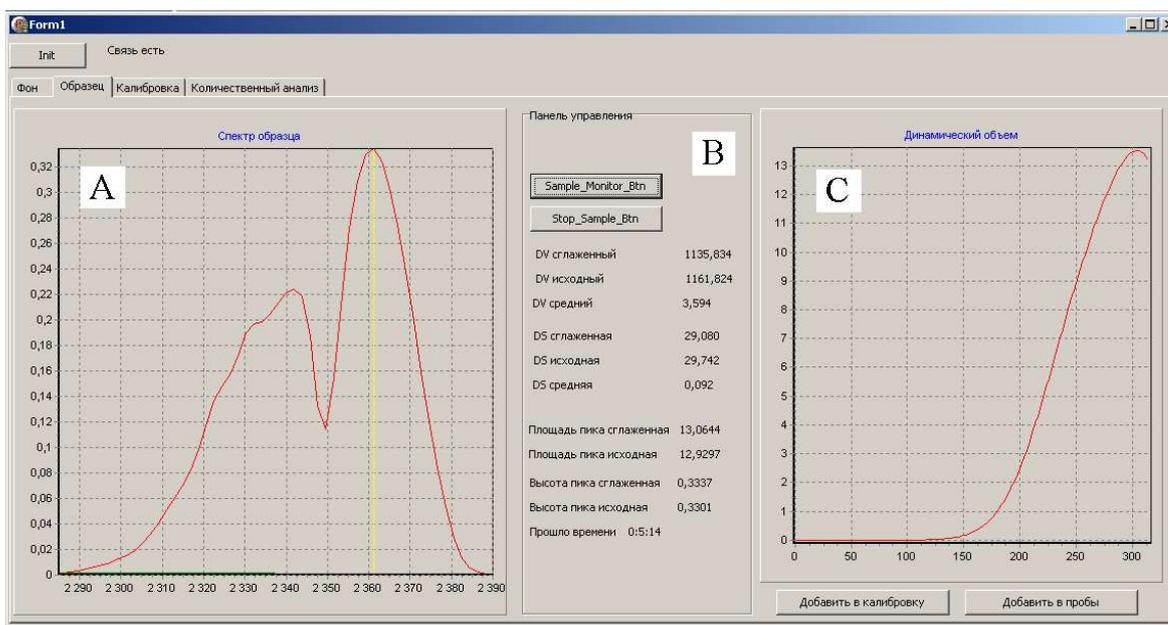


Рисунок 3.17 – Градуировочные графики определения $C_{орг}$. DV – площадь под кинетической кривой: **a** – в диапазоне концентраций $C_{орг}$ от 10 до 100 мгС/л; **b** – в диапазоне концентраций $C_{орг}$ от 3 до 30 мгС/л; **c** – в диапазоне концентраций $C_{орг}$ от 0,5 до 5 мгС/л [51].

Для управления ИК-Фурье спектрометром ФСМ-1201 производителем не предусмотрено программного обеспечения для проведения измерений в режиме кинетики, поэтому была разработана специализированная программа для ЭВМ «Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам» («ChemQuantTime») [59] (рисунок 3.18) [51].

а



б

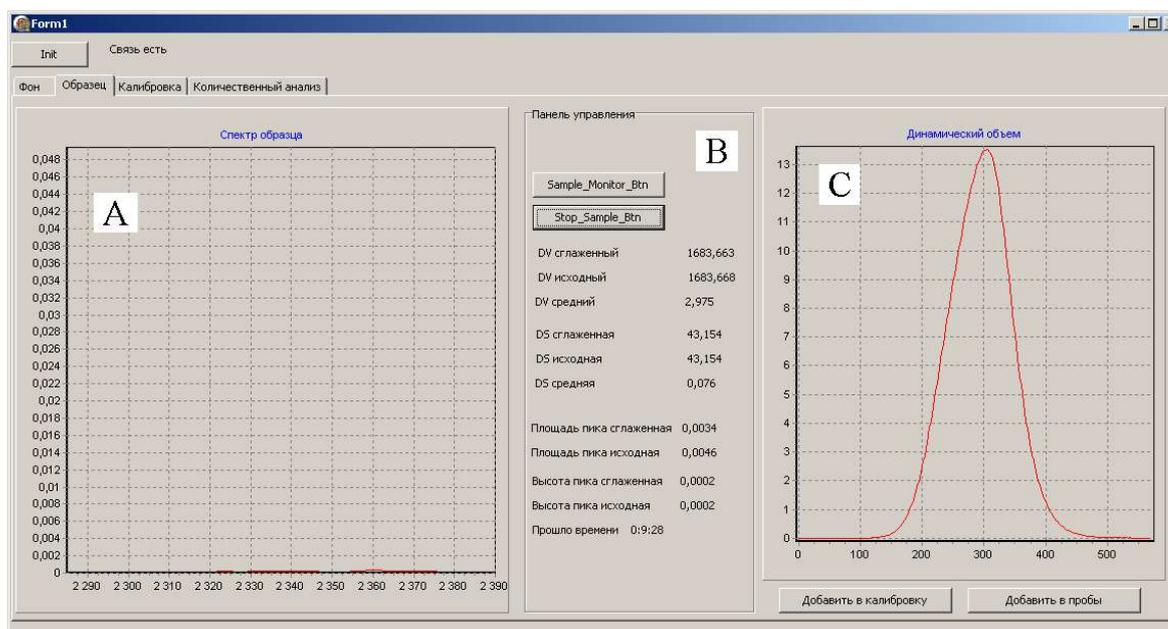


Рисунок 3.18 – Измерение концентрации $C_{\text{орг}}$ с помощью программы «ChemQuantTime»:

а – в момент пикового выделения CO_2 ; **б** – в момент окончания измерений. **А** – спектр поглощения измеряемого образца, **В** – блок индикации основных показателей и управления экспериментом. **С** – кинетическая кривая, полученная путем измерения площади пика оптической плотности [51].

Проверка полноты разложения взвешенного органического вещества проводилась путем анализа последовательно разбавленных проб воды, содержащих высокие концентрации

взвешенных веществ, в роли которых выступала планктоногенная взвесь, полученная в лабораторных условиях при цветении *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. Концентрация взвешенного вещества в исходной пробе воды составляла 471,4 мг/л, ХПК – 552 мгО/л. Исходная проба последовательно была разбавлена в 2, 4 и 8 раз. В результате были получены данные, подтверждающие линейность измеряемого показателя (DV) от содержания общего органического углерода в растворе относительно исходной пробы (рисунок 3.19). Данный факт подтверждает равномерность и полноту разложения как растворенного, так и взвешенного органического вещества с помощью установки с концентрациями последнего не более 470 мг/л [51].

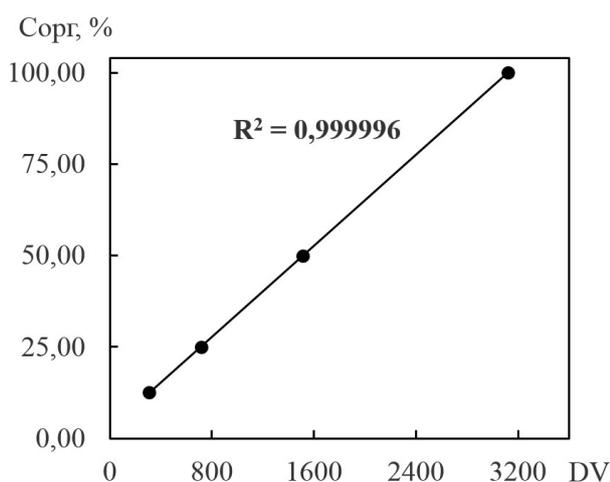


Рисунок 3.19 – График зависимости показателя DV от содержания $C_{\text{орг}}$ в растворе планктоногенной взвеси [51]

3.3.3. Погрешность и чувствительность методики

Испытания устройства были проведены на пробах воды из 4-х разнотипных озер Карелии: Онежское, Сямозеро, Шотозеро и Каменное в различные гидрологические сезоны года. Всего было проанализировано 76 проб воды. При анализе проводилось по два последовательных определения $C_{\text{орг}}$ для каждой из них, что позволило провести статистическую обработку результатов и оценку погрешности измерения. В результате было определено, что в исследованных пробах концентрация $C_{\text{орг}}$ находилась в диапазоне от 5,5 до 21,0 мгС/л, а стандартное отклонение в этом диапазоне составило 0,1 мгС/л. Поскольку погрешность в этом диапазоне измерений слабо зависит от концентрации, то стандартное отклонение приводится в абсолютных значениях. Дополнительно были проведены эксперименты с градуировочными растворами калия фталевокислого с концентрацией от 0,05 до 100 мгС/л, которые показали, что предел определения составляет 0,5 мгС/л, а при концентрации 100 мгС/л не наблюдается зашкаливания детектора устройства [51].

3.3.4. Верификация и точность методики

Проверка правильности определения органического углерода осуществлялась на основе сравнения данных по содержанию $C_{орг}$ с результатами его расчета по ХПК ($C_{орг\ ХПК} = 0,375 \cdot ХПК$) для 84 проб воды. Для этого был применен параметрический тест Пирсона и использован пороговый критерий статистической значимости (p) равный 0,01. В результате была выявлена высокая линейная корреляция этих двух показателей ($p = 1,98e-45 < 0,01$; $df = 82$; $R = 0,96$), это указывает на то, что результаты по разработанной методике хорошо согласуются с данными, полученными по ХПК.

Кроме того, проверку правильности измерений осуществляли в рамках проекта ICP-Waters. В результате была получена хорошая сходимость (6 % от среднего по всем исследованным лабораториям) при сравнении данных, полученных предложенным методом с результатами других методов анализа (сжигания и УФ-персульфатных), представленных 19 зарубежными и 2 Российскими лабораториями [359].

Точность определения органического углерода с помощью предлагаемой методики была проведена на модельных растворах с концентрацией 10 мгС/л и по методу «введено-найдено». Получено, что средняя концентрация (c) составила $10,0 \pm 0,1$ мгС/л, а стандартное отклонение (Sr) 0,16 мгС/л ($n = 10$; $P = 0,95$). Более высокая погрешность (Sr), полученная по методу «введено-найдено» (таблица 3.9) при введении внутреннего стандарта, объясняется увеличением объема пробы воды. В результате этого понижается стабильность потока газа-носителя и уменьшается точность измерений [51].

Таблица 3.9 – Результаты определения общего содержания $C_{орг}$ с помощью предлагаемого устройства в воде рек Лососинка и Неглинка, мгС/л ($n = 5$; $p = 0,95$) [51]

Проба воды	Введено	Найдено	Sr
р. Лососинка	0,0	$10,0 \pm 0,6$	0,4
	10,0	$19,8 \pm 0,7$	0,5
р. Неглинка	0,0	$6,1 \pm 0,4$	0,3
	10,0	$16,0 \pm 0,6$	0,4

Учитывая вышеизложенное можно заключить, что разработанное устройство для определения органического углерода в пробах воды с УФ-персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока с ИК-Фурье спектрометрическим детектированием позволяет проводить прямое измерение концентрации органического углерода в пробах воды в диапазоне от 0,5 до 100 мгС/л. Как показали эксперименты со взвесью планктоногенного ОВ, существует возможность проводить измерения и больших концентраций органического углерода.

Применение мощного УФ излучения в сочетании с сильным окислителем – персульфатом аммония позволяет полностью окислять как растворенное, так и взвешенное ОВ в концентрациях до 470 мг/л. В диапазоне от 5 до 25 мгС/л в пробах природной и загрязненной воды можно с достаточной точностью ($Sr = 0,1-0,5$ мгС/л) измерять концентрации взвешенного, растворенного и общего органического углерода [51]. Разработанное устройство определения органического углерода защищено патентом на полезную модель [184]. Устройство и реализованная на нем методика прошли апробацию в ряде исследований, по результатам которых были опубликованы статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах [47; 50; 52; 69; 71; 72; 149; 150; 156; 157; 215; 285; 545; 599].

Глава 4. Химическая характеристика органического вещества природных вод по кинетическим параметрам его окисления и элементному составу

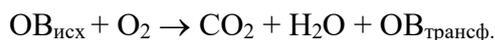
Как было показано в главе 1, органические соединения, входящие в состав автохтонного и аллохтонного ОВ значительно отличаются друг от друга по элементному составу, молекулярному строению и свойствам. Известно, что к автохтонному ОВ относятся биохимически легкоокисляемые соединения: углеводы, липиды, белки, аминокислоты и др. [212; 443], в тоже время аллохтонное ОВ представлено биохимически трудноокисляемыми ГВ [362; 555]. Однако, сами константы скоростей трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ до сих пор не установлены.

Известно, что элементный состав ГВ может различаться в зависимости от источника их происхождения (таблица 1.5), а соотношение Н:С-О:С отражать особенности их строения [344; 522]. Кроме того, установлено, что ГВ являются хорошими комплексообразователями и образуют соединения с различными металлами, способствуя их миграции в водной среде [78]. Геохимической особенностью поверхностных вод гумидной зоны является высокое содержание железа в воде [86], которое также связано с фосфором, основным лимитирующим элементом [85]. Поэтому установление долей фосфора и железа в составе как ГВ, так и компонентов автохтонного ОВ, является важной практической задачей.

Учитывая все вышесказанное, одной из важнейших задач исследования было дать сравнительную характеристику автохтонного и аллохтонного ОВ водоемов Карелии по способности к биохимическому окислению и по особенностям элементного состава, включая их взаимосвязь с фосфором и железом.

4.1. Кинетические параметры трансформации автохтонного и аллохтонного органического вещества

Процесс биохимического окисления ОВ воды является одним из важнейших в цикле углерода, в ходе которого биота получает необходимые химические элементы и энергию. В процессе окисления микроорганизмы окисляют ОВ до углекислого газа, воды и трансформированных легкоокисляемых соединений [232], при этом исходное ОВ (ОВ_{исх}) можно представить, как сумму автохтонного и аллохтонного ОВ:



$$\text{ОВ}_{\text{исх}} = \text{ОВ}_{\text{алл}} + \text{ОВ}_{\text{авт.}}$$

Компоненты ОВ отличаются друг от друга по способности к биохимическому окислению: автохтонное ОВ – легкоокисляемое (разложение занимает несколько дней), а аллохтонное – трудноокисляемое (разлагается в течение длительного времени).

Эксперименты по кинетике БПК могут дать информацию о параметрах трансформации ОВ воды, как для морских вод [70], так и поверхностных [180; 460; 538]. Обычно опыты по кинетике БПК проводят в течение примерно 20-30 дней [460; 538; 569]. В ходе таких экспериментов получают значения констант скоростей трансформации ОВ исследуемых водных объектов. Однако, надо учитывать, что этого времени достаточно, чтобы оценить только параметры для легкоокисляемых компонентов ОВ, но слишком мало для разложения трудноокисляемого природного ОВ (ГВ). Чтобы определить кинетические параметры трансформации и автохтонного, и аллохтонного ОВ необходимо проводить более длительные опыты.

Для установления констант скоростей окисления автохтонного и аллохтонного ОВ в 2012-2014 г. были проведены опыты по кинетике БПК продолжительностью четыре месяца при температуре 20 и 10°C. Исследования проводились на разнотипных водных объектах Карелии: в 2012 г. – на озерах Салонъярви, Вегарусъярви, Урос, Урозеро, Вендюрское, Крошнозеро, Святозеро, Валгомозеро, Яндомозеро; в 2013 г. – на озерах Онежское (центральная часть (ст. С1) и губы Петрозаводская (ст. Р2) и Кондопожская (ст. К6)), Каменное (центральная часть и губа Камалахта), Шотозеро и Сямозеро, а также устье р. Шуи; в 2014 г. – на ст. С1 Онежского озера (фотический слой и гиполимнион), около о. Валаам Ладожского озера (фотический слой и гиполимнион), на оз. Верхнее и р. Нева (исток, в среднем течении и устье). Все выбранные для исследования водные объекты различались друг от друга по уровню трофии и составу ОВ. Гидрохимические и гидрологические характеристики водных объектов представлены в главе 2.

Схема эксперимента и расчет кинетических параметров

Установление констант скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ вели по следующей схеме. На первом этапе ставили опыты по кинетике БПК. Для этого после доставки в лабораторию, пробу воды (10 л) тщательно перемешивали, разливали по трехлитровым склянкам из темного стекла и помещали в термостаты при 10 и 20° С на 10-12 часов. Затем пробы воды насыщались кислородом с помощью аэраторов в течение двух часов и отстаивались еще в течение часа для достижения равновесного содержания O_2 в воде. После этого они разливались по склянкам и термостатировались в темноте в течение 126 суток параллельно при 10 и 20° С. Содержание O_2 в склянках фиксировалось в начальный момент времени (в день постановки опыта) и на 3, 7, 14, 21, 35, 49, 70, 91 и 126 сутки инкубации проб воды. Для экспериментов использовались стандартные предварительно откалиброванные кислородные склянки из толстого стекла с притертой пробкой, объемом ~100 мл.

Далее по результатам долгосрочных экспериментов строились кинетические кривые зависимости BPK_t от времени (t). Всего было получено 84 кривых БПК для каждого

исследованного водного объекта в различные сезоны года. Поскольку все водоемы, выбранные для опытов, отличались друг от друга по составу ОВ (таблица 2.6), то полученные кривые также имели значительные различия по форме (рисунок 4.1): для водоемов с преобладанием легкоокисляемых ОВ был характерен экспоненциальный вид зависимости, а с превалированием трудноокисляемого аллохтонного ОВ – преимущественно линейный. Последнее не означает, что кинетика БПК не соответствует реакции 1-го порядка, известно, что любая экспонента на начальном участке имеет линейный вид. В зависимости от состава ОВ природных вод его окисление может происходить очень медленно, например, время полупревращения аллохтонного ОВ достигает 1,5 года [94], а опыты проводились только в течение четырех месяцев, поэтому иногда этого времени было недостаточно для получения выраженной экспоненциальной зависимости. В ходе проведенных исследований было установлено, что кинетические кривые БПК_t от *t* отличаются не только для разнотипных водных объектов, но и для каждого водоема в различные сезоны года, что отражает изменение интенсивности продукционно-деструкционных процессов в течение года. Так, для мезополигумусной эвтрофной р. Шуя в зимний период характерна практически линейная зависимость БПК_t от *t*, а в летний с увеличением доли автохтонного ОВ – экспоненциальная (рисунок 4.1).

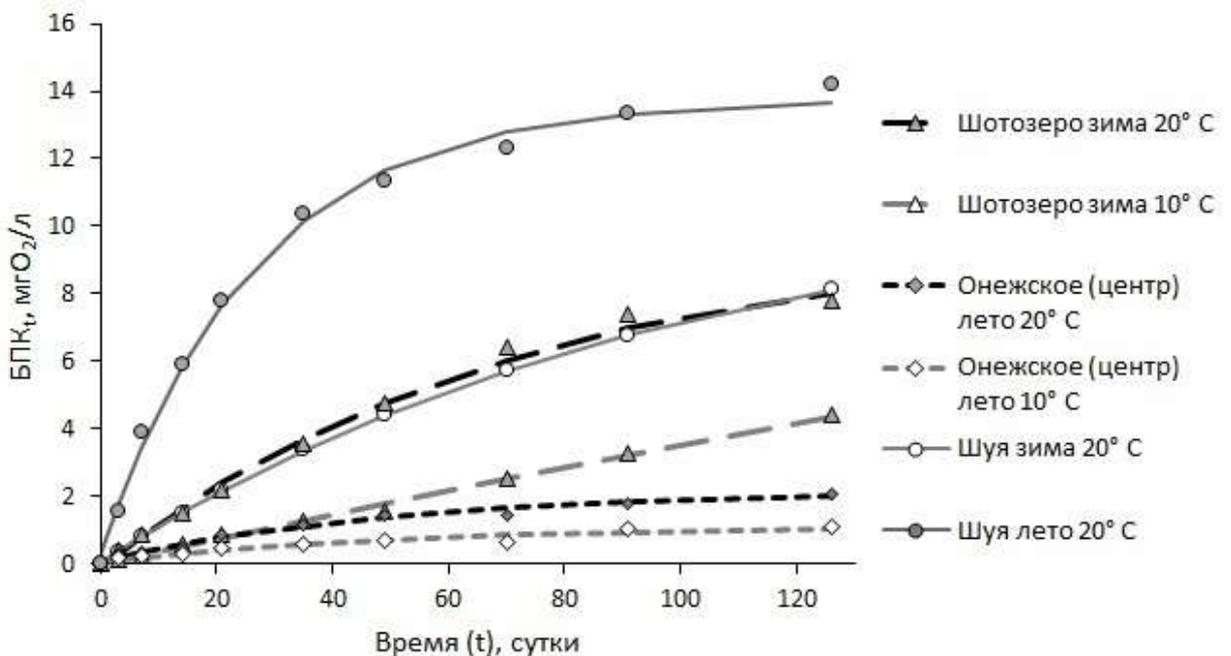


Рисунок 4.1 – Примеры кинетических кривых зависимости БПК_t от *t*

Несмотря на то, что для описания кинетики БПК может применяться уравнение реакции второго порядка или смешенного порядка [240; 543], чаще всего в мировой практике используется уравнение реакции первого порядка Стритера-Фелпса:

$$БПК_t = БПК_{полн}(1 - e^{-Kt}). \quad (4.1)$$

Поэтому в текущем исследовании математическая обработка кинетических кривых зависимости БПК_t от *t* велась с помощью уравнения (4.1). В результате удавалось получить важнейшие геохимические параметры: БПК_{полн} – значения полного биохимического потребления кислорода и *K* – константу скорости потребления кислорода.

Полученные данные по БПК_{полн} и *K* использовались для расчета констант скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, который осуществляли как описано в работе [83]. Для того, чтобы это сделать нужно учитывать, что общее ОВ представляет собой сумму автохтонного и аллохтонного ОВ, поэтому скорость окисления ОВ (*v*) будет равна сумме скоростей их окисления:

$$v = v_{\text{алл}} + v_{\text{авт}}.$$

Поскольку биохимическое потребление кислорода описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка, приняв аналогичное для автохтонного и аллохтонного ОВ выразим скорости их окисления как произведение ХПК и константы скорости:

$$v = \text{ХПК}_{\text{алл}} \cdot k_{\text{алл}} + \text{ХПК}_{\text{авт}} \cdot k_{\text{авт}}.$$

Зная, что скорость окисления ОВ равна скорости потребления кислорода, а зависимость потребления кислорода от времени описывается уравнением (4.1), получим:

$$v = -\frac{dO_2}{dt} = -\frac{d\text{БПК}_t}{dt} = K \cdot \text{БПК}_{\text{полн}} \cdot e^{-Kt}$$

Приравняв два последних уравнения по *v* и при *t* = 0: $-\frac{d\text{БПК}_0}{dt} = K \cdot \text{БПК}_{\text{полн}}$ получим следующее кинетическое уравнение:

$$\text{БПК}_{\text{полн}} \cdot K = \text{ХПК}_{\text{алл}} \cdot k_{\text{алл}} + \text{ХПК}_{\text{авт}} \cdot k_{\text{авт}}. \quad (4.2)$$

Разделив левую и правую части уравнения на значение ХПК исходной воды, получим зависимость:

$$\rho \cdot K = \rho_{\text{алл}} \cdot k_{\text{алл}} + \rho_{\text{авт}} \cdot k_{\text{авт}}, \quad (4.3)$$

где ρ – доля БПК_{полн} от ХПК_{исх}. Учитывая, что $\rho_{\text{алл}} = 1 - \rho_{\text{авт}}$, уравнение (4.3) преобразуется к виду:

$$\rho \cdot K = k_{\text{алл}} + \rho_{\text{авт}}(k_{\text{авт}} - k_{\text{алл}}). \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) линейно в координатах $\rho \cdot K - \rho_{\text{авт}}$ (рисунок 4.2) и может быть использовано для определения краевых значений констант скорости трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ. При пересечении с осью ординат устанавливается значение $k_{\text{алл}}$, а тангенс угла наклона дает $(k_{\text{авт}} - k_{\text{алл}})$ [83]. Для расчета используется значение доли автохтонного ОВ, которое определяется с помощью разработанной методики [89].

Таким образом, для всех исследованных объектов, используя данные БПК_{полн}, *K* и $\rho_{\text{авт}}$, были получены графики зависимости $\rho \cdot K$ от $\rho_{\text{авт}}$ (рисунок 4.3), с помощью которых рассчитывались краевые значения $k_{\text{авт}}$ и $k_{\text{алл}}$ (таблица 4.1). Из полученных результатов видно, что во всех случаях константы трансформации автохтонного ОВ были выше, чем автохтонного. В

результате эксперимента было определено, что в период открытой воды получены достаточно близкие краевые значения констант, которые позволили получить средние значения констант трансформации автохтонного ($k_{авт}$) и аллохтонного ($k_{алл}$) ОВ: $k_{авт} = 0,0013$, а $k_{алл} = 0,0130$ сутки⁻¹. В тоже время для зимнего периода они были приблизительно в два раза меньше, чем для других сезонов: $k_{авт} = 0,007$, и $k_{алл} = 0,0007$ сутки⁻¹. Как видно, константа скорости трансформации автохтонного ОВ в 10 раз выше, чем аллохтонного, это подтверждает хорошо известный факт, что автохтонное ОВ – биохимически легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое [83]. Меньшие значения констант скоростей трансформации в период ледостава объясняется тем, что зимой продуцирования ОВ практически не происходит, а ОВ в этот период является достаточно трансформированным (окисленным).

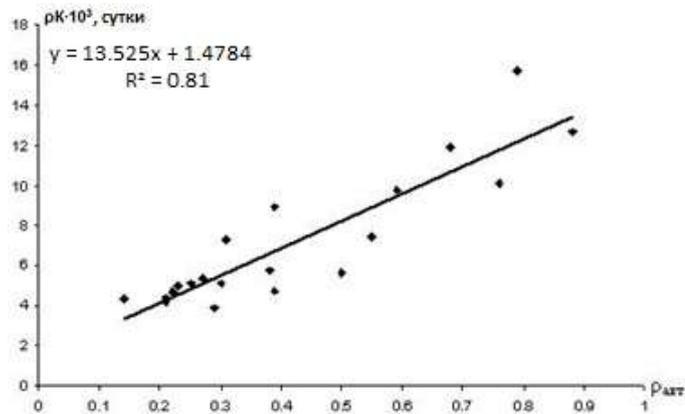


Рисунок 4.2 – Зависимость ρK от $\rho_{авт}$ для летнего периода 2011 г. [91]

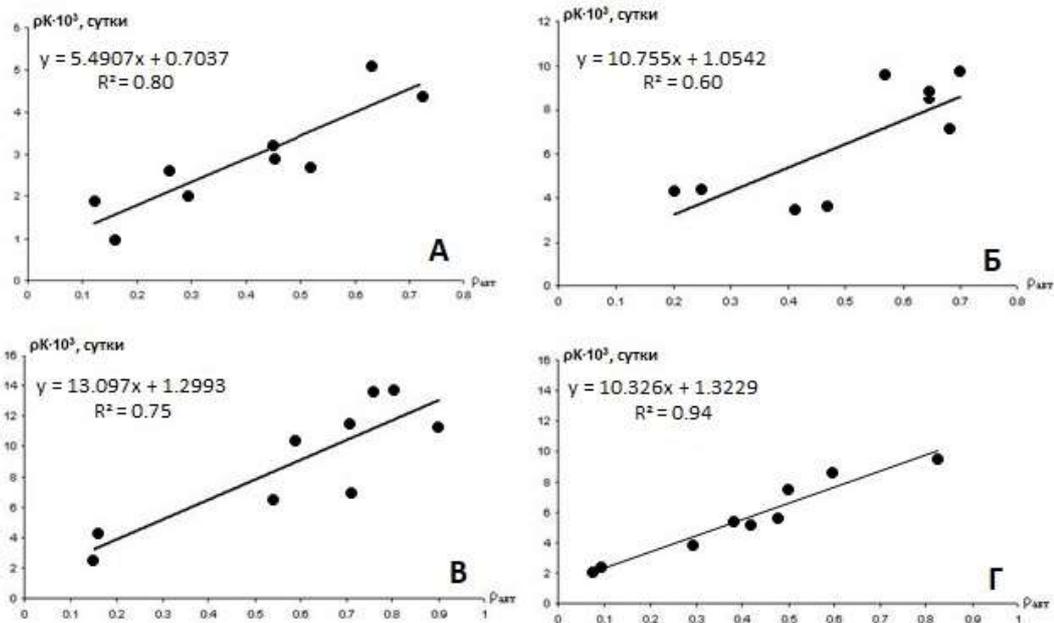


Рисунок 4.3 – Зависимость ρK от $\rho_{авт}$ для 2012 г.: А – зима, Б – весна, В – лето, Г – осень

Таблица 4.2 – Краевые значения констант скорости трансформации аллохтонного и автохтонного ОВ ($t = 20^\circ\text{C}$) [83]

Параметр	Лето 2011 г.	Зима 2012 г.	Весна 2012 г.	Лето 2012 г.	Осень 2012 г.	Среднее для периода открытой воды
$k_{\text{алл}}, \text{сутки}^{-1}$	0,0015	0,0007	0,0011	0,0013	0,0013	0,0013
$k_{\text{авт}}, \text{сутки}^{-1}$	0,0140	0,0062	0,0118	0,0144	0,0116	0,0130
$k_{\text{авт}}/k_{\text{алл}}$	9,3	8,9	10,7	11,1	10,3	10,0

Учитывая, что скорость окисления автохтонного ОВ может значительно снижаться в ходе его разложения, то используя уравнение (4.4) можно рассчитать константу скорости окисления автохтонного ОВ на начальной стадии окисления ($k_{\text{авт}}^0$). При этом можно использовать значения $k_{\text{алл}}$ (для зимы $0,0007 \text{ сутки}^{-1}$, для периода открытой воды – $0,0013 \text{ сутки}^{-1}$) или по соотношению $k_{\text{авт}}/k_{\text{алл}} = 10$. В первом случае формула расчета будет выглядеть следующим образом:

$$k_{\text{авт}}^0 = \frac{\rho K - k_{\text{алл}}}{\rho_{\text{авт}}} + k_{\text{алл}}, \quad (4.5)$$

а во втором:

$$k_{\text{авт}} = \frac{\rho K}{0,9 \cdot \rho_{\text{авт}} + 0,1}. \quad (4.6)$$

Проведенные опыты по кинетике БПК при 10 и 20 °C позволили рассчитать температурный коэффициент Вант-Гоффа, т.е. температурный коэффициент скорости потребления кислорода (γ):

$$\gamma = \frac{(v^0)_{20}}{(v^0)_{10}}$$

В целом рассчитанные значения $k_{\text{авт}}^0$ по указанным выше уравнениям получились достаточно близкими (таблицы 4.2-4.4). Наибольшее их отличие наблюдается в эвтрофных оз. Святозеро летом 2012 и в р. Шуя в 2013 г. в этот же сезон. В этот период отмечалось интенсивное продуцирование ОВ в указанных водоемах, о чем свидетельствуют высокие значения Chl «а» 8,9 и 16,4 мкг/л соответственно, и как следствие, скорости окисления автохтонного ОВ были гораздо выше по сравнению с другими объектами.

Таблица 4.2 – Константы скорости трансформации автохтонного ОВ в водных объектах 2012 г.

Сезон, объект	БПК _{полн} , мгО/л	K	U^0 20 °С	U^0 10 °С	γ	$k_{авт}^0$ (4.2.5)	$k_{авт}^0$ (4.2.6)
	при 20°		мгО ₂ /(л·сутки)			сутки ⁻¹	
Зима							
оз. Урос	4,80	0,007	0,034	0,018	1,9	0,0033	0,0034
оз. Вендюрское	4,34	0,009	0,039	0,021	1,8	0,0045	0,0047
оз. Вегарусъярви	4,25	0,008	0,034	0,009	3,7	0,0011	0,0027
оз. Салонъярви	7,50	0,013	0,098	0,035	2,8	0,0057	0,0060
оз. Крошнозеро	23,62	0,003	0,071	0,035	2,1	0,0053	0,0057
оз. Святозеро	22,87	0,002	0,046	0,019	2,8	0,0056	0,0058
оз. Валгомозеро	3,72	0,017	0,063	0,038	1,6	0,0070	0,0070
оз. Яндомозеро	5,91	0,010	0,059	0,035	1,7	0,0047	0,0049
оз. Урозеро	2,56	0,014	0,036	0,022	1,7	0,0039	0,0040
Весна							
оз. Урос	9,84	0,004	0,039	0,026	1,6	0,0058	0,0065
оз. Вендюрское	5,68	0,011	0,062	0,025	2,5	0,0078	0,0087
оз. Вегарусъярви	9,14	0,016	0,146	0,047	3,1	0,0194	0,0173
оз. Салонъярви	11,76	0,014	0,165	0,056	3,0	0,0167	0,0157
оз. Крошнозеро	13,52	0,025	0,338	0,127	2,7	0,0271	0,0247
оз. Святозеро	9,27	0,017	0,158	0,094	1,7	0,0165	0,0161
оз. Валгомозеро	7,30	0,029	0,212	0,074	2,8	0,0144	0,0144
оз. Яндомозеро	6,47	0,023	0,149	0,065	2,3	0,0071	0,0073
оз. Урозеро	3,10	0,017	0,053	0,025	2,1	0,0080	0,0081
Лето							
оз. Урос	5,28	0,026	0,137	0,046	3,0	0,0204	0,0200
оз. Вендюрское	5,02	0,024	0,120	0,080	1,5	0,0127	0,0128
оз. Вегарусъярви	8,43	0,014	0,118	0,032	3,7	0,0090	0,0100
оз. Салонъярви	10,38	0,016	0,166	0,079	2,1	0,0162	0,0152
оз. Крошнозеро	13,68	0,025	0,342	0,156	2,2	0,0225	0,0214
оз. Святозеро	41,94	0,048	2,013	1,069	1,9	0,1046	0,0974
оз. Валгомозеро	6,52	0,027	0,176	0,052	3,4	0,0101	0,0102
оз. Яндомозеро	8,35	0,030	0,251	0,060	4,2	0,0185	0,0181
оз. Урозеро	3,43	0,033	0,113	0,042	2,7	0,0193	0,0190
Осень							
оз. Урос	5,75	0,013	0,075	0,035	2,1	0,0082	0,0085
оз. Вендюрское	6,39	0,017	0,109	0,049	2,2	0,0082	0,0086
оз. Вегарусъярви	10,24	0,010	0,101	0,025	4,1	0,0067	0,0083
оз. Салонъярви	13,63	0,010	0,134	0,028	4,7	0,0061	0,0084
оз. Крошнозеро	4,46	0,011	0,157	0,156	0,3	0,0095	0,0098
оз. Святозеро	8,91	0,019	0,169	0,098	1,7	0,0112	0,0113
оз. Валгомозеро	6,79	0,028	0,19	0,080	2,4	0,0155	0,0153
оз. Яндомозеро	8,62	0,016	0,138	0,052	2,7	0,0063	0,0069
оз. Урозеро	3,41	0,019	0,064	0,081	2,1	0,0126	0,0126

Таблица 4.3 – Константы скорости трансформации автохтонного ОВ в водных объектах 2013 г.

Сезон, объект	БПК _{полн} , мгО/л	K	U ⁰ 20 °С	U ⁰ 10 °С	γ	k _{авт} ⁰ (4.2.5)	k _{авт} ⁰ (4.2.6)
						сутки ⁻¹	
Зима							
Петрозаводская губа	8,70	0,004	0,036	0,023	1,5	0,0042	0,0048
Кондопожская губа	3,28	0,011	0,036	0,016	2,5	0,0035	0,0040
оз. Онежское (центр)	2,49	0,019	0,047	0,064	0,7	0,0059	0,0060
р. Шуя	11,31	0,010	0,113	0,050	2,3	0,0084	0,0080
оз. Шотозеро	9,80	0,014	0,137	0,037	3,7	0,0136	0,0133
оз. Сямозеро	6,78	0,010	0,065	0,035	1,8	0,0045	0,0048
оз. Каменное	5,29	0,013	0,069	0,053	1,3	0,0085	0,0082
Губа Камалахта	7,45	0,012	0,089	0,055	1,6	0,0123	0,0106
Весна							
Петрозаводская губа	5,86	0,016	0,094	0,046	2,0	0,0108	0,0112
Кондопожская губа	6,67	0,016	0,107	0,080	1,3	0,0101	0,0105
оз. Онежское (центр)	3,31	0,016	0,053	0,038	1,4	0,0061	0,0069
Р. Шуя	8,26	0,031	0,256	0,086	3,0	0,0437	0,0326
оз. Шотозеро	9,35	0,018	0,168	0,037	4,5	0,0374	0,0244
оз. Сямозеро	10,59	0,008	0,083	0,035	2,4	0,0064	0,0071
Лето							
Петрозаводская губа	3,63	0,013	0,044	0,022	2,2	0,0046	0,0055
Кондопожская губа	3,79	0,013	0,049	0,021	2,4	0,0046	0,0056
оз. Онежское (центр)	2,11	0,020	0,042	0,019	2,3	0,0042	0,0053
р. Шуя	13,64	0,038	0,518	0,220	2,4	0,0728	0,0532
оз. Шотозеро	8,81	0,023	0,203	0,061	3,3	0,0308	0,0243
оз. Сямозеро	6,76	0,015	0,101	0,052	2,0	0,0090	0,0095
оз. Каменное	4,84	0,011	0,053	0,043	1,2	0,0048	0,0057
Губа Камалахта	5,96	0,012	0,072	0,044	1,6	0,0106	0,0112
Осень							
Петрозаводская губа	3,30	0,021	0,069	0,057	1,2	0,0087	0,0093
Кондопожская губа	2,88	0,015	0,043	0,029	1,5	0,0047	0,0061
оз. Онежское (центр)	1,89	0,020	0,038	0,023	1,7	0,0041	0,0053
р. Шуя	9,54	0,010	0,095	0,049	1,9	0,0091	0,0100
оз. Шотозеро	10,56	0,010	0,106	0,042	2,5	0,0116	0,0120
оз. Сямозеро	7,92	0,013	0,103	0,046	2,2	0,0086	0,0091

Таблица 4.4 – Константы скорости трансформации автохтонного ОВ в водных объектах 2014 г.

Сезон, объект	БПК _{полн} , мгО/л	K	U^0 20 °С	U^0 10 °С	γ	$k_{авт}^0$ (4.2.5)	$k_{авт}^0$ (4.2.6)
	мгО ₂ /(л·сутки)			сутки ⁻¹			
Весна							
оз. Онежское (0-13 м)	9,58	0,002	0,022	0,033	0,7	0,0009	0,0027
оз. Онежское (13-60 м)	3,54	0,007	0,026	0,013	2,0	0,0011	0,0024
оз. Ладожское (0-12 м)	3,65	0,009	0,033	0,025	1,3	0,0016	0,0028
оз. Ладожское (12-90 м)	12,09	0,002	0,025	0,019	1,3	0,0007	0,0017
р. Нева (устье)	6,71	0,051	0,342	0,192	1,8	0,0238	0,0229
р. Нева (Новосаратовка)	5,14	0,034	0,175	0,130	1,3	0,0141	0,0140
оз. Верхнее	6,47	0,014	0,091	0,077	1,2	0,0022	0,0064
Лето							
оз. Онежское (0-13 м)	3,09	0,028	0,086	0,047	1,8	0,0101	0,0105
оз. Онежское (13-60 м)	2,38	0,018	0,043	0,045	1,0	0,0035	0,0047
оз. Ладожское (0-12 м)	5,02	0,011	0,055	0,035	1,6	0,0040	0,0050
оз. Ладожское (12-90 м)	2,76	0,010	0,028	0,024	1,2	0,0013	0,0031
р. Нева (исток)	5,70	0,014	0,080	0,063	1,5	0,0055	0,0063
р. Нева (устье)	5,35	0,020	0,107	0,068	1,6	0,0059	0,0064
р. Нева (Новосаратовка)	5,03	0,020	0,101	0,052	1,9	0,0075	0,0081
оз. Верхнее	15,43	0,017	0,262	0,089	2,9	0,0184	0,0161
Осень							
оз. Онежское (0-13 м)	1,90	0,015	0,028	0,010	2,9	0,0018	0,0032
оз. Онежское (13-60 м)	1,75	0,028	0,049	0,009	5,5	0,0041	0,0051
оз. Ладожское (0-12 м)	1,90	0,019	0,036	0,022	1,6	0,0015	0,0026
оз. Ладожское (12-90 м)	2,33	0,013	0,030	0,025	1,2	0,0009	0,0016
оз. Верхнее	11,51	0,018	0,207	0,040	5,1	0,0131	0,0130

Значения констант окисления автохтонного на начальной стадии окисления ОВ в исследованных водных объектах варьировали в довольно широких пределах в 2012 г. от 0,0011 до 0,1046 сутки⁻¹, в 2013 г. – от 0,0027 до 0,0728, а в 2014 г. – от 0,0007 до 0,0238 сутки⁻¹ (таблицы 4.2-4.4). Наименьшие значения во все года наблюдений отмечены в зимний период, что связано с практически полным отсутствием продуцирования ОВ в водоеме, а максимальные – в различные периоды открытой воды, что, по-видимому, связано с особенностями продукционных процессов в конкретном водоеме. Так, в 2012 г. максимальные значения $k_{авт}^0$ весной были зафиксированы в озерах Вегарусъярви и Салонъярви, осенью – в оз. Валгомозеро, летом – в остальных озерах (таблица 4.2). Наименьшие среднегодовые значения $k_{авт}$ отмечены для холодноводного оз. Каменное (0,0060 сутки⁻¹) и крупных озер Ладожского и Онежского, причем константы для эпилимниона немного выше гиполимниона (таблица 4.4), что неудивительно, ведь основное новообразование ОВ происходит в верхнем фотическом слое. Кроме того, низкие значения характерны и для истока из оз. Ладожского (0,0055 сутки⁻¹) и для Петрозаводской и Кондопожской губ Онежского озера – 0,0067 и

0,0055 сутки⁻¹ соответственно (таблица 4.3). Максимальные среднегодовые значения констант окисления автохтонного ОВ отмечены, как и ожидалось, в эвтрофных водоемах оз. Святозеро и р. Шуя и составили 0,0342 и 0,0330 сутки⁻¹ соответственно (таблица 4.2, таблица 4.3).

Во всех исследованных водных объектах также определялись скорости окисления ОВ при 20 и 10°С (таблицы 4.2-4.4). Как правило, скорости окисления ОВ при 20° С были выше, чем при 10° С, что отражает увеличение скоростей химических и биохимических реакции при увеличении температуры. Из общего массива исследованных объектов в этом плане выделилось Онежское озеро: так в центральной его части (станция С1) зимой 2013 г., а также в 2014 г. весной в поверхностном и летом в придонном слое воды скорость окисления ОВ при 20° была ниже, чем при 10° (таблица 4.3, таблица 4.4). При этом в зимних и весенних пробах 2013 г. и 2014 г. из Онежского озера температурный коэффициент Вант-Гоффа был ниже 1 и равнялся 0,7. Надо отметить, что подобные случаи на этой же станции повторялись весной 2016 и 2017 гг. [69]. Таким образом, для воды открытого плеса Онежского озера такая тенденция является закономерной. Эта характерная особенность, по-видимому, связана с тем, что ключевую роль в разложении ОВ играют биохимические процессы, а микрофлора, обитающая в профундальной части Онежского озера – крупного стратифицированного водоема, адаптирована к его низким температурам.

Анализ значений $k_{авт}^0$ для водоемов с различным уровнем трофии показал, что наименьшие значения характерны для олиготрофных водоемов 0,0044-0,0104 сутки⁻¹ с максимумом в летний период (рисунок 4.4). Константы для мезотрофных водных объектов немного выше, чем для олиготрофных, и составляют 0,0072-0,0122 сутки⁻¹. Ацидотрофные озера отличаются самыми низкими значениями $k_{авт}^0$ в зимний период (в среднем 0,0034 сутки⁻¹), однако в весенний и летний периоды вместе с увеличением продукционных процессов и, как следствие, автохтонной составляющей отмечается рост констант до в среднем 0,0146 сутки⁻¹. Среди остальных водных объектов значительно выделяются эвтрофные водоемы для которых характерны невысокие значения констант окисления в зимний период (рисунок 4.4) и последующий ярко выраженный рост $k_{авт}^0$ особенно в летний период (в среднем 0,0666 сутки⁻¹), что связано с интенсивным протеканием в них продукционных процессов. В целом для всех водных объектов отмечается тенденция к увеличению констант окисления автохтонного ОВ от зимы к лету и постепенное снижение к осени, что отражает динамику внутриводоемных продукционно-деструкционных процессов, при этом выявлена статистически значимая разница по значениям $k_{авт}^0$ между водоемами с разным уровнем трофии (тест ANOVA; $p = 2,09e-5 < 0,01$; $df = 80$; $F = 9,43$). Однако, в сезонном плане согласно тесту ANOVA статистически значимая разница отмечена только для водных объектов в весенний ($p = 1,12e-3 < 0,01$; $df = 18$; $F = 8,30$) и летний ($p = 2,25e-3 < 0,01$; $df = 21$; $F = 6,79$) периоды, в тоже время она отсутствовала зимой ($p =$

0,28 > 0,01; $df = 13$; $F = 1,43$) и осенью ($p = 0,040 > 0,01$; $df = 16$; $F = 3,50$), что связано с низкой скоростью протекания продукционно-деструкционных процессов в эти сезоны во всех водоемах и не зависит от их уровня трофии.

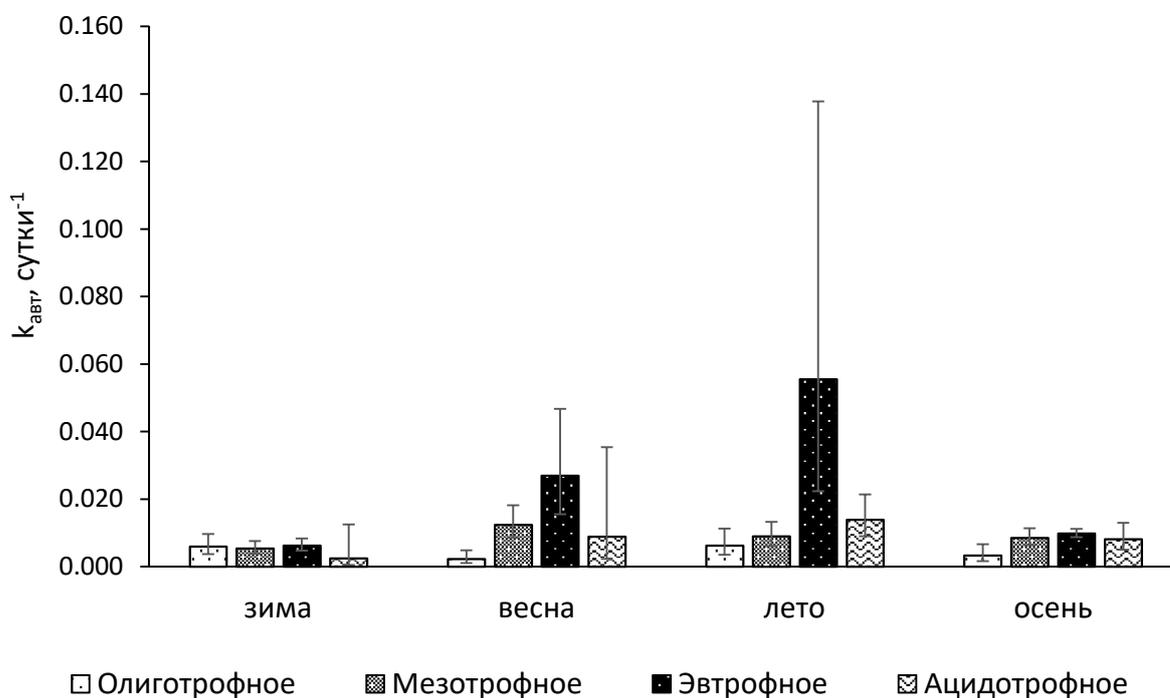


Рисунок 4.4 – Значения констант окисления автохтонного ОВ для водных объектов с различным уровнем трофии (предел погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Принимая во внимание, что окисление ОВ природных вод представляет собой две параллельные реакции: окисление автохтонного и аллохтонного ОВ и то, что скорость потребления кислорода равна сумме их скоростей, были определены краевые значения констант скорости трансформации аллохтонного и автохтонного ОВ. При этом для автохтонного ОВ они оказались выше, чем для аллохтонного в 10 раз, что подтверждает факт, что автохтонное ОВ – легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое. В данной работе удалось подтвердить это количественно. Также выявлено, что значения констант скорости трансформации автохтонного ОВ на начальной стадии окисления значительно меняются в течение года в воде исследованных водных объектов в зависимости от особенностей продукционно-деструкционных процессов конкретного озера.

4.2. Элементный состав органического вещества

Основными элементами, входящими в состав ОВ природных вод, являются углерод, кислород, водород, азот и фосфор [111; 301]. Однако, соотношение этих элементов в разных группах веществ различается. Так, в ГВ, являющихся основным компонентом аллохтонного ОВ, содержится больше кислорода и меньше водорода, чем в автохтонном, что указывает на то, что

первые представляют собой более окисленные соединения, чем вторые [410]. Таким образом, элементный состав и соотношение элементов позволяет охарактеризовать ОВ природных вод по составу, источникам происхождения, степени окисленности и т.д.

4.2.1. Углерод, кислород, водород и азот составе органического вещества

В 2016 г. был исследован элементный состав и установлены брутто-формулы автохтонного вещества и ГВ, выделенных из аллохтонного ОВ. С этой целью было исследовано 10 водных объектов: Петрозаводская губа (станция Р2) и центральная часть Онежского озера (станция С1), его притоки (реки Шуя, Водла, Суна, Андома, Мегра, Пяльма, Уница, Черная) и исток – р. Свирь.

Исследование элементного состава ОВ проводилось с помощью расчетно-аналитического метода [95], по данным содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ и величине ХПК. Элементный состав автохтонного ОВ определяли в растворе после проведения сорбции с помощью разработанной методики [89], а ГВ – по стандартной схеме после его десорбции щелочным раствором с аллохтонного ОВ, сорбированного на ДЭАЭ-целлюлозе [216].

В результате проведенных исследований было установлено, что содержание углерода (масс. %) в ГВ исследованных объектов изменялось в пределах 44-59 % (в среднем 54 %), кислорода – 21-38 % (33 %), водорода – 3-7 % (5 %), и азота – 0,8-2,0 % (1,3 %) (таблица 4.5), что в целом согласуется с данными Д. С. Орлова [112], согласно которым на углерод в среднем приходится 40-60 %, азот – 3-5 %, водород – 3-6 %, а кислород – 33-37 %. Стоит только отметить меньшее содержание кислорода в некоторых пробах ГВ исследуемых водных объектов, что указывает, что они менее окислены. Соотношения С:Н в ГВ варьировали в пределах 26-76 (в среднем 50), С:Н – 0,8-1,2 (в среднем 1,0), а С:О – 2,0-2,8 (в среднем 2,2). Концентрация ОВ в растворе ГВ изменялась от 6,9 до 41,8 (в среднем 23,3 мг/л).

В автохтонном ОВ содержание углерода составляло 55-71 % (в среднем 62 %), кислорода – 9-34 % (27 %), водорода – 5-20 % (11 %), и азота – 2,4-4,9 % (3,6 %). Как видно, автохтонное ОВ отличалось от аллохтонного более высоким содержанием С, Н и N, но меньшим О. Соотношение С:Н в автохтонном ОВ варьировали от 15 до 34 (в среднем 22), С:Н – от 0,3 до 0,9 (в среднем 0,5) а С:О – от 2,2 до 10,2 (в среднем 3,5). Концентрация ОВ в растворе автохтонного ОВ была значительно ниже, чем в растворе ГВ, и составляла 2,3-7,0 (в среднем 4,2 мг/л). Соотношения $C_{орг}/ХПК$ также отличались для ГВ и автохтонного ОВ и составляли в среднем 0,397 и 0,294 соответственно (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Элементный состав ОВ в исследованных водных объектах 2016 г.

Объект		ХПК, мгО/л	Элементный состав, мг/л				С/ХПК	С:N	С:Н	С:О	Сов, мг/л	Брутто формула
			С	Н	О	Н		атомные				
р. Черная	ГВ	43,8	15,4	1,59	9,50	0,30	0,352	60	0,8	2,2	26,4	$C_{60}(H_2O)_{28}H_{16}NH_3$
	Авт ОВ	8,7	2,6	0,42	1,24	0,20	0,299	15	0,5	2,8	4,2	$C_{15}(H_2O)_{5,4}H_{15}NH_3$
р. Андома	ГВ	25,9	10,3	0,85	6,40	0,23	0,397	53	1,0	2,1	19,1	$C_{53}(H_2O)_{25}O_{5,8}NH_3$
	Авт ОВ	7,8	2,3	0,36	1,09	0,09	0,295	30	0,5	2,8	3,7	$C_{30}(H_2O)_{11}H_{32}NH_3$
р. Водла	ГВ	35,6	13,6	1,15	8,84	0,22	0,382	72	1,0	2,1	24,3	$C_{72}(H_2O)_{35}O_{2,6}NH_3$
	Авт ОВ	9,2	2,9	0,41	1,54	0,17	0,315	20	0,6	2,5	4,8	$C_{20}(H_2O)_{7,8}H_{15}NH_3$
р. Шуя	ГВ	40,8	15,2	1,36	10,0	0,36	0,373	49	0,9	2,0	26,4	$C_{49}(H_2O)_{24}H_{1,3}NH_3$
	Авт ОВ	7,6	1,6	0,46	0,21	0,10	0,211	19	0,3	10,2	2,3	$C_{19}(H_2O)_{1,8}H_{58}NH_3$
р. Мегра	ГВ	38,0	13,4	1,40	8,26	0,38	0,353	41	0,8	2,2	23,0	$C_{41}(H_2O)_{19}H_{10}NH_3$
	Авт ОВ	8,5	2,5	0,40	1,18	0,10	0,294	29	0,5	2,8	4,1	$C_{29}(H_2O)_{10}H_{32}NH_3$
р. Уница	ГВ	50,4	21,2	1,63	12,51	0,32	0,421	76	1,1	2,3	41,8	$C_{76}(H_2O)_{34}O_{17}NH_3$
	Авт ОВ	14,3	4,3	0,66	2,11	0,18	0,301	29	0,5	2,7	7,0	$C_{29}(H_2O)_{10}H_{28}NH_3$
р. Пяльма	ГВ	45,6	18,0	1,49	11,3	0,36	0,395	58	1,0	2,1	33,3	$C_{58}(H_2O)_{27}O_{5,8}NH_3$
	Авт ОВ	11,2	3,2	0,54	1,44	0,11	0,286	34	0,5	3,0	5,15	$C_{34}(H_2O)_{11}H_{42}NH_3$
р. Свирь	ГВ	12,0	6,13	0,42	2,92	0,28	0,511	26	1,2	2,8	14,0	$C_{26}(H_2O)_{9,3}O_{14}NH_3$
	Авт ОВ	8,2	2,4	0,40	1,10	0,19	0,293	15	0,5	2,9	3,86	$C_{15}(H_2O)_5H_{17}NH_3$
р. Суна	ГВ	38,0	14,3	1,26	9,39	0,38	0,376	44	0,9	2,0	24,9	$C_{44}(H_2O)_{22}O_{0,1}NH_3$
	Авт ОВ	11,6	3,2	0,59	1,32	0,18	0,276	21	0,5	3,2	5,1	$C_{21}(H_2O)_{6,1}H_{30}NH_3$
оз. Онежское (ст. Р2)	ГВ	19,8	8,2	0,67	4,86	0,30	0,414	32	1,0	2,3	15,9	$C_{32}(H_2O)_{14}O_6NH_3$
	Авт ОВ	5,1	2,0	0,18	1,24	0,14	0,392	17	0,9	2,2	3,6	$C_{17}(H_2O)_{7,7}O_{1,5}NH_3$
оз. Онежское (ст. С1)	ГВ	9,6	3,8	0,32	2,37	0,11	0,392	42	1,0	2,1	6,9	$C_{42}(H_2O)_{20}O_{3,7}NH_3$
	Авт ОВ	5,9	1,6	0,31	0,62	0,12	0,271	16	0,4	3,4	2,5	$C_{16}(H_2O)_4H_{24}NH_3$

Примечание: Авт ОВ – автохтонное ОВ.

Используя средние данные по ХПК, $C_{\text{орг}}$ и $N_{\text{орг}}$ в исходной воде и воде после сорбции с помощью расчетно-аналитического метода [95] и программы для ЭВМ [1] были составлены брутто формулы автохтонного ($C_6(H_2O)_{1,9}H_{7,1}NH_3$) и аллохтонного ОВ ($C_{67}(H_2O)_{26}H_{30}NH_3$).

В 2016 г. в рамках анализа ряда проб воды из разнотипных водных объектов была построена диаграмма Ван Кревелена [564] в координатах Н:С от О:С. Она широко используется для анализа строения ОВ и его компонентов (глава 1.4). Для этого использовались результаты определения элементного состава выделенных из воды фульвовых кислот, а также растворов после проведения сорбции, содержащих компоненты автохтонного ОВ (рисунок 4.5). Вместе с полученными в этой работе результатами на диаграмме были представлены различные группы веществ, характеризующих как автохтонное, так и аллохтонное ОВ, полученные из литературных источников [214; 496; 540]. Как видно из диаграммы (рисунок 4.5), все точки, характеризующие автохтонное ОВ, расположены в верхнем левом углу в области 1. Область 2 объединяет источники автохтонного ОВ – водоросли и высшие водные растения. Как и следовало ожидать область 1, отображающая содержание рассматриваемых элементов в углеводах, липидах, белках, пересекается с областью 2, указывая на их взаимосвязь. Все вещества областях 1 и 2 объединяет повышенное значение Н:С, что указывает на высокое содержание алифатических цепочек в их составе. Область 3 объединяет как источники аллохтонного ОВ – высшие наземные растения, так и средние значения для фульвовых и гуминовых кислот, выделенных из различных почв, болот и поверхностных вод [496]. Поэтому закономерно, что область 4, в которой находятся и фульвовые кислоты, полученные в данной работе, тесно связана с областью 3 (рисунок 4.5), показывая тем самым тесное сродство с их источниками происхождения и поступления в водные объекты. При этом группы веществ из областей 3 и 4 характеризуются меньшим значением Н:С и большим О:С, чем соединения из областей 1 и 2, то есть они являются более окисленными, что закономерно, учитывая особенности состава и строения автохтонного и аллохтонного ОВ, описанные выше.

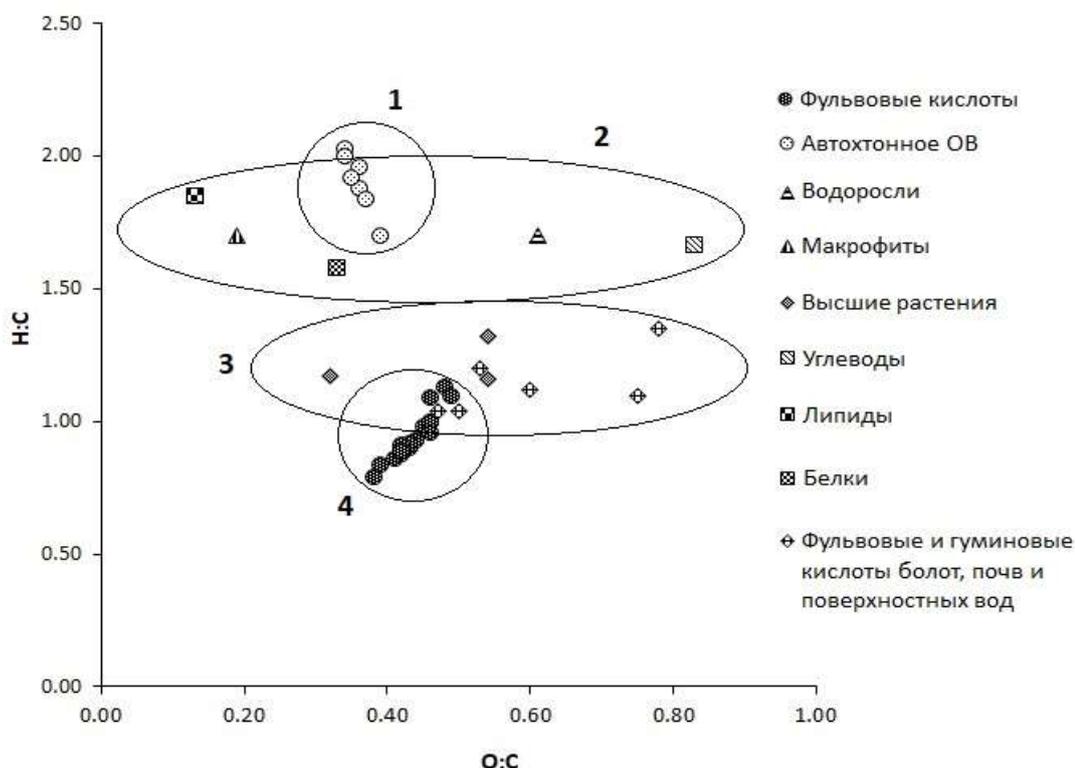


Рисунок 4.5 – Диаграмма Ван Кревелена (отношение Н:С к О:С): фульвовые кислоты и автохтонное ОВ – данные текущего исследования; водоросли, макрофиты, высшие растения – [540]; углеводы, липиды, белки – [214]; фульвовые и гуминовые кислоты болот, почв и поверхностных вод – [496]

Таким образом, исследование элементного состава показало отличие автохтонного и аллохтонного ОВ: они характеризуются разным количеством С, N, H и O, что отражается на диаграмме Ван Кревелена.

4.2.2. Фосфор и железо в составе органического вещества

Помимо углерода, кислорода, водорода и азота в составе ГВ содержится и фосфор, представленный остатками нуклеопротеидов, фосфолипидов, инозитолфосфатов и хемосорбированных фосфатов [113]. Являясь хорошими комплексообразователями по отношению к ионам многих металлов [43], ГВ способствуют высокой концентрации железа в водах гумидной зоны [85]. При этом значительная часть фосфора в воде может быть связана с соединениями железа и находиться в составе ГВ [408]. В тоже время фосфор является основным биогенным элементом, лимитирующим развитие фитопланктона в большинстве северных озерных экосистем и способствующим образованию автохтонного ОВ. Однако, чрезмерное поступление фосфора в водные объекты в результате антропогенного эвтрофирования может приводить к необратимым

для них последствиям (глава 1.3). Таким образом оценка форм фосфора и железа в составе ОВ является важной характеристикой функционирования водных экосистем.

Чтобы в полной мере охарактеризовать химический состав ОВ природных вод, в рамках данного исследования было рассмотрено содержание и распределение различных форм фосфора, а также связанного с ним Fe, в составе автохтонного и аллохтонного ОВ. Исследования проводились на разнотипных водных объектах Карелии в различные сезоны 2016 г.: на Онежском (Петрозаводская губа – ст. P2; центральный плес – ст. C1) и Ладожском озерах (зал. Хиденселькя; на выходе из Сортавальских шхер; близ о. Валаам), а также реках Шуя, Водла, Суна, Мегра, Уница, Андома, Черная, Пяльма, Свирь.

Установление содержания существующих форм фосфора в природных водах является сложной задачей из-за многообразия соединений фосфора в воде, которые могут присутствовать как во взвешенной, так и растворенной формах [148]. Среди форм фосфора выделяют $P_{\text{общ}}$, который включает валовое содержание всех остальных форм, а также – $P_{\text{мин}}$, включающий все фосфаты. Органический фосфор ($P_{\text{орг}}$) определяют по разнице общего ($P_{\text{общ}}$) и минерального фосфора, однако стоит учитывать, что это не совсем корректно, поскольку к $P_{\text{орг}}$ может быть ошибочно отнесено некоторое количество $P_{\text{мин}}$, которое не прореагировало в ходе реакции. Кроме того, $P_{\text{орг}}$ и $P_{\text{мин}}$ находятся как в растворенной ($P_{\text{раст}}$), так и взвешенной формах ($P_{\text{взв}}$). Органический фосфор включает в себя железо-связанный фосфор ($P_{\text{Fe-связ}}$) в составе ГВ и автохтонно-связанный фосфор ($P_{\text{авт-связ}}$) в составе автохтонного ОВ. Таким образом, можно выделить шесть форм фосфора: общий, минеральный, взвешенный, растворенный, автохтонно-связанный и Fe-связанный, но поскольку эти формы могут быть тесно связаны друг с другом, то это усложняет составление их общего баланса.

Исследование фосфора в составе ОВ проводили по следующей схеме. В исходных пробах воды по стандартным методикам (глава 2.2) определяли содержание минерального и общего фосфора, затем пробы центрифугировали и снова проводили определение $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$. Используя исходную пробу воды, проводили разделение ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие с помощью разработанной методики [89], из аллохтонного ОВ выделяли ГВ по стандартной схеме [216]. В растворе ГВ и в растворе после проведения сорбции, содержащем автохтонное ОВ, также определяли $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$. Таким образом, содержание минерального и общего фосфора определяли аналитически, остальные формы рассчитывали:

1. органический растворенный фосфор вычисляли по разнице $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$ в воде после центрифугирования;
2. валовый взвешенный фосфор рассчитывали по разнице общего и растворенного, а для расчета органического $P_{\text{взв}}$ учитывали еще наличие минерального $P_{\text{взв}}$;

3. органический $P_{\text{Fe-связ}}$ устанавливали по разнице $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$ в растворе ГВ, а $P_{\text{авт-связ}}$ – в растворе после сорбции.

В исследованных водных объектах наряду с определением форм фосфора велось определение форм железа в составе ОВ. В исходных пробах воды по стандартной методике (глава 2.2) определялось валовое содержание железа ($Fe_{\text{общ}}$). Растворенную форму железа ($Fe_{\text{раст}}$) устанавливали в пробах воды после проведения центрифугирования, а по разнице $Fe_{\text{общ}}$ и $Fe_{\text{раст}}$ рассчитывали взвешенное железо ($Fe_{\text{взв}}$). Далее проводили разделение ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе [89], а из аллохтонного ОВ выделяли ГВ [216]. В растворе ГВ и растворе оставшемся после проведения сорбции определяли железо и в первом случае получали железо, связанное с ГВ ($Fe_{\text{ГВ}}$), а во втором – и ионную форму Fe ($Fe_{\text{ион}}$). Надо отметить, что содержание $Fe_{\text{ГВ}}$ установленное при прямом методе определения в растворе ГВ было очень низким. Это связано с тем, что выделение ГВ с ДЭАЭ-целлюлозы происходит с применением раствора NaOH, при взаимодействии с которым железо выпадает в осадок в виде нерастворимого гидроксида $Fe(OH)_3$ и задерживается на колонке, что приводит к его значительным потерям. В связи с этим, для оценки содержания $Fe_{\text{ГВ}}$ корректно использовать данные полученные по разнице $Fe_{\text{общ}}$, $Fe_{\text{ион}}$ и $Fe_{\text{взв}}$.

Содержание общего фосфора в исследованных объектах варьировало в довольно широких пределах и было минимально в Петрозаводской губе Онежского озера и истоке из него р. Свирь (таблица 4.6). В притоках его концентрации были значительно выше, что является вполне закономерным, ведь основное поступление фосфора в озеро происходит с речным стоком [158]. Максимальное содержание $P_{\text{мин}}$ было отмечено в притоках южного побережья (реки Мегра, Андома, Черная). На долю общего растворенного фосфора приходилось в среднем 62 % от $P_{\text{общ}}$, а общего взвешенного – 38 % соответственно, при этом большая часть $P_{\text{раст}}$ и $P_{\text{взв}}$ находилась в органической форме. Установлено, что содержание автохтонно-связанного фосфора в исследованных водных объектах составляло в среднем 6 ± 4 мкг/л (15 % от $P_{\text{общ}}$) и было значительно ниже, чем $P_{\text{Fe-связ}}$, концентрация которого в среднем достигала 14 ± 10 мкг/л, а доля – 35 % от $P_{\text{общ}}$ (таблица 4.6). Что касается соотношения органических форм фосфора $P_{\text{Fe-связ}}$ с $P_{\text{авт-связ}}$ то в Петрозаводской губе оно составляло 1:1, в истоке из озера – р. Свири – 6:1 и в притоках – порядка 8:1-4:3. Равное соотношение форм в Петрозаводской губе связано с тем, что этот участок озера находится под влиянием как речных вод Шуи, так и озерных вод из центрального плеса Онежского озера. Соотношения $P_{\text{Fe-связ}}$ и $P_{\text{авт-связ}}$ в притоках было выше, чем в губе, что является вполне закономерным: основное поступление аллохтонное ОВ происходит с речным стоком, как результат, доля $P_{\text{Fe-связ}}$ в их воде выше.

Как видно из представленных результатов (таблица 4.6), баланс форм фосфора сходится не во всех случаях: в большинстве из них невязка составляет около 4 мкг/л. Вызвано это тем, что растворенные и взвешенные органические формы тесно связаны между собой и не всегда удается их точно разделить. Наибольшие отличия вызваны в реках Мегра и Черная, что по-видимому, связано с тем, что значительная часть органических форм фосфора находилась не только в растворенном, но и во взвешенном виде, что привело к расхождению их баланса. Тем не менее, относительная погрешность в большинстве случаев составляет менее 10 %, что с учетом погрешности измерений и количества проведенных измерений можно считать хорошим результатом. Наибольшая относительная погрешность выявлена в р. Свирь и вызвана не столь сильным расхождением полученных результатов, сколько из-за низких концентраций фосфора на уровне предела его обнаружения.

Содержание железа общего в исследованных объектах варьировало в широких пределах и в среднем составляло $0,801 \pm 0,791$ мг/л. Наименьшие его концентрации были отмечены в Ладожском озере и центральной части Онежского озера (таблица 4.6). Следует отметить, что в остальных случаях содержание $Fe_{\text{общ}}$ было значительно выше и превышало ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения [106] в несколько раз. Однако, высокие концентрации железа в воде не являются результатом антропогенного воздействия, а связаны с геохимической особенностью поверхностных вод гумидной зоны [86]. Что касается взвешенной и растворенной форм железа, несмотря на то, что на последнюю приходилось в среднем 70 % от $Fe_{\text{общ}}$, распределение этих форм по исследованным объектам было неравномерным. Если в открытых частях Ладожского и Онежского озер на $Fe_{\text{взв}}$ приходилось всего 2 % и 5 % соответственно, то в воде притоков его доля составляла в среднем 37 %.

Таблица 4.6 – Формы фосфора и железа в воде исследованных водных объектов

Водный объект	Сезон	P _{общ}	P _{мин}	Органический				P _{мин} + P _{взв} + P _{Fe-связ} + P _{авт-связ} (невязка % от P _{общ})	Fe _{общ}	Fe _{раств}	Fe _{взв}	Fe _{ГВ}	Fe _{ион}
				P _{раст}	P _{взв}	P _{Fe-связ}	P _{авт-связ}						
				мкг/л									
Петрозаводская губа	зима	20	5	15	0	7	7	19 (-5 %)	0,570	0,410	0,160	0,340	0,070
	весна	18	3	11	4	4	4	15 (-17 %)	0,330	0,243	0,087	0,182	0,061
Петрозаводская губа - пов	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,351	0,269	0,082	0,196	0,073
Петрозаводская губа - дно	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,735	0,550	0,185	0,422	0,128
оз. Онежское (центр)	весна	-	-	-	-	-	-	-	0,043	0,041	0,002	0,031	0,010
оз. Онежское (центр) - пов	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,067	0,059	0,008	0,029	0,012
оз. Онежское (центр) - дно	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,077	0,050	0,027	0,027	0,022
оз. Ладожское (о. Валаам)	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,051	0,050	0,001	0,030	0,020
оз. Ладожское (выход из шхер)	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,090	0,056	0,034	0,030	0,026
оз. Ладожское (зал. Хиденселькя)	осень	-	-	-	-	-	-	-	0,162	0,141	0,021	0,097	0,044
р. Шуя	зима	35	16	17	2	11	6	35 (0 %)	1,230	0,940	0,290	0,877	0,063
	весна	44	6	18	20	10	4	40 (-10 %)	1,160	0,635	0,525	0,556	0,079
	лето	-	-	-	-	-	-	-	0,660	0,550	0,110	0,450	0,100
р. Водла	зима	40	17	18	5	12	9	43 (+7,5 %)	1,520	0,950	0,570	0,814	0,136
	весна	41	7	14	20	8	4	39 (-5 %)	1,220	0,552	0,668	0,492	0,060
	лето	-	-	-	-	-	-	-	0,870	0,620	0,250	0,530	0,090
р. Суна	весна	43	5	20	18	9	3	35 (-19 %)	0,590	0,317	0,273	0,305	0,012
	лето	-	-	-	-	-	-	-	0,540	0,360	0,180	0,300	0,060
р. Мегра	зима	82	26	24	32	38	5	101 (+23 %)	2,040	1,030	1,010	0,930	0,100
р. Уница	зима	26	5	17	4	15	5	29 (+12 %)	2,860	2,500	0,360	2,260	0,240
р. Андома	зима	64	26	17	21	14	9	70 (+9 %)	1,380	0,780	0,600	0,660	0,120
р. Черная	зима	102	56	29	17	34	15	122 (+20 %)	2,800	2,240	0,560	2,170	0,070
р. Пяльма	весна	45	13	22	10	20	4	47 (+4 %)	1,410	0,694	0,716	0,598	0,096
р. Свирь	весна	11	3	3	5	6	1	15 (+36 %)	0,250	0,091	0,159	0,079	0,012

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Большая часть железа в исследованных объектах находилась в составе ГВ (таблица 4.6), в среднем концентрация $Fe_{ГВ}$ достигала $0,468 \pm 0,567$ мг/л, что составляло 53 %. Это связано с тем, что ГВ являются хорошими комплексообразователями, образуют прочные комплексы с металлами и способствуют их миграции в воде [78]. На это указывает и тесная связь, установленная между концентрацией $Fe_{ГВ}$ и содержанием ГВ (Тест Пирсона: $p = 1,89e-7 < 0,01$; $df = 24$; $R = 0,83$). Большая часть железа находилась в составе фульвовых кислот (в среднем 77 % $Fe_{ГВ}$), а гуминовых кислот было только в среднем 19 %, что логично, учитывая, что в воде содержание первых значительно выше, чем вторых, что подтверждается их соотношением равным 6:1 [47]. Однако необходимо отметить, что доля железа в составе гуминовых кислот несколько увеличивалась весной, что, по-видимому, связано с их более интенсивным поступлением с тальмими водами. Содержание ионных форм Fe составляло в среднем $0,072 \pm 0,052$ мг/л (17 % от $Fe_{общ}$), что было в 6,5 раз меньше, чем железа в составе ГВ. Кроме того, связи между $Fe_{ион}$ и содержанием автохтонного ОВ установлено не было (тест Пирсона: $p = 0,080 > 0,01$; $df = 24$; $R = 0,35$).

Для выявления закономерностей в содержании в воде фосфора, железа, ГВ и автохтонного ОВ были проведены статистические тесты. С использованием теста Пирсона между содержанием железосвязанного фосфора и концентрацией ГВ выявлена тесная прямая связь ($p = 4,54e-3 < 0,01$; $df = 16$; $R = 0,64$), также связь выявлена и между содержанием $P_{Fe-связ}$ и железа в составе ГВ ($p = 7,61e-3 < 0,01$; $df = 15$; $R = 0,62$), которая подтверждает, что фосфор связан с ГВ через комплексные соединения с железом. В тоже время между содержанием $P_{орг}$ и концентрацией автохтонного ОВ также установлена связь ($p = 2,41e-3 < 0,01$; $df = 15$; $R = 0,69$), хотя, как показано выше, связи между автохтонным ОВ и $Fe_{ион}$ установлено не было. Это указывает на то, что в отличие от ГВ, связывающих фосфор и железо в комплексы, в составе автохтонного ОВ присутствует только фосфор, не связанный с железом.

Таким образом, различные формы фосфора и железа оказывают значительное влияние в формировании химического состава воды гумидной зоны. Несмотря на превалирующее содержание в воде растворенных форм $Fe_{раст}$ и $P_{раст}$, существенный вклад вносят и их взвешенные формы, что особенно значимо в речных водах. Железо-связанный фосфор в составе ГВ вносит существенный вклад в общий пул этого элемента в воде (в среднем 35 % от $P_{общ}$), в автохтонном ОВ его меньше (в среднем 15 % от $P_{общ}$). Железо в составе ОВ находится преимущественно в комплексе с ГВ, в среднем на $Fe_{ГВ}$ приходится 53 % от $Fe_{общ}$. В данной работе взаимосвязь между содержанием в воде ГВ и фосфора ($P_{Fe-связ}$) и железа ($Fe_{ГВ}$) подтверждена статистически.

Глава 5. Автохтонное, аллохтонное и антропогенное органическое вещество в природных водах Карелии

Наблюдения на водных объектах Карелии проводятся еще с середины прошлого столетия и включают полный комплекс гидрохимических исследований, в том числе изучение ОВ и его компонентов. Однако, анализ данных по содержанию автохтонной и аллохтонной составляющей до недавнего времени велся по большей части по косвенным показателям его содержания (ПО, ХПК, ЦВ и их соотношениям). Это позволяло оценить только качественный состав ОВ, то есть определить какая составляющая (автохтонная или аллохтонная) превалирует в данном водоеме в конкретный промежуток времени. Разработанная П. А. Лозовиком с соавторами [82] эмпирическая формула на основе косвенных характеристик ОВ позволила установить доли автохтонного и аллохтонного ОВ ряда водных объектов Карелии, однако этот метод также является косвенным.

В данном исследовании с помощью разработанной методики разделения ОВ природных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие сорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе в объеме жидкости [89] удалось не только определить доли этих составляющих в составе ОВ, но и впервые установить содержание автохтонного (общего, растворенного и взвешенного) и аллохтонного ОВ (природного и антропогенного), а также выявить сезонные закономерности в содержании этих групп веществ.

5.1. Содержание общего, растворенного и взвешенного автохтонного органического вещества и его сезонная динамика

Оценка содержания общего автохтонного ОВ и его форм (растворенного и взвешенного) осуществлялась в течение четырех основных гидрологических сезонов 2012-2018 гг. на разнотипных объектах Карелии: малые озера, Онежское и Ладожское озера, а также реки. Подробнее все исследованные объекты описаны в главе 2. В пробах с помощью разработанной методики (глава 3.1) определялось содержание общего и растворенного автохтонного ОВ, а взвешенное автохтонное ОВ рассчитывалось по разнице первых двух.

Растворенное автохтонное органическое вещество

Среднегодовые величины растворенного автохтонного ОВ были близки в исследованных водных объектах и варьировали в пределах от 2,9 до 14,3 мгО/л. При этом средняя величина составляла $7,4 \pm 2,4$ мгО/л (таблица 5.1), что в пересчете на углерод ($C_{орг} = 0,375 \times \text{ХПК}$) соответствовало $2,9 \pm 0,9$ мгС/л. Этот показатель почти в 2 раза выше, чем содержание $C_{орг}$ в морских водах согласно Е. А. Романкевичу и А. А. Ветрову [143], ОВ которых полностью представлено автохтонным ОВ [81]. Содержание растворенного автохтонного ОВ изменялось

довольно незначительно за весь период наблюдений (таблица 5.2). Как правило, максимальные концентрации растворенного автохтонного ОВ отмечались в период открытой воды в эвтрофных и мезотрофных озерах (Крошнозеро, Верхнее, Валгомозеро, Яндомозеро и др.) и реках (Шуя, Суна и др.). Минимальные значения установлены для олиготрофных озер (Урозеро, Урос, Мунозеро, а также центральной части Онежского озера). Несмотря на незначительные колебания между водными объектами с различным уровнем трофии существенных различий по содержанию растворенного автохтонного ОВ между ними нет (рисунок 5.1), что подтверждается отсутствием статистически значимых различий (тест ANOVA; $p = 0,034 > 0,01$; $df = 180$; $F = 2,95$). Сезонная динамика также не выражена (таблица 5.2), что согласно тесту ANOVA было выявлено для зимнего ($p = 0,034 > 0,01$; $df = 38$; $F = 3,21$), весеннего ($p = 0,93 > 0,01$; $df = 53$; $F = 0,15$), летнего ($p = 0,024 > 0,01$; $df = 35$; $F = 3,57$) и осеннего ($p = 0,45 > 0,01$; $df = 42$; $F = 0,89$) периодов. Стоит отметить, что разброс пределов погрешности для ацидотрофных озер связан с небольшой их выборкой в текущем исследовании. Ранее на большом массиве данных было установлено, что в Карелии не более 10% водных объектов данного типа [86]. Выявленная малая изменчивость содержания растворенного автохтонного ОВ указывает на то, что этот показатель не зависит от гумусности, трофности и щелочности воды, обусловлен лишь тем, что все исследованные объекты находятся в одной климатической зоне и продукционно-деструкционные процессы здесь протекают на одном уровне [52].

Таблица 5.1 – Статистические характеристики распределения форм (общее, растворенное, взвешенное) и доли автохтонного ОВ и аллохтонного ОВ в исследованных водных объектах

Параметр	Автохтонное ОВ			Аллохтонное ОВ (алл ОВ)	$\rho_{\text{авт}}$	$\rho_{\text{алл}}$
	Общее (авт ОВ)	Растворенное (раств авт ОВ)	Взвешенное (взв авт ОВ)*			
	мгО/л				Доли	
Минимальное значение	2,9	2,9	0,0	1,8	0,08	0,19
Максимальное значение	24,7	14,3	16,7	71,3	0,81	0,92
Среднее значение	8,7	7,4	1,6	19,6	0,37	0,63
Стандартное отклонение	3,2	2,4	2,2	14,2	0,16	0,16
Первый квартиль	6,4	5,5	0,4	10,5	0,24	0,54
Третий квартиль	10,1	9,1	2,1	26,3	0,46	0,76
Медиана	8,2	7,3	0,8	13,9	0,36	0,65

Примечание: число проб (n) – 177; * – значения для периода открытой воды (n – 138)

Таблица 5.2 – Содержание автохтонного ОВ в исследованных водных объектах в 2012-2018 гг.

Объект	Зима			Весна			Лето			Осень		
	раств авт ОВ	Авт ОВ	$\rho_{авт}$									
	мгО/л			мгО/л			мгО/л			мгО/л		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2012												
Оз. Вегарусъярви	7,4	7,4	0,16	3,1	5,1	0,12	6,9	8,9	0,23	8,6	8,6	0,21
Оз. Салонъярви	7,7	7,7	0,15	4,0	6,9	0,21	4,0	10,1	0,24	6,7	6,7	0,11
Оз. Урос	5,1	5,1	0,46	5,2	5,8	0,46	7,2	7,8	0,78	4,8	6,0	0,43
Оз. Вендюрское	4,0	4,0	0,26	7,0	14,3	0,38	6,6	8,3	0,45	2,9	8,5	0,38
Оз. Урозеро	6,0	6,0	0,60	5,0	10,7	0,76	3,0	6,3	0,77	5,1	6,3	0,72
Оз. Крошнозеро	10,0	10,0	0,28	7,6	9,0	0,41	10,2	16,9	0,52	10,9	12,9	0,41
Оз. Святозеро	8,0	8,0	0,45	6,8	15,2	0,56	8,0	24,7	0,70	9,9	13,3	0,67
Оз. Валгомозеро	7,0	7,0	0,48	5,6	6,5	0,42	11,7	17,8	0,71	12,0	14,0	0,69
Оз. Яндомозеро	8,7	8,7	0,43	6,0	6,0	0,54	11,3	17,7	0,81	12,9	17,6	0,48
2013												
Петрозаводская губа	4,3	4,3	0,20	7,2	8,7	0,36	7,3	7,3	0,47	5,1	6,3	0,35
Кондопожская губа (К6)	5,9	5,9	0,29	9,1	9,5	0,40	8,0	8,7	0,48	5,9	6,3	0,36
Пухтинская губа	-	-	-	8,0	9,5	0,48	8,1	10,1	0,50	5,3	5,7	0,35
Оз. Онежское (центр)	6,3	6,3	0,37	7,4	8,2	0,51	7,1	7,5	0,45	3,6	4,0	0,25
р. Шуя (устье)	7,8	7,8	0,17	6,4	7,0	0,21	9,5	14,4	0,37	5,3	7,7	0,25
Оз. Шотозеро	8,2	8,2	0,13	6,8	9,3	0,24	9,1	10,6	0,30	9,0	9,5	0,28
Оз. Сямозеро	9,9	9,9	0,38	10,4	10,8	0,47	8,4	10,6	0,47	8,2	10,0	0,42
Оз. Каменное	7,2	7,2	0,33	-	-	-	7,5	7,9	0,44	-	-	-
Губа Камалахта	9,6	9,6	0,29	-	-	-	6,7	7,8	0,38	-	-	-
2014												
Оз. Ладожское (0-13 м)	-	-	-	11,3	11,7	0,51	10,9	11,7	0,53	10,9	11,8	0,46
Оз. Ладожское (13-90м)	-	-	-	10,9	13,2	0,53	8,9	8,9	0,42	8,4	8,5	0,30
оз. Онежское (0-12 м)	-	-	-	7,2	7,6	0,41	5,5	6,3	0,35	7,8	8,6	0,46
оз. Онежское (12-60 м)	-	-	-	7,6	8,0	0,37	5,7	6,2	0,32	8,9	9,9	0,52

Примечание: прочерк – отсутствие данных;

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2014												
оз. Верхнее	-	-	-	10,2	10,2	0,16	10,1	10,5	0,13	10,7	13,1	0,19
р. Нева. (Новосаратовка)	-	-	-	8,9	10,1	0,40	9,4	10,2	0,41	-	-	-
р. Нева (устье)	-	-	-	13,6	13,6	0,51	11,8	14,2	0,50	-	-	-
р. Нева (исток)	-	-	-	-	-	-	9,8	10,2	0,41	-	-	-
2015												
Петрозаводская губа	7,8	7,8	0,34	10,0	10,4	0,37	7,0	7,0	0,40	9,7	10,5	0,45
Ивановские острова	7,6	7,6	0,34	7,0	7,6	0,45	7,4	7,4	0,43	9,6	10,2	0,50
Ладожское (о. Валаам)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	10,1	0,45
Ладожское (Сортавала)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,6	8,2	0,41
2016												
Петрозаводская губа	9,2	9,2	0,24	5,6	9,2	0,31	-	-	-	5,0	6,3	0,20
Онежское (центр)	-	-	-	6,2	6,4	0,40	-	-	-	5,4	5,8	0,35
Большое Онего В1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2	7,9	0,53
Большое Онего В2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	8,4	0,45
Кондопожская губа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,3	5,6	0,44
Уницкая губа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,3	7,1	0,61
Ладожское (Сортавала)	-	-	-	9,1	9,2	0,44	-	-	-	9,8	10,2	0,46
Ладожское (о. Валаам)	-	-	-	9,5	9,6	0,45	-	-	-	7,2	8,1	0,46
зал. Хиденселькя	-	-	-	7,5	9,6	0,38	-	-	-	9,3	9,7	0,32
Р. Шуя	12,8	12,8	0,25	7,6	14,4	0,25	8,5	8,5	0,24	-	-	-
Р. Суна	-	-	-	11,6	14,0	0,26	10,8	11,6	0,32	-	-	-
Р. Водла	9,2	9,2	0,18	8,4	14,0	0,26	12,7	13,1	0,31	-	-	-
Р. Уница	14,3	14,3	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Черная	8,7	8,7	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Андома	7,8	7,8	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Мегра	8,5	8,5	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Пяльма	-	-	-	11,2	14,8	0,24	-	-	-	-	-	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных;

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2017												
р. Шуя	6,9	6,9	0,14	4,4	5,6	0,12	-	-	-	-	-	-
Петрозаводская губа (пов)	5,7	5,7	0,19	6,1	7,3	0,22	5,7	6,6	0,30	5,5	6,0	0,24
Петрозаводская губа (дно)	5,3	5,3	0,20	5,6	6,7	0,21	4,5	4,8	0,25	4,7	5,1	0,23
Онежское (центр – пов)	5,3	5,3	0,27	3,6	5,1	0,32	4,8	6,4	0,34	6,2	6,2	0,34
Онежское (центр – дно)	5,6	5,6	0,30	3,6	5,1	0,32	4,8	5,0	0,30	5,7	5,8	0,33
оз. Тилкус	-	-	-	13,0	13,3	0,25	-	-	-	5,5	6,0	0,24
оз. Урос	-	-	-	8,8	8,8	0,60	-	-	-	6,9	7,9	0,65
оз. Риндозеро	-	-	-	9,6	10,0	0,33	-	-	-	4,3	7,3	0,22
оз. Пюхярви	6,4	6,4	0,46	8,9	9,7	0,80	-	-	-	-	-	-
оз. Ройк-Наволоцкое	-	-	-	-	-	-	7,5	13,6	0,28	-	-	-
2018												
Р. Шуя (устье)	8,7	8,7	0,18	4,5	7,5	0,18	7,6	7,8	0,22	4,8	7,8	0,20
Р. Неглинка (верховье)	6,2	6,2	0,08	4,5	4,5	0,10	8,4	8,6	0,14	-	-	-
Р. Неглинка (устье)	9,7	9,7	0,35	5,0	8,1	0,16	8,8	9,2	0,38	12,4	13,1	0,22
оз. Тилкус	-	-	-	5,4	8,3	0,17	-	-	-	-	-	-
оз. Урос	-	-	-	4,5	5,0	0,55	-	-	-	6,4	7,0	0,43
оз. Риндозеро	-	-	-	4,1	4,9	0,14	-	-	-	8,0	8,4	0,28
оз. Урозеро	2,9	2,9	0,47	4,5	4,5	0,61	-	-	-	3,6	3,6	0,60
оз. Мунозеро	4,1	4,1	0,41	7,1	7,5	0,56	-	-	-	6,3	8,7	0,70
оз. Линдозеро	-	-	-	4,0	6,2	0,20	-	-	-	-	-	-
оз. Верхнее Кумчезеро	-	-	-	-	-	-	6,0	7,0	0,23	-	-	-
Средние значения и пределы колебаний растворенного автохтонного ОВ	$\frac{7,5 \pm 2,3}{2,9 - 14,3}$			$\frac{7,2 \pm 2,6}{3,1 - 13,6}$			$\frac{7,9 \pm 2,3}{3,0 - 12,7}$			$\frac{7,2 \pm 2,5}{2,9 - 12,9}$		
Средние значения и пределы колебаний автохтонного ОВ	$\frac{7,5 \pm 2,3}{2,9 - 14,3}$			$\frac{9,0 \pm 3,0}{4,5 - 15,2}$			$\frac{10,0 \pm 4,1}{4,8 - 24,7}$			$\frac{8,5 \pm 2,9}{3,6 - 17,6}$		

Примечание: прочерк – отсутствие данных

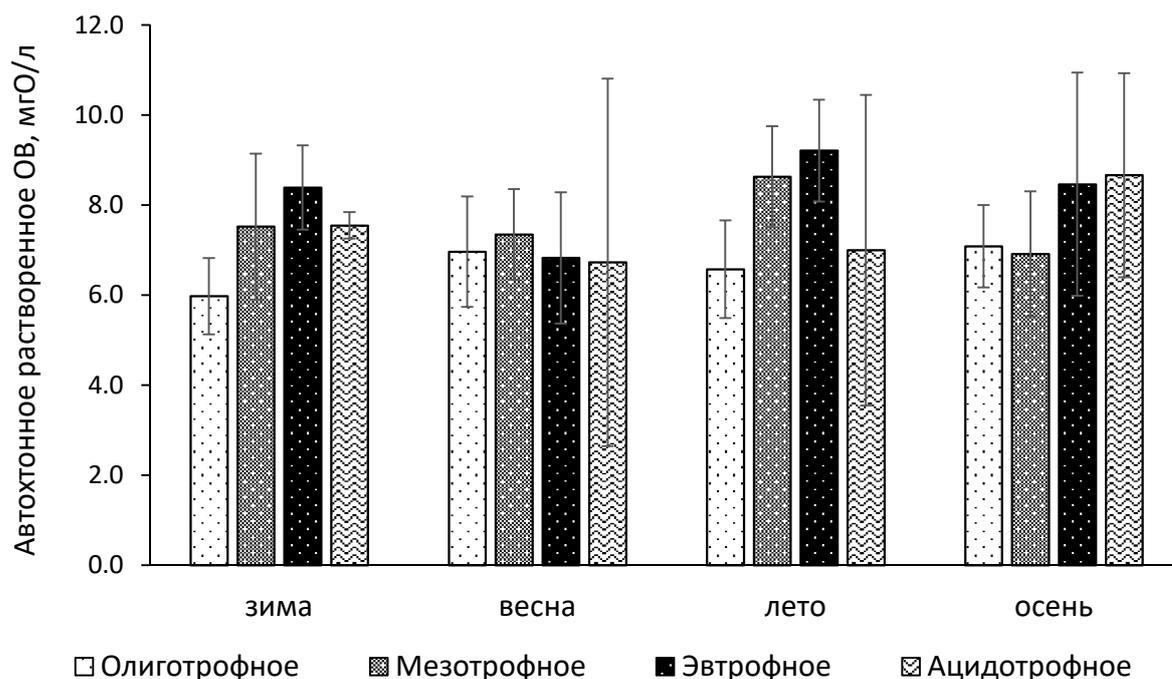


Рисунок 5.1 – Сезонная динамика содержания растворенного автохтонного ОВ (по ХПК) в водных объектах с различным уровнем трофии (пределы погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Взвешенное автохтонное органическое вещество

Содержание взвешенного автохтонного ОВ, в отличие от растворенного, варьировало в довольно широких пределах от полного отсутствия до 16,7 и в среднем составляло $1,6 \pm 2,2$ мгО/л (таблица 5.1). Необходимо отметить, что в большинстве исследованных водных объектов его концентрации были крайне малы (ниже или на уровне погрешности методики определения). Только в эвтрофных и некоторых мезотрофных водоемах и водотоках были установлены количественно определяемые концентрации взвешенного автохтонного ОВ. Закономерно, его максимальные концентрации были отмечены в эвтрофных (Святозеро, Крошнозеро) и мезотрофных озерах (Яндомозеро, Сямозеро), а также эвтрофных реках (Шуя, Водла, Пяльма, Неглинка).

Сезонное распределение взвешенного автохтонного ОВ было тесно связано с сезонной динамикой взвешенных веществ и Chl «а», содержание которых в период открытой воды в исследованных водных объектах варьировало в пределах от 0,8 до 16,4 мкг/л и от 0,4 до 9,3 мг/л соответственно. Стоит отметить, что зимой, когда продуцирование ОВ практически не происходит, их среднее содержание было значительно ниже: взвешенные вещества – 0,9 мг/л, Chl «а» – 0,16 мкг/л (рисунок 5.2). Это также подтверждает, что взвешенное ОВ зимой имеет аллохтонное происхождение, а в период открытой воды – автохтонное. Вместе с тем весной в период снеготаяния происходит активный вынос

взвешенного аллохтонного ОВ, поэтому величины содержания взвешенного ОВ весной и летом сравнимы. Наличие статистически значимой связи между содержанием взвешенного вещества и Chl «а» подтверждается с помощью теста Пирсона ($p = 1,85e-4 < 0,01$; $df = 40$; $R = 0,55$). Статистически значимая связь также была установлена между содержанием Chl «а» и взвешенного автохтонного ОВ (тест Пирсона; $p = 9,82e-5 < 0,01$; $df = 33$; $R = 0,61$), в то время как связи между содержанием Chl «а» и аллохтонного ОВ не наблюдалось (тест Пирсона; $p = 0,366 > 0,01$; $df = 41$; $R = -0,14$). Это свидетельствует, что взвешенное вещество в воде исследованных объектов в значительной степени представлено клетками фитопланктона, являющимися автохтонным ОВ. Таким образом, в период открытой воды по мере интенсификации внутриводоемных вегетационных процессов содержание взвешенного автохтонного ОВ увеличивалось, достигая максимума в различные сезоны в зависимости от индивидуальных особенностей исследуемых водоемов (рисунок 5.3).

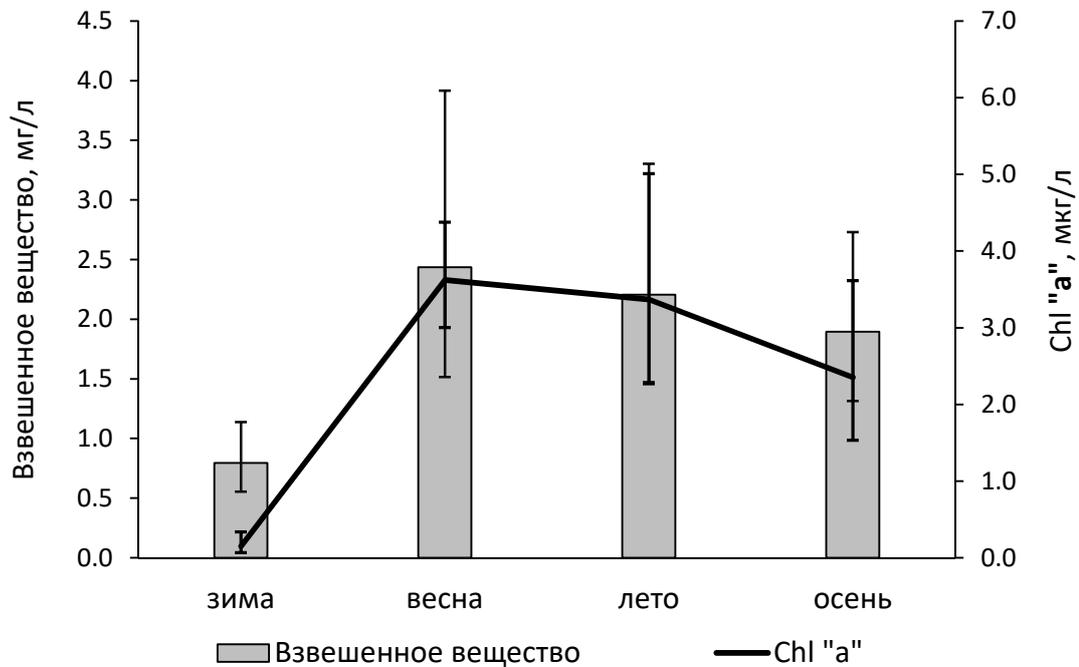


Рисунок 5.2 – Среднесезонное содержание взвешенных веществ и Chl «а» в исследованных объектах 2012-2013 гг. (предел погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$: тонкая линия – для взвешенного вещества, толстая – для Chl «а»)

В результате исследований было установлено, что на содержание взвешенного автохтонного ОВ существенно влияет уровень трофии водного объекта [81]. Для водных объектов с разным уровнем трофии была выявлена статистически значимая разница по содержанию автохтонного взвешенного ОВ (тест ANOVA; $p = 1,04e-5 < 0,01$; $df = 123$; $F = 9,54$). В олиготрофных водных объектах содержание взвешенного автохтонного ОВ слабо изменялось в течение вегетационного периода и в среднем составляло 0,8 мгО/л (рисунок

5.3), что было в 2 раза ниже чем в мезотрофных. Что касается ацидотрофных озер, то более высокое содержание взвешенного автохтонного ОВ было отмечено летом (рисунок 5.3). Ярче всего влияние уровня трофии на содержание взвешенного автохтонного ОВ проявлялось в вегетационный период в эвтрофных водоемах и водотоках (рисунок 5.3), однако в озерах и реках оно значительно отличалось. В водоемах его концентрация в среднем составляла весной – 2,5 мгО/л, летом – 8,8, а осенью – 4,2, а в реках – весной – 2,7, летом – 0,5, а осенью – 1,7 мгО/л. Такие различия вызваны разными продукционными условиями в озерах и озерно-речных бассейнах, по сравнению с малыми водотоками. Поэтому в летний период, по сравнению с остальными сезонами, для эвтрофных водоемов отмечена наиболее сильная вариабельность содержания взвешенного автохтонного ОВ. Меньшее среднее значение этого показателя летом по сравнению с другими сезонами обусловлено бóльшим количеством в выборке малых рек, чем озер. На фоне остальных водных объектов резко выделялось эвтрофное оз. Святозеро, в котором в летний период 2012 г. происходило «цветение» воды при этом концентрация взвешенного автохтонного ОВ достигала 16,7 мгО/л, что составило 68 % от общего содержания автохтонного ОВ [52]. Таким образом, можно заключить, что взвешенное автохтонное ОВ вносит существенный вклад в общий пул автохтонного ОВ только в эвтрофных, а также в некоторых случаях мезотрофных и ацидотрофных водных объектах (рисунок 5.3).

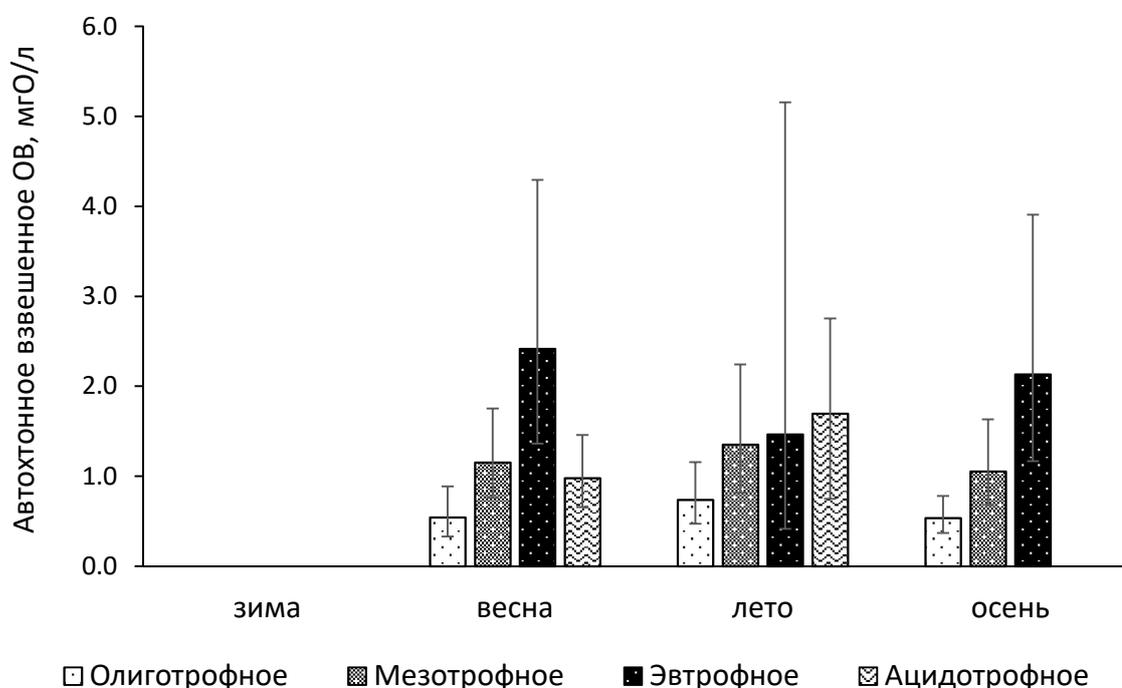


Рисунок 5.3 – Сезонная динамика содержания взвешенного автохтонного ОВ (по ХПК) в водных объектах с различным уровнем трофии (пределы погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Общее автохтонное органическое вещество

Содержание общего автохтонного ОВ (растворенного и взвешенного) изменялось в исследуемых объектах в пределах от 2,9 до 24,7 и в среднем составляло $8,7 \pm 3,2$ мгО/л (таблица 5.1). Анализируя сезонную динамику содержания общего автохтонного ОВ следует отметить, что в зимний период его содержание было самым низким – в среднем 7,5 мгО/л, что связано с практически полным отсутствием продуцирования ОВ [81]. В период открытой воды концентрация автохтонного ОВ увеличивалась и составляла в среднем весной, летом и осенью 9,0, 10,0, 8,5 мгО/л соответственно (таблица 5.2), что было обусловлено активной вегетацией фитопланктона. Именно в период открытой воды в различных водоемах гумидной зоны возрастает содержание основных компонентов автохтонного ОВ: углеводов, липидов и белков. При этом наибольший вклад в его содержание вносят углеводы, которые составляют 33-43 % от автохтонного ОВ, а липидов и белков содержится значительно меньше – по 2 % соответственно [45]. В целом выявлена статистически значимая разница по содержанию общего автохтонного ОВ в водоемах с различным уровнем трофии (тест ANOVA; $p = 7,24e-6 < 0,01$; $df = 180$; $F = 9,52$).

В период открытой воды наименьшие концентрации общего автохтонного ОВ установлены для олиготрофных озер Урозера, Урос и центральной части Онежского озера, а наибольшие – для эвтрофных Святозеро, Крошнозеро, Верхнее и Тилкус, а также мезотрофных – Яндомозера Валгомозера и Сямозера (таблица 5.2), что связано с активными продукционными процессами в этих водоемах. Однако, необходимо отметить, что максимум концентраций общего автохтонного ОВ в разных объектах наблюдался в различные сезоны года: весной (как в оз. Тилкус и Сямозера), летом (в большинстве объектов) или осенью (как в озерах Яндомозера, Ладожское и Верхнее), что, по-видимому, связано с особенностями вегетации фитопланктона в отдельно взятых водоемах [81].

В крупном олиготрофном Онежском озере содержание общего автохтонного ОВ во все гидрологические сезоны варьировало незначительно (таблица 5.2). При этом из всех районов выделялся центральный плес озера, в котором его концентрация составляла 4,0-9,9 (в среднем 6,5 мгО/л). В тоже время в губах содержание общего автохтонного ОВ в течение года было немного выше, чем в центре, и изменялось в пределах 4,3-10,5 (в среднем 7,3 мгО/л) соответственно, что, по-видимому, связано с их меньшей глубиной и более активным протеканием продукционных процессов в них.

В эпилимнионе Ладожского озера содержание общего автохтонного ОВ оставалось практически неизменным на протяжении наблюдений и составляло 11,2-11,7 мгО/л в течение периода открытой воды, а в гипolimнионе его содержание изменялось в более широких пределах (таблица 5.2). Сезонное распределение общего автохтонного ОВ в слоях

водной толщии Ладожского озера было следующим: в весенний и осенний периоды максимальные концентрации были отмечены в придонном слое озера, а в летний – в поверхностном. В шхерном районе озера содержание общего автохтонного ОВ было несколько ниже, чем в открытой части и изменялось в пределах от 8,2 до 10,2 мгО/л. А его содержание в истоке из Ладожского озера, в р. Неве, летом 2014 г. составило 10,2 мгО/л и увеличилось к устью реки до 14,2 мгО/л.

Сезонный ход общего содержания автохтонного ОВ различался в водоемах с различным уровнем трофии, что, прежде всего, связано с сезонным перераспределением содержания общего фосфора – основного лимитирующего биогенного элемента в природных водах гумидной зоны. Общеизвестно, что обеспеченность водоема биогенными элементами влияет на продукционно-деструкционные процессы, происходящие в нем, которые в свою очередь являются источником образования автохтонного ОВ. Вместе с тем содержание Chl «а» в природных водных объектах отражает интенсивность протекания в них продукционных процессов. С применением теста Пирсона показано, что между содержанием общего автохтонного ОВ и $P_{\text{общ}}$ в исследованных объектах существует тесная связь ($p = 1,35e-11 < 0,01$; $R = 0,48$; $df = 179$), также была установлена связь между содержанием общего автохтонного ОВ и Chl «а» ($p = 1,85e-4 < 0,01$; $R = 0,54$; $df = 41$). Вместе с тем с применением теста Пирсона не было установлено значимой связи между содержанием автохтонного ОВ и гумусностью ($p = 0,084 > 0,01$; $R = 0,15$; $df = 125$). Это является вполне закономерным, поскольку гумусность отражает содержание только аллохтонного ОВ [82]. Таким образом, статистический анализ показал, что содержание автохтонного ОВ, получаемое по методике, согласуется с общепринятыми представлениями о протекании продукционно-деструкционных процессов в водоемах и при этом не связано с поступлением ОВ с водосборной территории.

Для установления сезонной динамики общего автохтонного ОВ (рисунок 5.4А), общего фосфора (рисунок 5.4Б) и Chl «а» (рисунок 5.4В) были построены графики их распределения в водоемах Карелии с различным уровнем трофии. Из рисунка 5.4А видно, что в олиготрофных водоемах наблюдалось незначительное изменение содержания общего автохтонного ОВ в течение года. Концентрация общего фосфора в этих озерах в течение различных сезонов года также изменялось незначительно и составляла около 7-8 мкг/л. В мезотрофных и ацидотрофных водных объектах происходило увеличение содержания общего автохтонного ОВ от зимы к лету и постепенное его снижением к осени. Аналогичная закономерность наблюдалась и в распределении $P_{\text{общ}}$ и Chl «а», летние максимумы которых составили в мезотрофных 20 и 4,8 мкг/л, а ацидотрофных – 39 и 4,4 мкг/л соответственно (рисунок 5.4Б-В). В летний период эвтрофные водные объекты ярко

выделялись на фоне других резким увеличением содержания общего автохтонного ОВ до 12,0 мгО/л, что было связано с высокой концентрацией $P_{\text{общ}}$ и Chl «а» в этих водоемах – 82 и 10,5 мкг/л соответственно – в результате активной вегетации фитопланктона. В эвтрофном оз. Святозеро летом 2012 г. наблюдалось цветение воды, чему способствовало аномально высокое содержание общего фосфора в этом озере (выше 220 мкг/л) [81]. В результате концентрация общего автохтонного ОВ в этом водоеме составила 26,1 мгО/л, что составило 70 % от общего ОВ. Стоит отметить, что несмотря на выявленные сезонные отличия статистически значимая разница в содержании общего автохтонного ОВ между водными объектами с разным уровнем трофии была установлена только в летний период (тест ANOVA; $p = 4,93 \times 10^{-3} < 0,01$; $df = 36$; $F = 5,01$), что, по-видимому, связано с различным вкладом взвешенной формы в общий пул автохтонного ОВ. Согласно тесту ANOVA такой разницы не наблюдалось зимой ($p = 0,021 > 0,01$; $df = 38$; $F = 3,66$), весной ($p = 0,21 > 0,01$; $df = 53$; $F = 1,55$) и осенью ($p = 0,13 > 0,01$; $df = 41$; $F = 1,98$).

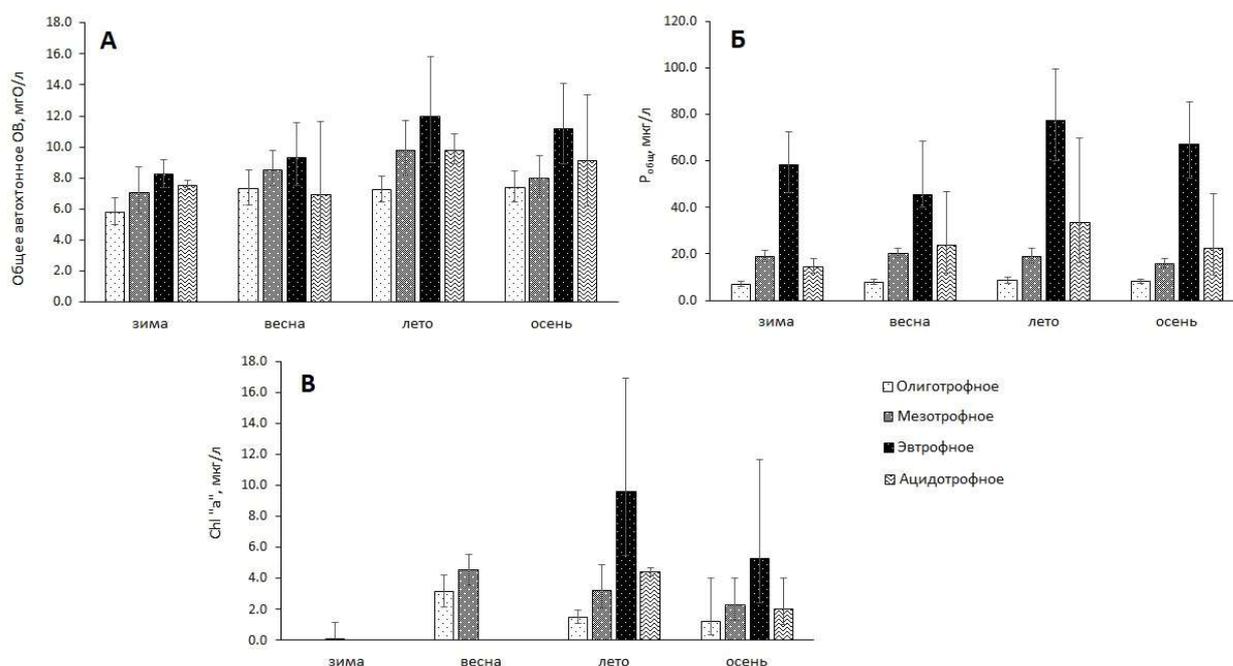


Рисунок 5.4 – Сезонное распределение общего автохтонного ОВ (А), общего фосфора (Б) и Chl «а» (В) в водных объектах Карелии с различным уровнем трофии (пределы погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Таким образом, содержание автохтонного ОВ связано в первую очередь с продукционной способностью конкретного водоема, что подтверждено статистически значимыми связями его содержания с концентрацией Chl «а», общего фосфора и взвешенных веществ. При этом содержание растворенного автохтонного ОВ во всех водных объектах остается низким и слабо изменяется в течение всего периода наблюдений.

В отношении автохтонного ОВ изученные водные объекты отличаются в первую очередь содержанием его взвешенной формы, доля которой увеличивается с увеличением содержания общего фосфора от олиготрофных к эвтрофных водоемам, что становится особенно ярко заметно при цветении воды.

5.2. Содержание аллохтонного органического вещества и его сезонная динамика

Наряду с оценкой содержания автохтонного ОВ проводился анализ данных по содержанию и распределению аллохтонного ОВ в исследованных водных объектах гумидной зоны. Как было установлено ранее [82] на распределение автохтонного и аллохтонного ОВ существенно влияют такие гидрологические показатели, как удельный водосбор и период водообмена. Так, минимальная доля аллохтонного ОВ установлена для оз. Урозера, которое обладает самым большим периодом водообмена и самым малым удельным водосбором (таблица 2.1). Также малым удельным водосбором обладают озера Мунозеро и Урос. Наоборот, озера с минимальным периодом водообмена и большим водосбором (Линдозеро, Ройк-Наволоцкое, Шотозеро, Салонъярви и Вегарусъярви) характеризуются большими долями аллохтонного ОВ. Несмотря на то, что по удельному водосбору и периоду водообмена оз. Крошнозеро близко к высокогумусным водоемам, в нем велика доля автохтонного ОВ, что связано с тем, что данное озеро является эвтрофным и в нем интенсивно протекают продукционные процессы.

Содержание аллохтонного ОВ в исследованных водоемах изменялось в широких пределах от 1,8 до 71,3 мгО/л и в среднем составляло $19,6 \pm 14,2$ (таблица 5.1). Статистически значимая разница по содержанию аллохтонного ОВ была установлена для водных объектов с различной гумусностью (тест ANOVA; $p = 3,53e-41 < 0,01$; $df = 180$; $F = 113,0$). Минимальные концентрации были установлены в олигогумусных водных объектах – в среднем 8,7 мгО/л, несколько выше были значения в мезогумусных – 16,1, еще выше в мезополигумусных – 33,3, а максимальные в полигумусных – в среднем 55,8 мгО/л (таблица 5.3). Так, концентрация аллохтонного ОВ в высокогумусных озерах Верхнее и Шотозеро варьировала в пределах 51,3-69,0 и 24,1-55,1 мгО/л соответственно, а в олигогумусных озерах Урос и Урозера 2,2-9,2 и 1,8-4,0 мгО/л в течение периода наблюдений.

Содержание аллохтонного ОВ в Ладожском и Онежском озерах составляло в среднем $13,1 \pm 2,7$ мгО/л и $14,0 \pm 5,5$ мгО/л соответственно, при этом, в отличие от автохтонного, оно значительно изменялось по их различным районам. В оз. Ладожском более высокая концентрация была выявлена в зал. Хиденселькя, а близ о. Валаам она была меньше (таблица 5.3). В Онежском озере содержание аллохтонного ОВ варьировало в большей степени, чем в Ладожском: в открытой части водоема его концентрация мало изменялась в течение всего периода наблюдений и в среднем составляла 11,5 мгО/л, а в

губах она была гораздо выше (таблица 5.3). Так, в Петрозаводской губе содержание аллохтонного ОВ изменялось в пределах от 8,1 до 28,6 и в среднем составляло 17,6 мгО/л.

Статистический тест Пирсона показал очень тесную связь (рисунок 5.5) между содержанием аллохтонного ОВ и значением гумусности воды ($p = 5,20e-106 < 0,01$; $R = 0,97$; $df = 177$), что отражает сродство этих двух показателей. Ранее на большом массиве данных было установлено, что в Карелии на высокогумусные (поли- и мезополигумусные) водные объекты приходится 39,2 %, среднегумусные – 40,4 %, а низкогумусные (олиго- и ультраолигогумусные) – только 20,4 % [86]. Эти данные отражают одну из характерных особенностей этого региона – высокую заболоченность территорий, которая составляет 37 % всей Карелии [60]. С применением теста Пирсона показано, что в отличие от содержания автохтонного ОВ связь между содержанием аллохтонного ОВ и Chl «а» отсутствует ($p = 0,37 > 0,01$; $R = -0,14$; $df = 41$), что является вполне закономерным, поскольку данный показатель связан с новообразованием автохтонного ОВ. В тоже время была выявлена статистически значимая связь между содержанием аллохтонного ОВ и $P_{\text{общ}}$ ($p = 1,07e-22 < 0,01$; $R = 0,65$; $df = 179$). Это связано с тем, что фосфор находится в составе ГВ в виде железо-связанного фосфора (глава 4.2.2). Это говорит о том, что аллохтонное ОВ является природным источником фосфора, т.е. привносит его в водоем, в то время как связь содержания автохтонного ОВ с фосфором имеет обратную причинно-следственную связь: фосфор, уже находящийся в водоеме, приводит к продуцированию автохтонного ОВ.

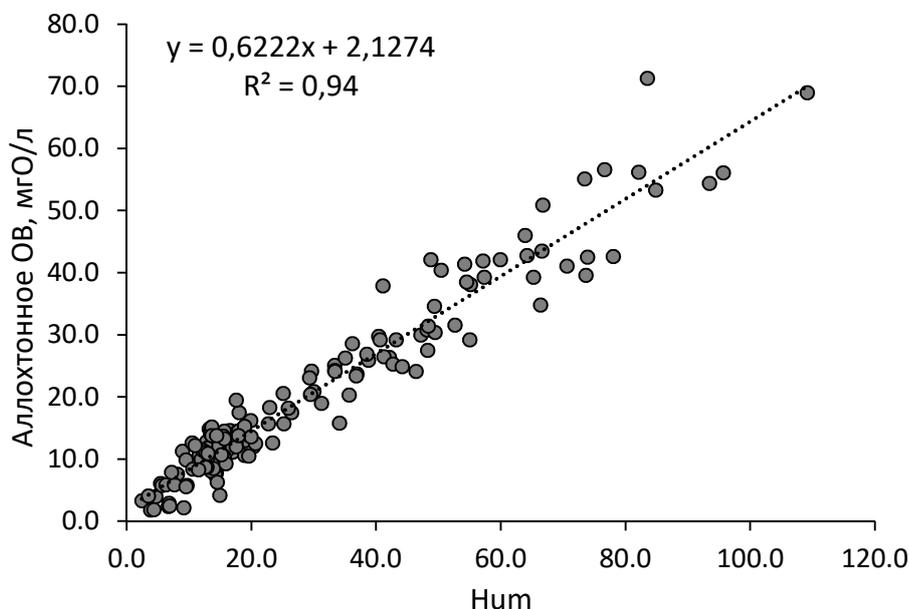


Рисунок 5.5 – Связь содержания аллохтонного ОВ с гумусностью воды исследованных разнотипных водных объектов Карелии

Таблица 5.3 – Содержание аллохтонного ОВ в исследованных водных объектах в 2012-2018 гг.

Объект	Зима			Весна			Лето			Осень		
	ХПК _{исх}	Алл ОВ	ρ _{алл}	ХПК _{исх}	Алл ОВ	ρ _{алл}	ХПК _{исх}	Алл ОВ	ρ _{алл}	ХПК _{исх}	Алл ОВ	ρ _{алл}
	мгО/л			мгО/л			мгО/л			мгО/л		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2012												
Оз. Вегарусъярви	45,3	37,9	0,84	34,2	30,0	0,88	38,7	29,8	0,77	40,2	31,6	0,79
Оз. Салонъярви	51,2	43,5	0,85	37,0	29,2	0,79	41,5	31,4	0,76	62,9	56,2	0,89
Оз. Урос	11,2	6,1	0,54	11,0	5,9	0,54	10,0	2,2	0,22	13,9	7,9	0,57
Оз. Вендюрское	15,3	11,3	0,74	18,1	11,2	0,62	18,3	10,0	0,55	22,3	13,8	0,62
Оз. Урозеро	10,0	4,0	0,40	7,6	1,8	0,24	8,2	1,9	0,23	8,8	2,5	0,28
Оз. Крошнозеро	35,1	25,1	0,72	35,2	20,9	0,59	32,7	15,8	0,48	31,1	18,2	0,59
Оз. Святозеро	17,9	9,9	0,55	19,1	8,4	0,44	35,3	10,6	0,30	19,9	5,6	0,28
Оз. Валгомозеро	14,6	7,6	0,52	21,6	12,6	0,58	25,2	7,4	0,29	20,3	6,3	0,31
Оз. Яндомозеро	20,4	11,7	0,57	28,0	12,8	0,46	21,9	4,2	0,19	36,6	19,0	0,52
2013												
Петрозаводская губа	21,3	17,5	0,80	24,4	15,7	0,64	15,4	8,1	0,53	17,8	11,5	0,65
Кондопожская губа (К6)	20,6	14,7	0,71	24,0	14,5	0,60	18,3	9,6	0,52	17,4	11,1	0,64
Пухтинская губа	-	-	-	19,8	10,3	0,52	20,1	10,0	0,50	16,2	10,5	0,65
Оз. Онежское (центр)	17,0	10,7	0,63	16,0	7,8	0,49	16,8	9,3	0,55	16,2	12,2	0,75
р. Шуя (устье)	45,9	38,1	0,83	33,4	26,4	0,79	38,5	24,1	0,63	30,8	23,1	0,75
Оз. Шотозеро	63,3	55,1	0,87	40,1	30,8	0,77	35,5	24,9	0,70	33,6	24,1	0,72
Оз. Сямозеро	24,8	16,2	0,62	22,8	12,0	0,53	22,6	12,0	0,53	23,6	13,6	0,58
Оз. Каменное	22,1	14,9	0,67	-	-	-	18,1	10,2	0,56	-	-	-
Губа Камалахта	33,1	23,7	0,71	-	-	-	20,4	12,6	0,62	-	-	-
2014												
Оз. Ладожское (0-13 м)	-	-	-	23,0	11,3	0,49	22,2	10,5	0,47	25,6	13,8	0,54
Оз. Ладожское (13-90м)	-	-	-	24,9	11,7	0,47	21,4	12,5	0,58	28,0	19,5	0,70
оз. Онежское (0-12 м)	-	-	-	18,7	11,1	0,59	18,0	11,7	0,65	18,7	10,1	0,54
оз. Онежское (12-60 м)	-	-	-	21,7	13,7	0,63	19,2	13,0	0,68	19,2	9,3	0,48

Примечание: прочерк – отсутствие данных;

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2014												
оз. Верхнее	-	-	-	63,5	53,3	0,84	79,5	69,0	0,87	69,2	56,1	0,81
р. Нева. (Новосаратовка)	-	-	-	25,0	14,9	0,60	24,7	14,5	0,59	-	-	-
р. Нева (устье)	-	-	-	26,6	13,0	0,49	28,2	14,0	0,50	-	-	-
р. Нева (исток)	-	-	-	-	-	-	24,7	14,5	0,59	-	-	-
2015												
Петрозаводская губа	22,7	14,6	0,66	28,1	17,5	0,63	17,4	9,4	0,60	23,4	12,1	0,55
Ивановские острова	22,3	14,5	0,66	17,0	8,9	0,55	17,3	8,5	0,57	20,6	8,7	0,50
Ладожское (о. Валаам)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22,3	10,7	0,55
Ладожское (Сортавала)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,9	13,3	0,59
2016												
Петрозаводская губа	37,8	28,6	0,76	29,6	20,4	0,69	-	-	-	32,5	26,3	0,81
Онежское (центр)	-	-	-	16,2	9,8	0,60	-	-	-	16,7	10,9	0,65
Большое Онего В1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,4	8,7	0,52
Большое Онего В2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,8	8,3	0,50
Кондопожская губа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,8	13,8	0,71
Уницкая губа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,9	11,7	0,62
Ладожское (Сортавала)	-	-	-	20,8	11,6	0,56	-	-	-	22,3	12,1	0,54
Ладожское (о. Валаам)	-	-	-	21,2	11,6	0,55	-	-	-	21,3	17,5	0,68
зал. Хиденселькя	-	-	-	25,3	15,7	0,62	-	-	-	25,6	11,6	0,54
Р. Шуя	51,3	38,5	0,75	57,2	42,8	0,75	35,4	26,9	0,76	-	-	-
Р. Суна	-	-	-	54,4	40,4	0,74	35,8	24,2	0,68	-	-	-
Р. Водла	51,3	42,1	0,82	54,0	41,4	0,77	42,3	29,2	0,69	-	-	-
Р. Уница	70,9	56,6	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Черная	59,6	50,9	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Андома	37,0	29,2	0,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Р. Мегра	50,4	41,9	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных;

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2016												
Р. Пяльма	-	-	-	60,8	46,0	0,76	-	-	-	-	-	-
Р. Свирь	-	-	-	24,8	12,6	0,51	-	-	-	-	-	-
2017												
р. Шуя	49,0	42,1	0,86	44,9	39,3	0,88	-	-	-	-	-	-
Петрозаводская губа (пов)	30,0	24,3	0,81	33,8	26,5	0,78	21,9	15,3	0,70	25,0	19,0	0,76
Петрозаводская губа (дно)	25,9	20,6	0,80	32,6	25,9	0,79	18,9	14,1	0,75	22,0	16,9	0,77
Онежское (СЗ) пов	19,8	14,5	0,73	16,1	11,0	0,68	18,7	12,3	0,66	18,5	12,3	0,66
Онежское (СЗ) дно	18,6	13,0	0,70	15,7	10,6	0,68	16,8	11,8	0,70	17,7	11,9	0,67
оз. Урос	-	-	-	14,6	5,8	0,40	-	-	-	12,1	4,2	0,35
оз. Риндозеро	-	-	-	30,3	20,3	0,67	-	-	-	32,8	25,5	0,78
оз. Пюхяярви	14,0	7,6	0,54	12,1	2,4	0,20	-	-	-	-	-	-
оз. Тилкус	-	-	-	52,9	39,6	0,75	-	-	-	-	-	-
оз. Ройк-Наволоцкое	-	-	-	-	-	-	48,2	34,6	0,72	-	-	-
2018												
Р. Шуя (устье)	47,9	39,3	0,82	42,4	34,8	0,82	35,2	27,5	0,78	38,9	31,1	0,80
Р. Неглинка (верховье)	77,5	71,3	0,92	47,3	42,6	0,90	63,2	54,4	0,86	-	-	-
Р. Неглинка (устье)	28,1	18,3	0,65	50,6	42,5	0,84	24,4	15,2	0,62	60,4	47,1	0,78
оз. Тилкус	-	-	-	49,5	41,1	0,83	-	-	-	-	-	-
оз. Урос	-	-	-	9,1	4,1	0,45	-	-	-	16,2	9,2	0,57
оз. Риндозеро	-	-	-	35,4	30,4	0,86	-	-	-	30,1	21,7	0,72
оз. Урозеро	6,2	3,3	0,53	7,4	2,9	0,39	-	-	-	6,0	2,4	0,40
оз. Мунозеро	9,9	5,8	0,59	13,4	5,9	0,44	-	-	-	12,4	3,7	0,30
оз. Линдозеро	-	-	-	31,6	25,3	0,80	-	-	-	-	-	-
оз. Верхнее Кумчезеро	-	-	-	-	-	-	30,4	23,4	0,77	-	-	-
Средние значения и пределы колебаний аллохтонного ОВ	$\frac{25,4 \pm 17,2}{3,3 - 71,3}$			$\frac{20,3 \pm 13,6}{1,8 - 53,3}$			$\frac{17,7 \pm 13,2}{1,9 - 69,0}$			$\frac{16,4 \pm 12,0}{1,6 - 56,2}$		

Примечание: прочерк – отсутствие данных.

Были выявлены закономерности в сезонном распределении содержания аллохтонного ОВ в объектах различной гумусности. В целом водные объекты всех типов гумусности отличались слабо выраженной сезонной динамикой, однако более высокие концентрации аллохтонного ОВ наблюдались, как правило, зимой, а в период открытой воды происходило его некоторое снижение, что было связано с рядом факторов. Во время весеннего половодья усиливается вынос терригенного ОВ с водосборной территории реками. Надо отметить, что в общем в водотоках содержание аллохтонного ОВ было выше, чем в водоемах. Это не удивительно, ведь реки являются основными транспортными артериями, которые выносят ОВ с водосборной территории, в то время как в озерах происходят процессы преобразования и осаждения аллохтонного ОВ. Зимой с уменьшением количества жидких осадков реки переходят преимущественно на подземное питание, а сток ОВ с болот становится более «концентрированный», не разбавленный поверхностными водами и атмосферными осадками. В зимнюю и летнюю межень происходит уменьшение объема внешнего притока, что наиболее ярко отражается на полигумусных водных объектах, в которых наблюдались максимальные концентрации аллохтонного ОВ (от 60,2 до 61,4 мгО/л) в эти периоды (рисунок 5.6). Как и в случае кислотных озер, разброс пределов погрешности для полигумусных озер является следствием небольшой их выборки в текущем исследовании, что связано с малым количеством водных объектов данного типа в Карелии [86]. Мезополи- и мезогумусные водные объекты имели общий характер сезонной динамики с максимумом только в зимний период. Содержание аллохтонного ОВ в них составляло 25,3-38,7 и 12,3-18,2 мгО/л соответственно. Возможно тут играет роль большая озерность их водосборов и более интенсивная трансформация аллохтонного ОВ летом. Установлено, что в олигогумусных водоемах содержание аллохтонного ОВ слабо менялось в течение года от 7,4 до 8,0 мгО/л (рисунок 5.6), что, по-видимому, связано с малым притоком с водосбора и более быстрой трансформацией ОВ, превышающей его поступление.

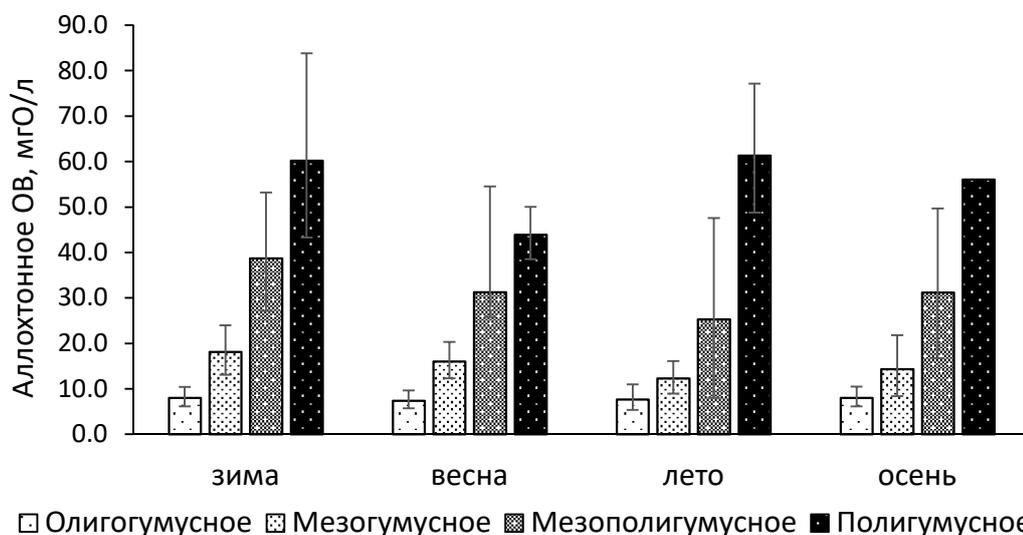


Рисунок 5.6 – Сезонная динамика содержания (по ХПК) аллохтонного ОВ в водоемах различной гумусности (предел погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Обобщая информацию о содержании различных форм автохтонного и аллохтонного ОВ в водных объектах можно заключить, что исследуемые водные объекты характеризуются довольно стабильными низкими среднегодовыми концентрациями растворенного автохтонного ОВ, которые не зависят от гумусности и уровня трофии объекта (рисунок 5.7). Различия в содержании автохтонного ОВ между исследованными объектами в первую очередь определяются содержанием его взвешенной формы, что в свою очередь отражается на общем содержании автохтонного ОВ. Содержание же взвешенной формы автохтонного ОВ связано в первую очередь с уровнем трофии водоема, что особенно заметно в эвтрофных озерах во время цветения воды. В отличие от автохтонного, содержание аллохтонного ОВ в водоемах Карелии изменяется в широких пределах (рисунок 5.7) и зависит в первую очередь от их гумусности – показателя, отражающего вклад водосборной территории в химический состав ОВ воды. Нужно отметить, что данные по содержанию растворенного автохтонного ОВ в исследованных водных объектах были распределены нормально, в отличие от содержания взвешенного и общего автохтонного ОВ, а также аллохтонного ОВ имевших логнормальный характер распределения. Это еще раз подчеркивает, что содержание растворенного автохтонного ОВ является случайной величиной в то время как на содержание остальных компонентов ОВ влияют специфика водосборных территорий водных объектов и уровень их трофии.

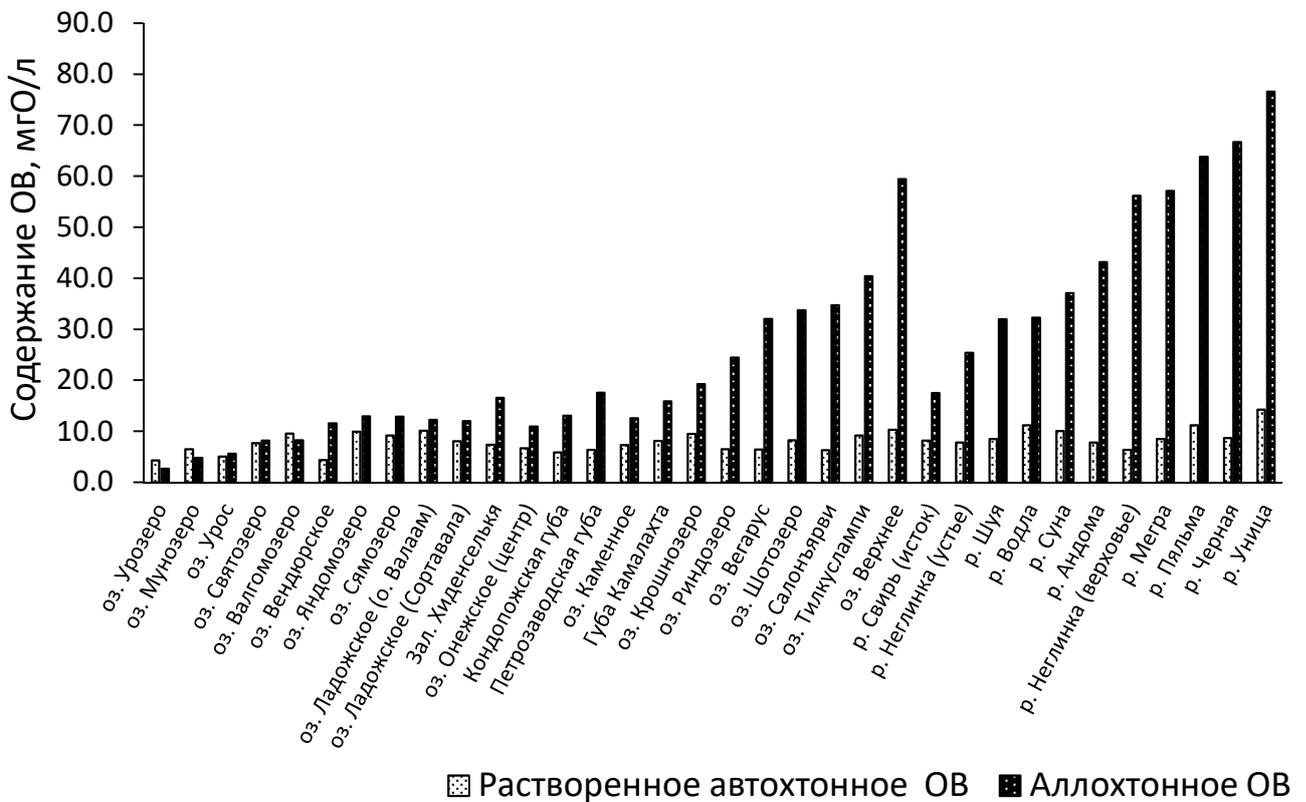


Рисунок 5.7 – Содержание (по ХПК) растворенного автохтонного и аллохтонного ОВ в некоторых разнотипных водных объектах Карелии

Таким образом, спецификой режима ОВ водных объектов гумидной зоны является высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ на фоне относительно слабой изменчивости содержания автохтонного. В первом случае это определяется разнообразием гидрографических и гидрологических условий на водосборах водных объектов, а во втором, по всей видимости, определяется климатическими условиями региона.

Доля автохтонного и аллохтонного ОВ

Помимо содержания автохтонного и аллохтонного ОВ в исследованных объектах разработанная методика позволила оценить их долю от общего содержания ОВ. Доля автохтонного ОВ в исследованных водных объектах изменялась в широких пределах от 0,08 до 0,81 и в среднем составляла $0,37 \pm 0,16$ (таблица 5.1). Минимальные значения, как и ожидалось, были отмечены в высокогумусных озерах и реках, в которых преобладала аллохтонная составляющая ОВ. Даже в летний период, когда в воде происходило новообразование ОВ в мезополигумусных водных объектах доля автохтонного ОВ увеличивалась незначительно и колебалась около 0,30. Только в р. Шуе $r_{авт}$ летом 2013 и 2018 гг. достигала 0,37 и 0,38 соответственно, это объясняется тем, что эта река эвтрофная, с активной вегетацией фитопланктона. Максимальные доли автохтонного ОВ были установлены в разные сезоны для олигогумусных озер Урозера, Урос, Пюхярви и Мунозеро, а также эвтрофного оз. Святозеро во время цветения воды (таблица 5.2). Кроме того, высокие значения $r_{авт}$ были отмечены летом 2012 г. для мезотрофных озер Валгомозера (0,71) и Яндомозера (0,81). Наименьшие значения доли автохтонного ОВ, как и следовало ожидать, характерны для зимнего периода, что связано с практически отсутствием продуцирования ОВ. В период открытой воды доля автохтонного ОВ увеличивалась, достигая максимальных значений весной, летом или осенью в зависимости от характерных особенностей вегетационных процессов конкретного водоема.

Доля аллохтонного ОВ в водоемах варьировала от 0,19 до 0,92 и в среднем составляла $0,63 \pm 0,16$ (таблица 5.1). Как и следовало ожидать, наименьшие доли были отмечены в олигогумусных озерах Урозера, Урос, Пюхярви и эвтрофном оз. Сямозера во время цветения воды, а максимальные – в высокогумусных озерах Вегарусъярви, Салонъярви, Шотозера, Верхнее, Тилкус и реках Шуя, Водла, Уница, Черная и др. Таким образом, аллохтонное ОВ превалирует во общем пуле ОВ, что является характерной особенностью водоемов Карелии.

5.3. Компоненты природного и антропогенного органического вещества в поверхностных водах Карелии

Как уже было указано ранее в главе 1.2, являясь основным компонентом природного аллохтонного ОВ, ГВ широко распространены в поверхностных водах гумидной зоны. Большое

поступление ГВ обеспечивается за счет вымывания из почв и интенсивного поступления с заболоченных территорий. В тоже время выделить отдельные компоненты антропогенного аллохтонного ОВ в водных объектах крайне сложно. Это связано с тем, что сточные воды представляют собой целый комплекс различных соединений, которые отличаются друг от друга строением, свойствами и концентрацией, многие из них являются легкоокисляемыми веществами и быстро трансформируются в результате деструкционных процессов. Кроме того, попадая в водный объект, сточные воды разбавляются природной водой и рассеиваются в водной толще, что усложняет процесс исследования. Поэтому одной из возможностей оценки антропогенного аллохтонного ОВ является анализ специфических загрязняющих веществ. К таким веществам относятся ЛСФ, являющиеся побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства.

В рамках данного исследования в 2014, 2016-2020 гг. проводилась оценка содержания и распределения ГВ (фульвовых и гуминовых кислот), как основной части природного аллохтонного ОВ. Для этого осуществлялось их выделение из аллохтонного ОВ согласно методике, описанной в главе 2.2. Исследования проводились на разнотипных водных объектах Карелии: Онежском озере (центральная часть и Петрозаводская губа), реках Шуя, Свирь, Суна, Уница, Водла, Андома, Мегра, Пяльма, Черная, Неглинка, Лососинка и Нелукса. Отдельно на примере разнотипных малых озер Карелии (Верхнее, Тилкус, Урос, Риндозеро, Пюхярви, Ройк-Наволоцкое, Вендюрское, Мунозеро, Урозеро, Верхнее Кумчезеро, Линдозеро) было исследовано влияние водосборной территории на содержание ГВ в воде.

В 2018-2019 гг. проводилась оценка содержания и распределения ЛСФ как доминирующего компонента антропогенного аллохтонного ОВ Кондопожской губы Онежского озера. Кроме того, в губе также определялось содержание ГВ и устанавливалось процентное соотношение природного и антропогенного ОВ.

5.3.1. Гумусовые вещества как основной компонент природного аллохтонного органического вещества водных объектов

Исследования, проведенные в 2014-2020 гг., показали, что ГВ в водных объектах являются основным компонентом ОВ (14-98 %, в среднем $72 \pm 14,7$ %) (таблица 5.4), а на их долю в составе аллохтонного ОВ приходится 88-102 % (в среднем $96 \pm 3,8$ %, доля выше 100 % связана с аналитическими погрешностями при сведении баланса). В тоже время, их содержание значительно изменялось (от 2,0 до 71,6 мгО/л) и в среднем составляло $26,5 \pm 17,3$ мгО/л (таблица 5.5) в различных поверхностных водных объектах Карелии.

Таблица 5.4 – Содержание ГВ в исследованных водных объектах в 2014-2020 гг.

Водный объект	Зима		Весна		Лето		Осень	
	ГВ, мгО/л	% от ОВ						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2014								
оз. Верхнее	-	-	47,0	74	64,5	81	51,4	74
2016								
Петрозаводская губа Р2	26,8	71	20,4	69	-	-	23,9	74
оз. Онежское (С1)	-	-	-	-	-	-	10,5	63
р. Шуя	35,8	70	42,3	74	26,5	75	-	-
р. Суна	-	-	39,6	73	23,2	65	-	-
р. Водла	38,7	75	40,8	76	28,8	68	-	-
р. Уница	52,8	74	-	-	-	-	-	-
р. Черная	45,1	76	-	-	-	-	-	-
р. Андома	27,6	75	-	-	-	-	-	-
Р. Мегра	41,2	82	-	-	-	-	-	-
р. Пяльма	-	-	45,7	75	-	-	-	-
р. Свирь	-	-	11,4	46	-	-	-	-
2017								
р. Шуя	31,6	85	34,8	78	-	-	-	-
Петрозаводская губа Р2-пов	24,0	80	26,3	78	15,3	70	18,8	75
Петрозаводская губа Р2-дно	20,0	77	23,6	72	13,3	70	15,9	72
оз. Онежское (С3) пов	14,4	73	10,1	63	12,4	66	12,2	66
оз. Онежское (С3) дно	12,9	69	10,1	64	11,8	70	11,7	66
оз. Тилкус	-	-	34,7	66	-	-	-	-
оз. Урос	-	-	5,8	40	-	-	4,2	35
оз. Риндозеро	-	-	19,2	63	-	-	24,6	75
оз. Пюхярви	7,6	54	2,4	20	-	-	-	-
оз. Ройк-Наволоцкое	-	-	-	-	31,4	65	-	-
2018								
Р. Шуя (устье)	37,6	78	33,9	80	24,8	70	29,7	76
Р. Неглинка (верховье)	68,9	89	42,8	90	55,2	87	-	-
Р. Неглинка (устье)	17,9	64	41,3	82	15,2	62	44,9	74
Петрозаводская губа Р2	-	-	28,0	80	12,6	63	13,8	73
оз. Онежское (С1)	-	-	11,3	72	10,6	60	12,0	69
оз. Урос	-	-	3,9	43	-	-	8,6	53
оз. Риндозеро	-	-	28,5	81	-	-	20,9	69
оз. Урозеро	3,3	53	2,9	39	2,0	25	2,3	38
оз. Мунозеро	5,6	57	5,6	42	4,9	37	2,8	23
оз. Вендюрское	-	-	11,5	69	-	-	-	-
оз. Тилкус	-	-	36,8	74	-	-	-	-
оз. Линдозеро	-	-	25,4	80	-	-	-	-
оз. Верхнее Кумчезеро	-	-	-	-	22,8	75	-	-
2019								
р. Шуя	44,9	77	38,4	85	31,7	80	-	-
Петрозаводская губа Р2 (пов)	-	-	28,3	86	-	-	13,9	79
Петрозаводская губа Р2 (дно)	-	-	19,4	83	-	-	-	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Продолжение таблицы 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2019								
оз. Онежское (СЗ) пов	-	-	11,6	74	-	-	12,2	79
оз. Онежское (СЗ) дно	-	-	12,3	75	-	-	-	-
р. Нелукса (верховье)	-	-	-	-	-	-	64,8	89
р. Нелукса (устье)	-	-	-	-	-	-	66,9	94
2020								
оз. Вендюрское	11,5	91	-	-	-	-	-	-
р. Шуя	37,9	84	34,6	90	27,7	91	43,0	87
Р. Неглинка (верховье)	62,1	96	71,6	93	44,8	77	106,7	88
Р. Неглинка (устье)	33,8	64	31,0	70	11,6	54	58,1	73
р. Нелукса (исток)	71,2	82	52,5	80	45,8	79	64,1	94
р. Нелукса (устье)	51,1	74	45,4	76	35,6	84	59,3	84
р. Лососинка (среднее течение)	33,7	88	29,4	83	39,7	92	32,2	78
р. Лососинка (устье)	28,5	70	25,9	75	38,6	84	35,4	79

Примечание: прочерк – отсутствие данных

Таблица 5.5 – Статистические характеристики распределения содержания ГВ, фульвовых (ФК) и гуминовых кислот (ГК) в исследованных водных объектах

Параметр	ГВ		ФК		ГК	
	Содержание, мгО/л	% от ОВ	Содержание, мгО/л	% от ГВ	Содержание, мгО/л	% от ГВ
Минимальное значение	2,0	14	8,3	66	1,0	8
Максимальное значение	106,7	98	46,3	92	21,7	34
Среднее значение	27,4	72	26,4	84	5,5	16
Стандартное отклонение	18,4	14,7	11,2	6,5	4,5	6,5
Первый квартиль	13,0	67	18,3	82	2,5	12
Третий квартиль	37,5	82	34,7	88	6,9	18
Медиана	24,7	74	28,2	85	3,8	15

Примечание: число проб (n) для ГВ – 194, а для ФК и ГК – 31.

Гумусовые вещества в малых озерах

Содержание ГВ в разнотипных малых озерах менялось от 2,0 до 37,4 мгО/л и в среднем составляло $12,6 \pm 11,4$ мгО/л. Минимальные значения (2,0-3,3 мгО/л) были отмечены в ультраолигогумусных озерах Урозера, и Мунозеро, несколько выше – в олигогумусных озерах Урос и Пюхьяярви (2,4-8,6 мгО/л), средние – в мезогумусных Вендюрское и Вуортанаярви (10,2 и 11,5 мгО/л соответственно), еще выше – в мезополигумусных Риндозера, Линдозера и Ройк-Наволоцкое, а максимальные – в полигумусных озерах Тилкус и Верхнее (19,2-37,4 мгО/л) (рисунок 5.8). Содержание ГВ в воде озер обуславливается различными факторами, такими как

площадь и уклон водосборной территории, наличие болот и торфяников [207; 591], климатическими факторами [270], а также периодом водообмена водоема и его удельным водосбором [82]. Между содержанием ГВ и гумусностью была установлена тесная статистически значимая связь (тест Пирсона: $p = 1,12e-110 < 0,01$; $R = 0,97$; $df = 171$). В зависимости от величины гумусности изменялось и относительное содержание ГВ в общем пуле ОВ. Так в ультраолигогумусных и олигогумусных озерах доля ГВ составляла в среднем 37 %, а в мезогумусных и мезополигумусных – 70 % от общего ОВ (таблица 5.5). Кроме того, по содержанию ГВ в водоемах с различной гумусностью установлена статистически значимая разница (тест ANOVA; $p = 3,97e-14 < 0,01$; $df = 31$; $F = 72,76$).

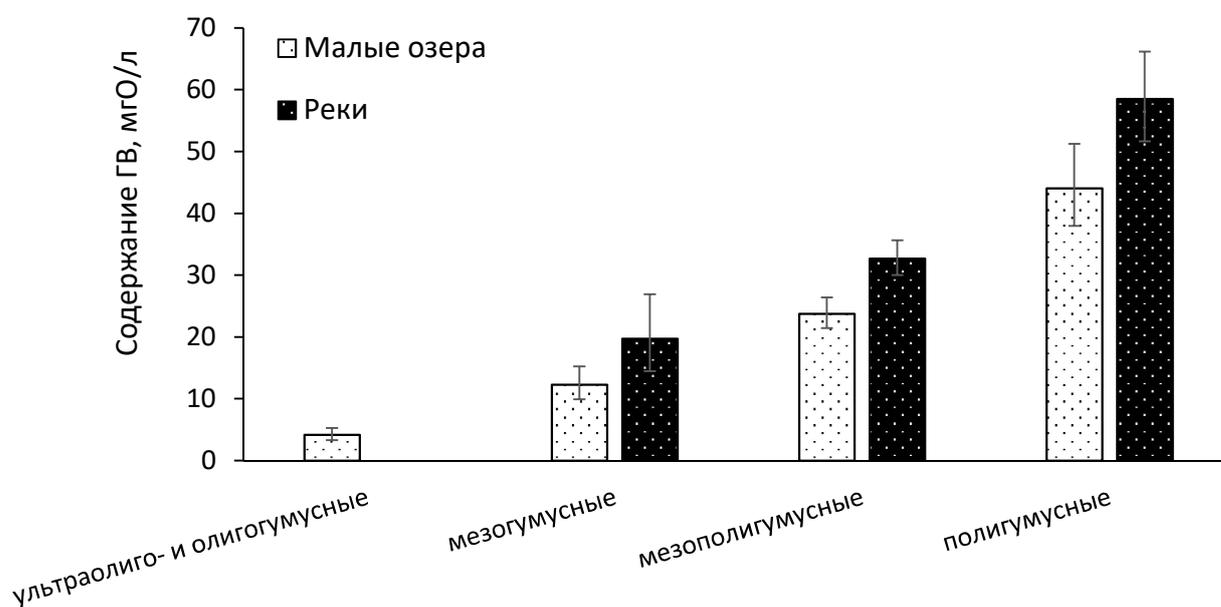


Рисунок 5.8 – Распределение ГВ (по ХПК) в озерах и реках различной гумусности (пределы погрешности – доверительный интервал с $p=0,95$)

Гумусовые вещества в реках

ГВ активно вымываются дождевыми, талыми и болотными водами из почвы и торфяников, в которых на их долю приходится более 80 % ОВ. Поэтому содержание ГВ в реках, прежде всего, отражает характер водосборной территории. Их концентрация в разнотипных исследованных реках изменялось в пределах от 7,9 до 81,2 и в среднем составляла $38,6 \pm 15,7$ мгО/л. В целом в исследуемых реках содержание ГВ было в 3 раза выше, чем в озерах (таблица 5.4), что особенно заметно в водоемах и водотоках одного типа гумусности (рисунок 5.8). Как и в случае с озерами, в реках с различной гумусностью выявлена статистически значимая разница по содержанию ГВ (тест ANOVA; $p = 3,13e-11 < 0,01$; $df = 91$; $F = 31,92$). Минимальные концентрации были отмечены в мезогумусных реках Суне и Свири, при этом во втором случае это обусловлено влиянием южных притоков Онежского озера (Ошта, Мегра, Вытегра) несмотря

на то, что само озеро является олигогумусным. В мезополигумусных водотоках концентрация ГВ составляла в среднем 32,7, а в полигумусных – 58,5 мгО/л соответственно, что было в 2 и 3 раза выше, чем в мезогумусных (рисунок 5.8). В самых крупных притоках Онежского озера, реках Водле, Шуе, Суне, их содержание было достаточно стабильно – около 30-35 мгО/л. Максимальные же значения, как правило, выявлялись в малых водотоках, таких как Черная, Неглинка, Лососинка и Нелукса (таблица 5.4). Это, по-видимому, связано с тем, что небольшие реки имеют высокую заболоченность, определяющую высокое содержание ГВ, и малую озерность (таблица 2.2), что обуславливает практически полное отсутствие их трансформации по течению реки. Как и следовало ожидать, по сравнению с озерами, в реках количество ГВ от общего ОВ было значительно выше: в мезогумусных – в среднем 65 %, мезополигумусных – 76 %, а полигумусных – 81 %. Необходимо отметить, что их сезонная динамика в целом была выражена слабо, отмечалось лишь небольшое снижение их концентрации от зимы к лету.

Река Шуя является вторым по величине притоком Онежского озера (объем стока – 3,1 км³/год) и, в частности, главным притоком Петрозаводской губы, во многом определяя состав ее воды. Водосбор реки характеризуется высокой залесенностью, заболоченностью и озерностью [485], поэтому речные воды отличаются высокими показателями цветности (61-200 град), $S_{орг}$ (11,0-21,0 мгС/л) и ХПК (30,6-59,2 мгО/л). Исходя из этого, концентрация ГВ в р. Шуе оставалась практически неизменно высокой за все время ее исследования, она варьировала в пределах 9,3-16,8 мгС/л и в среднем составляла 12,5 мгС/л. Сезонная динамика ГВ в реке характеризовалась плавным снижением их содержания от зимы к лету (рисунок 5.9). На примере р. Шуи установлено, что на изменение содержания ГВ в крупных реках в течение года могут оказывать характеристики водосбора, а также сезонные условия такие как весеннее половодье, зимняя и летняя межень.

Малые реки Лососинка, Неглинка и Нелукса, как и река Шуя, впадают в Петрозаводскую губу, но их сток значительно меньше – 0,12, 0,02 и 0,01 км³/год соответственно. Реки Неглинка и Лососинка берут свое начало в лесистой и болотистой местности, но основные их части и устья расположены на урбанизированной территории г. Петрозаводска, поэтому состав воды в вершинной и устьевой частях значительно отличаются, что особенно заметно в р. Неглинка. В 2018 г. в течение всего года определялась динамика содержания ГВ на различных участках этого притока. Верховье реки Неглинки характеризовалось высоким содержанием ГВ (10,0-27,5, в среднем 21,6 мгС/л), концентрация которых в 1,5-2 раза снижалась в весенний и летний периоды (рисунок 5.9). Иная картина наблюдалась в устье, где ГВ было значительно меньше (5,7-17,3, в среднем 11,2 мгС/л). Такое изменение состава по течению реки связана с тем, что, протекая по территории города, воды реки сильно разбавляются ливневыми водами, бедными ОВ гумусовой природы. Только в мае и августе содержание ГВ в истоке и устье были близкими (рисунок 5.9), в

первом случае это было связано с их интенсивным выносом с тальмими водами с заболоченных участков, которые позже освобождались от снега, чем открытые городские территории, а во втором с засушливым летом и как следствие, значительным снижением стока с городской территории и преимущественным питанием реки за счет стока с верхней части водосбора. Исследование, проведенное в 2020 г. показало, что в отличие от р. Неглинка, урбанизированные территории г. Петрозаводска в меньшей степени влияли на концентрацию ГВ в р. Лососинка (таблица 5.4), что видимо связано с бóльшим объемом стока этой реки. Таким образом, динамика содержания ГВ в малых реках обусловлена не только характеристиками водосбора, но и значительно зависит от погодных факторов и уровня урбанизации их водосборов.

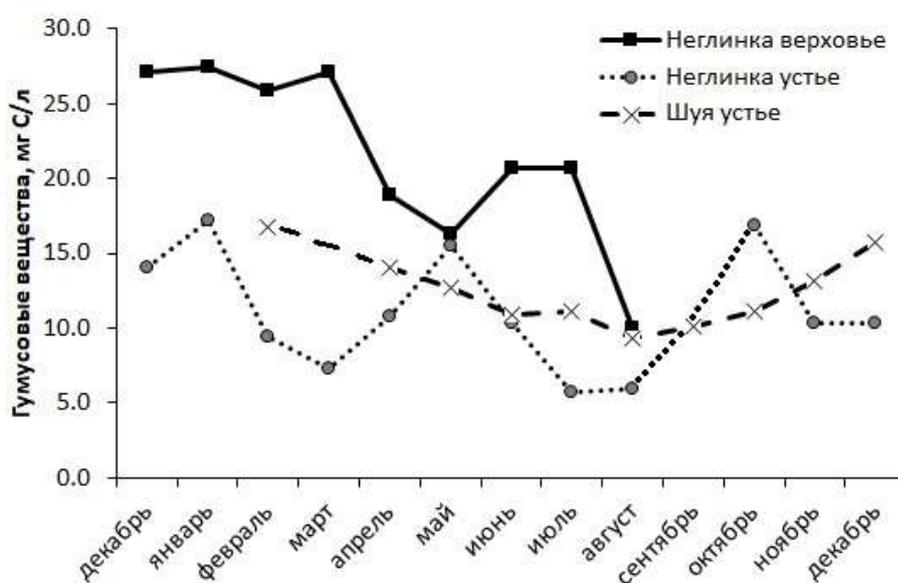


Рисунок 5.9 – Динамика содержания ГВ (по $C_{орг}$) в реках Неглинке и Шуе в 2018 г.

Гумусовые вещества в Онежском озере

Подробные исследования содержания и распределения ГВ проводилось на Онежском озере в 2016-2020 гг. Сезонные работы 2016-2017 гг. позволили установить, что содержание ГВ в Онежском озере (Петрозаводская губа и центральная часть) составляло 7,2-23,0 мг/л [47] и увеличивалось по разрезу от центральной части озера к устью р. Шуи.

В центральной части озера содержание ГВ было стабильным в течение всего периода наблюдений. Оно изменялось в пределах от 3,6 до 5,4 мгС/л и в среднем составляло $4,5 \pm 0,5$ мгС/л. Концентрация ГВ в поверхностном и придонном горизонтах в центральном плесе озера в различные сезоны года также практически не изменялась (рисунок 5.10). Такая стабильность вызвана хорошим перемешиванием и разбавлением привносимых речных вод с большими объемами озерных масс.

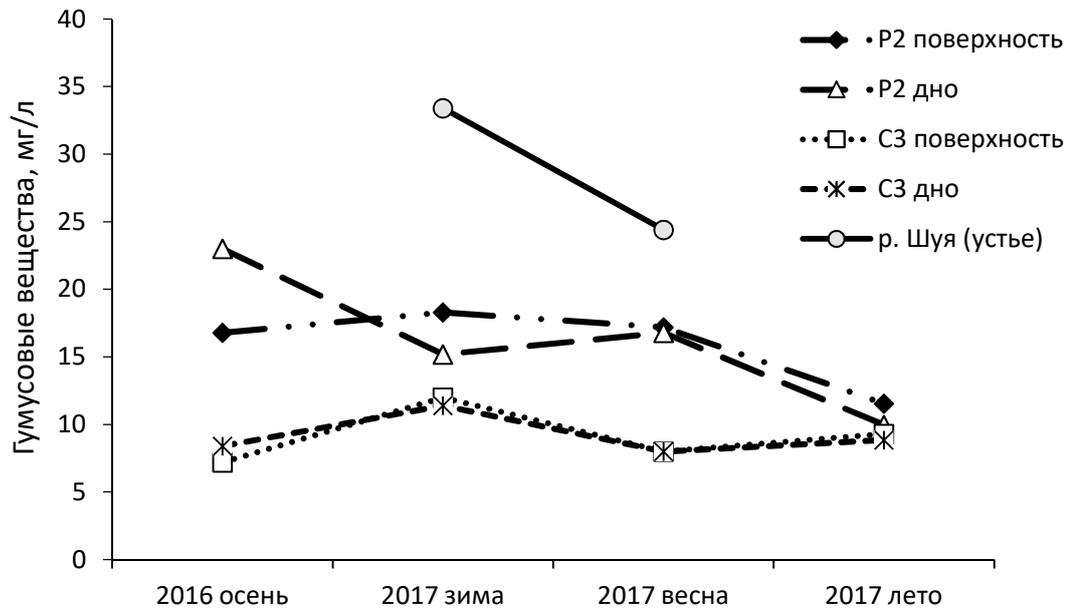


Рисунок 5.10 – Сезонное распределение ГВ в Онежском озере (станции P2 и C3) и р. Шуе в 2016-2017 гг. [47]

В Петрозаводской губе, которая испытывает влияние как озерных, так и речных вод, концентрация ГВ значительно изменялась в течение года, что обусловлено рядом факторов. Петрозаводская губа характеризуется высокой проточностью: период её условного водообмена (с учетом внешнего водообмена с озером) составляет 0,13 года [92], что связано с небольшим объемом водной массы ($1,2 \text{ км}^3$), пологим уклоном котловины в сторону открытой части озера и значительным поступлением в губу вод р. Шуи, которая вносит существенный вклад в вынос с водосборной территории ОВ гумусовой природы (таблица 5.4; рисунок 5.9). В связи с этим в зависимости от водности года, гидрологических и погодных особенностей, содержание ГВ в Петрозаводской губе в различные сезоны года может быть близко или к озерным, или речным водам [47].

В отличие от центральной части озера в Петрозаводской губе наблюдалось сезонное изменение содержания ГВ в поверхностном и придонном горизонтах (рисунок 5.10). Осенью и зимой концентрация ГВ в поверхностном и придонном слоях воды в центре губы (станция P2) значительно отличалась, что связано с интенсивным поступлением в губу высокогумусных шуйских вод. Осенью речные воды охлаждаются быстрее, чем озерные, и имеют температуру ближе к температуре максимальной плотности воды (4°C), в результате чего они погружаются. Зимой наоборот – речные воды также холоднее озерных, но их температура уже близка к 0°C , в то время как температура озерных вод – несколько выше и ближе к температуре максимальной плотности воды. В результате речные воды распространяются в поверхностном слое (рисунок 5.10). В ходе ранее проведенных исследований было также выявлено, что зимой ОВ концентрируется в поверхностных и средних слоях водной толщи Петрозаводской губы [257]. Весенний период характеризовался однородным

распределением ГВ за счет активного температурного перемешивания водных масс за счет прохождения весеннего термобара. Летом их концентрация в поверхностном и придонном слоях были близки между собой и водами центральной части озера, что вызвано уменьшением стока реки в летнюю межень, активным поступлением озерных вод в губу и частичным разложением ГВ в результате протекания внутриводоемных процессов [47].

В 2018-2020 гг. проведено исследование пространственного распределения ГВ во акватории Петрозаводской губы Онежского озера. Исследования проводились в период открытой воды в поверхностном (рисунок 5.12) и придонном горизонтах (рисунок 5.13). Содержание ГВ в губе варьировало в пределах от 3,8 до 14,1 мгС/л и в среднем составляло $7,7 \pm 2,6$ мгС/л. Концентрация ГВ в Петрозаводской губе значительно отличалась в различные сезоны года, что было связано с сезонными гидрологическими условиями, и различным влиянием вод р. Шуи.

Максимальное содержание ГВ было отмечено весной во всей водной массе губы, что было вызвано «запиранием» шуйских вод в результате образования термобара, препятствующего горизонтальному перемешиванию воды внутри залива и блокирующего поступление в губу вод из открытой части озера (рисунок 5.12А-В; рисунок 5.13А-В). Как было установлено ранее, зимой и весной воды в Петрозаводской губе на 52-62 % представлены речными водами Шуи [92]. В весенний период 2018-2019 гг. отбор проб велся в последнюю неделю мая, а в 2020 г. на две недели позже (в середине июня), это отразилось на концентрации ГВ в губе. В 2020 г. их содержание было в целом ниже, чем в предыдущие года (рисунок 5.12А-В; рисунок 5.13А-В), это связано с тем, что после аномально теплой зимы 2020 г. весенний прогрев водных масс закончился гораздо раньше среднегодовых сроков и установилась прямая температурная стратификация на всей акватории озера, в результате водные массы озера начали беспрепятственно поступать в губу, перемешиваясь с речными водами и вынося их в открытую часть озера. Поэтому на выходе из губы на станциях Р3 и Р4 отмечались более высокие концентрации ГВ, чем в 2018-2019 гг. (рисунок 5.12А-В). По среднемноголетним наблюдениям термический бар исчезает в Онежском озере в последней декаде июня [109].

В весенний период происходило довольно четкое дифференцирование содержания ГВ по частям губы. Вершинная часть (станция Р1) отличалась максимальными концентрациями (в среднем 11,5 мгС/л) из-за близости к устью р. Шуи. В центральной части (станции Р5 и Р2), обнаруживалось меньшее их количество (в среднем 10,0 мгС/л). Для внешней части губы, к которой относятся станции Р3, Р4 и Р7 характерно минимальное содержание ГВ (в среднем 7,9 мгС/л). Необходимо отметить, что весной также наблюдалось четкое разделение по содержанию ГВ на различных глубинах: повышенное (в среднем 10,7 мгС/л) в поверхностном слое воды, а пониженное (8,1 мгС/л) – в придонном (рисунок 5.12А-В; рисунок 5.13А-В).

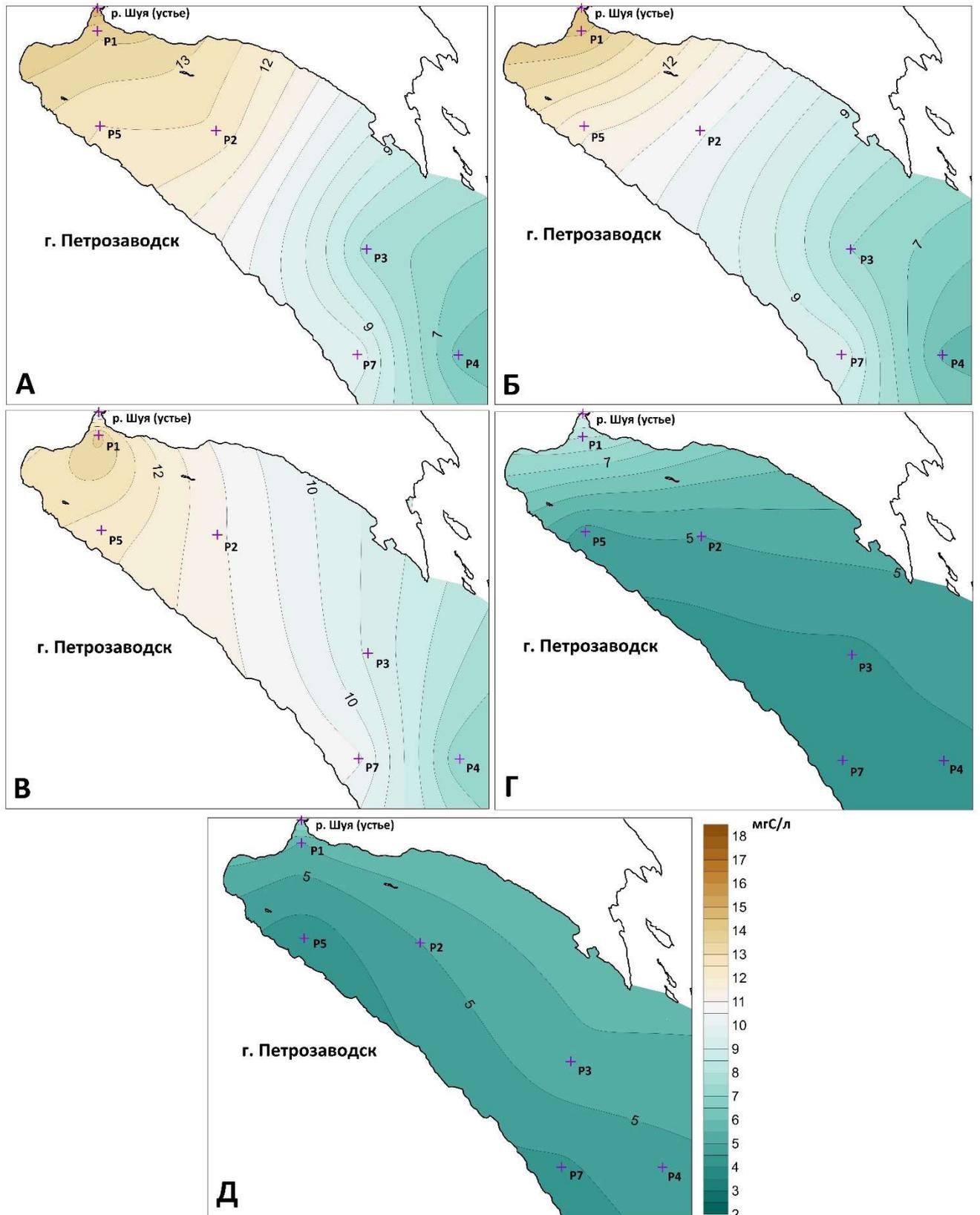


Рисунок 5.12 – Распределение ГВ (по C_{org} , мгС/л) в поверхностном горизонте Петрозаводской губы (станции P1, P2, P3, P4, P5, P7) в различные сезоны года: А – весна 2018 г., Б – весна 2019 г., В – весна 2020 г., Г – лето 2018 г., Д – осень 2019 г.

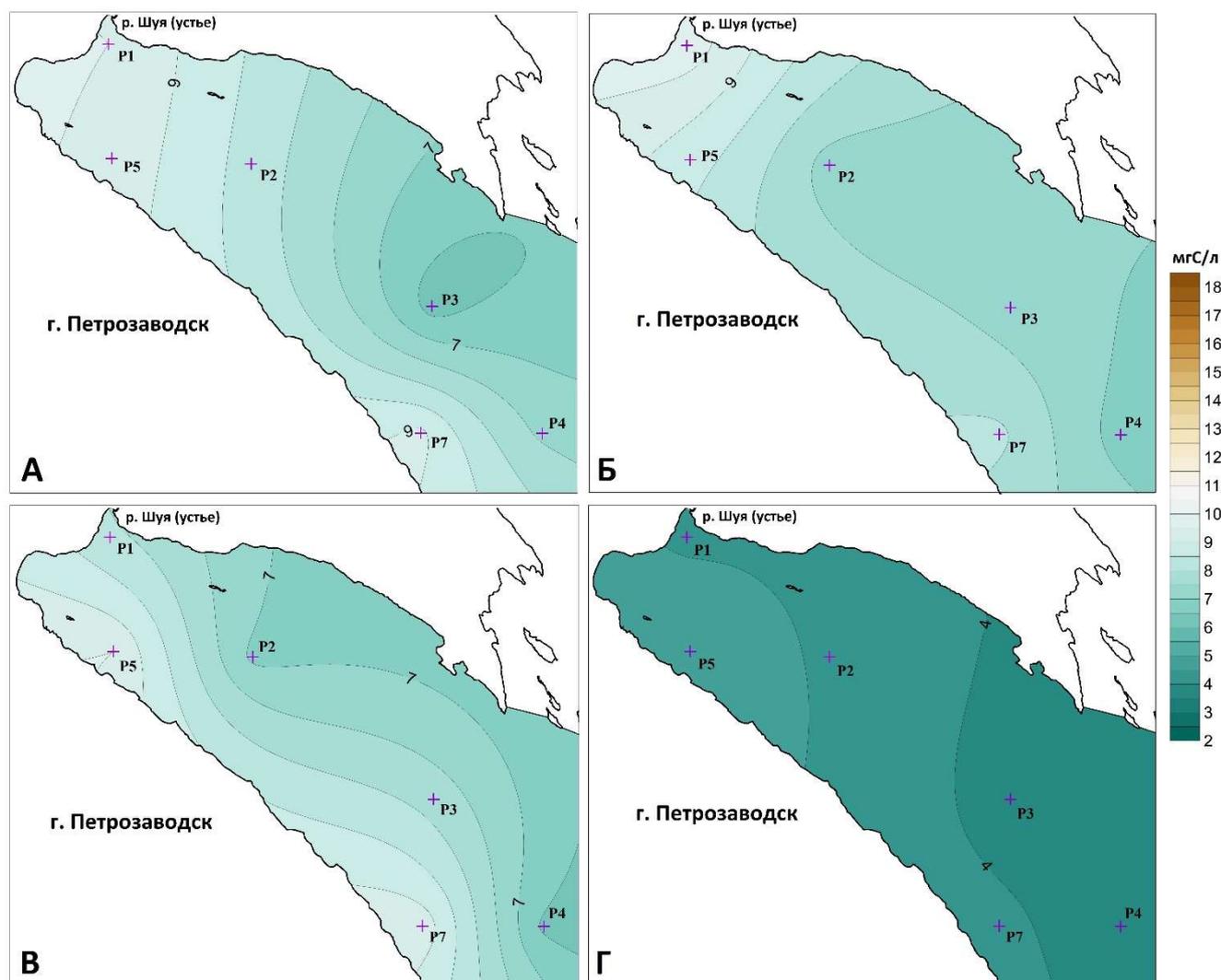


Рисунок 5.13 – Распределение ГВ (по $C_{орг}$, мгС/л) в придонном горизонте Петрозаводской губы (станции P1, P2, P3, P4, P5, P7) в различные сезоны года: А – весна 2018 г., Б – весна 2019 г., В – весна 2020 г., Г – лето 2018 г.

Летом содержание ГВ в основной водной массе Петрозаводской губы значительно снижалось (рисунок 5.12Г; рисунок 5.13Г), в этот период в губе доминировали озерные воды, только на станции P1 концентрация ГВ была несколько выше, чем в остальной части губы. В среднем во всем заливе в этот период содержание ГВ составляло 4,8 мгС/л, что было сопоставимо с таковой в центральной части озера (4,2 мгС/л). Осенью, как и летом, концентрации ГВ также были невелики (рисунок 5.12Д) и составляли в среднем 5,2 мгС/л. Это объясняется тем, что отбор проб велся ранней осенью (в первой половине сентября), когда вода еще довольно хорошо прогрета и между губой и озером происходил активный водообмен. Проведенные исследования подтверждают ранее известный факт, что летом и осенью водные массы губы на 82-86 % представлены озерными водами [92].

Исследования доли ГВ в составе ОВ показали, что они доминировали в его составе (в среднем 74 %) в Петрозаводской губе. При этом их доля в губе изменялась в течение года: максимальные значения отмечались весной, а минимальные летом (рисунок 5.14). Кроме того, в различных районах губы доли ГВ в составе ОВ также отличалось: в вершинной части на них в среднем приходилось 80 % от общего ОВ, в центральной – 77, а во внешней – 73 %. В отличие от Петрозаводской губы в открытой части Онежского озера доля ГВ слабо менялось в течение года и составляла в среднем за все время наблюдений – 70 % от общего ОВ. В составе аллохтонного ОВ в воде губы на долю ГВ приходилось 94 %, а в центре озера – 98 %.

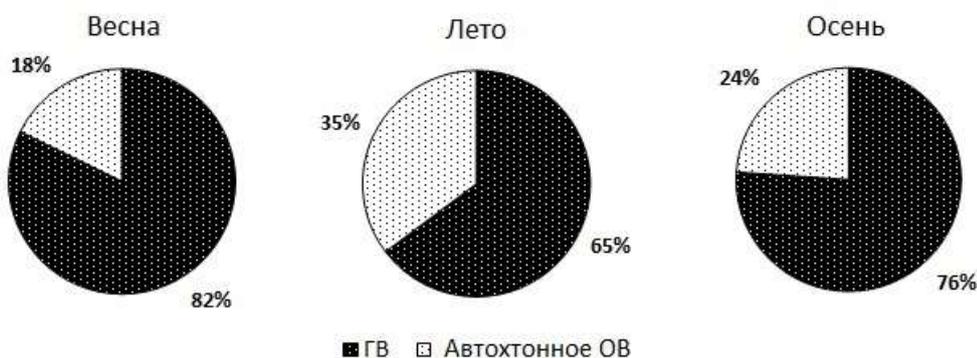


Рисунок 5.14 – Доля ГВ и автохтонного ОВ в общем пуле ОВ в Петрозаводской губе в период открытой воды 2018-2020 гг.

В различные сезоны 2016-2017 гг. был проведен подробный анализ основных компонентов ОВ в центральной части Онежского озера, Петрозаводской губе и р. Шуи. Помимо определения ГВ, как основного компонента аллохтонного ОВ, были исследованы углеводы, липиды, белки и мочевины, как компоненты автохтонного ОВ [47]. Это позволило получить их соотношение в составе ОВ в различных районах Онежского озера. В результате было установлено, что ОВ озера в основном представлено ГВ (68-81 %) и их доля увеличивалась по мере приближения к устью р. Шуи (рисунок 5.11). На компоненты автохтонного ОВ приходилось только 19-32 %, из которых 10 % – на углеводы, ~1 % – на липиды, ~0,4 % – белки и ~0,3 % – на мочевины. Оставшиеся 8,4-19,7 % (в среднем 14 %) от общего содержания ОВ приходятся на другие компоненты ОВ (свободные аминокислоты, нуклеиновые кислоты, летучие органические соединения и многие другие), количество и разнообразие которых в природных водах очень велико [47].

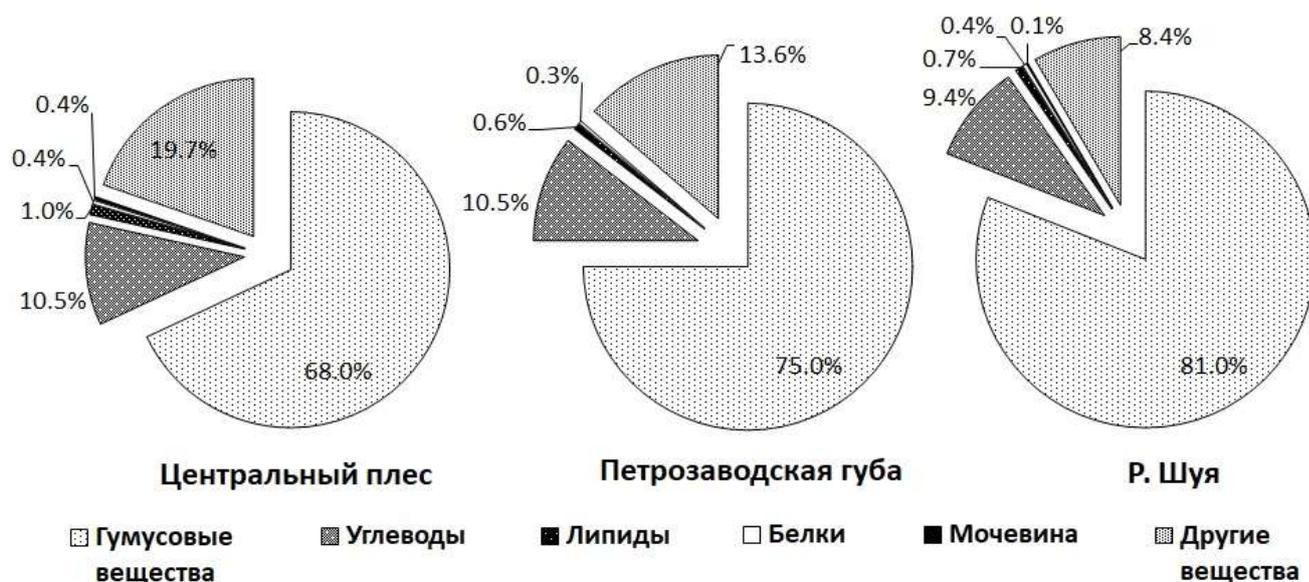


Рисунок 5.11 – Среднегодовое содержание основных компонентов органического вещества [47]

Фульвовые и гуминовые кислоты в составе гумусовых веществ

В составе ГВ в 2014 и 2016-2017 гг. в различных водных объектах отдельно были изучены фульвовые и гуминовые кислоты. Содержание фульвовых кислот в изученных водных объектах варьировало от 8,3 до 46,3 и в среднем составляло $26,4 \pm 11,2$ мгО/л, а гуминовых – от 1,0 до 21,7, в среднем $5,5 \pm 4,5$ мгО/л (таблица 5.6).

Как видно из таблицы 5.6 фульвовые кислоты преобладали в составе ГВ. На их долю приходилось 66-92 (в среднем 84 %), в то время как на долю гуминовых кислот – 8-34 (в среднем 16 %). То есть соотношение фульвовых и гуминовых кислот в исследованных объектах составляло в среднем 6:1. Это связано с тем, что гуминовые кислоты интенсивно закрепляются в почвах в виде металлоорганических комплексов, поэтому для них характерна меньшая растворимость в воде, а значит поступление с водосборной территории ограничено [67; 168]. Отношение содержания фульвовых кислот к гуминовым не постоянно и изменяется в зависимости от содержания ГВ в воде: увеличивается для светлоокрашенных вод и снижается для темноокрашенных, достигая в последнем случае значений 4:1 и меньше [408; 481]. Так, наибольшая доля фульвовых кислот по отношению к гуминовым (от 10:1 до 12:1) характерны для мезогумусных рек Суна, Свирь и Петрозаводской губы Онежского озера, а наименьшие (от 3:1 до 5:1) – для мезополи- и полигумусных водных объектов.

Таблица 5.6 – Содержание ГВ (фульвовых и гуминовых кислот) в исследованных водных объектах в 2014 и 2016-2017 гг.

Объект	Сезон	Фульвовые кислоты			Гуминовые кислоты		
		мгО/л	% от ГВ	% от ОВ	мгО/л	% от ГВ	% от ОВ
2014							
Оз. Верхнее	весна	31,4	68	51	14,5	32	24
	лето	42,8	66	54	21,7	34	27
	осень	46,3	90	66	5,1	10	7
2016							
Петрозаводская губа Р2	зима	24,7	92	65	2,1	8	6
	весна	17,9	88	60	2,5	12	8
Петрозаводская губа Р2 (пов)	осень	18,6	86	67	3,0	14	11
Р. Шуя	зима	32,0	89	62	3,8	11	7
	весна	35,6	84	62	6,8	16	12
Р. Водла	зима	32,6	84	64	6,0	16	12
	весна	35,6	84	66	6,9	16	13
Р. Суна	весна	36,0	91	64	3,6	9	6
Р. Мегра	зима	32,4	78	64	8,9	22	18
Р. Уница	зима	43,2	82	61	9,6	18	14
р. Андома	зима	20,3	74	55	7,3	26	20
Р. Черная	зима	33,8	77	57	10,3	23	17
Р. Пяльма	весна	39,8	87	65	5,9	13	10
Р. Свирь	весна	10,4	91	42	1,0	9	4
2017							
Р. Шуя	зима	28,2	89	58	3,4	11	7
	весна	29,7	85	66	5,1	15	11
Петрозаводская губа Р2 (пов)	зима	20,9	87	71	3,1	13	11
	весна	21,6	82	64	4,7	18	14
Петрозаводская губа Р2 (дно)	зима	17,6	88	68	2,4	12	9
	весна	20,4	86	63	3,2	14	10
оз. Онежское (СЗ) пов	зима	12,2	85	62	2,2	15	11
	весна	8,3	82	52	1,8	18	11
оз. Онежское (СЗ) дно	зима	11,1	86	60	1,8	14	10
	весна	8,3	82	53	1,8	18	11
Болотные воды, 2016							
Болото (верховое) осушено	осень	49,4	87	74	5,2	13	8
Болото (низинное)	осень	228,4	64	60	128,4	36	34
Р. Алганоя (верх. течение)	осень	35,1	75	57	11,7	25	19
Р. Алганоя (ниж. течение)	осень	51,6	70	61	22,2	30	26

На ряду с озерными и речными водами осенью 2016 г. было проведено исследование содержания ГВ (фульвовых и гуминовых кислот) в болотных водах. Отбор проб проводился в верхней и нижней частях течения р. Алганоя, вытекающей из небольшого оз. Окунь-суо, и болот Корзинской низины, расположенных на ее водосборе не далеко от оз. Сямозеро. В верхнем течении реки находится

осушенное олиготрофное верховое болото, питание которого осуществляется за счет атмосферных осадков, а в нижнем течении – мезотрофное низинное болото с грунтовым питанием.

Наибольшее содержание ОВ было установлено в низинном болоте, в котором концентрация $C_{орг}$ достигала 155,2 мг/л, а в осушенном верховом болоте $C_{орг}$ было значительно ниже (27,6 мг/л). Содержание ОВ в р. Алганоя увеличивалось от верховья к устью и составляло 23,4 и 35,8 мгС/л соответственно, что объясняется влиянием болотных вод различного типа. Доля аллохтонного ОВ в исследованных объектах была очень высокой (таблица 5.6). В верхнем течении реки содержание ГВ было минимальным (47,2 мгО/л) и увеличивалось до 71,8 мгО/л в нижнем течении, что связано с поступлением веществ гумусовой природы из расположенного рядом низового болота. Соотношение фульвовых и гуминовых кислот было минимальным, по сравнению с озерными и речными водами, и составляло 3:1 в верхнем течении р. Алганоя и 2:1 в низинном болоте и нижнем течении реки. Исключением является верховое осушенное болото, в котором это соотношение достигало 10:1. Таким образом, болотные воды являясь одним из основных источников поступления ГВ в поверхностные воды, характеризуются высоким их содержанием. В них также отмечается минимальное соотношение фульвовых и гуминовых кислот, указывая на большее содержание последних в отличие от речных и озерных вод.

Подводя итог, следует отметить, что ГВ являются доминирующим компонентом ОВ поверхностных вод гумидной зоны (в среднем 70 % от общего ОВ). Отмечено, что в речных водах концентрация ГВ выше, чем в озерных, что связано в первом случае с характером водосборной территории (залесенность, заболоченность, озерность), а во втором с процессами осаждения и трансформации ОВ. В крупном Онежском озере содержание ГВ значительно варьирует в зависимости от района озера, что особенно отражается на Петрозаводской губе. В составе ГВ исследованных водных объектов преобладают фульвовые кислоты, на них приходится в среднем 84 %, в то время как на гуминовые – только 16 %.

5.3.2. Антропогенное аллохтонное органическое вещество в составе органического вещества природных вод (на примере Кондопожской губы Онежского озера)

Физико-химические показатели и загрязняющие вещества

Химический состав воды Кондопожской губы Онежского озера является следствием взаимодействия озерных и речных вод, атмосферных осадков, а также сточных вод Кондопожского промцентра. Объем сточных вод, сбрасываемых Кондопожским ЦБК, существенно изменялся в течение всего периода работы комбината (глава 2.1.2). В последние 5 лет среднегодовой объем сточных вод составлял около 50 млн м³ (рисунок 2.5). Состав сточных вод также претерпевал изменения, что было связано с некоторыми технологическими изменениями в производстве и введением, а также последующей модернизацией очистных сооружений. Так, в результате ввода в

эксплуатацию в 1983 г. станции биологической очистки снизилось поступление таких специфических химических соединений как сульфидов, сульфитов и тиосульфатов [153], однако возросло содержание общего фосфора и азота, которые входят в состав реагентов, используемых на станции [64]. Например, в 2009 г. со сточными водами ЦБК в водоем было сброшено 20,93 т фосфатов, 86,72 т азота общего, 1,72 тыс. т взвешенных веществ, 3,25 тыс. т ЛСФ, 5,64 т формальдегида, 0,45 т фенолов и др. загрязняющих веществ [31]. Органическое вещество сточных вод Кондопожского ЦБК представлено в основном ЛСФ (50-60 %), остальные загрязняющие органические соединения представлены спиртами, формальдегидами, альдегидами, фенолами и сахарами [153]. Поступление ЛСФ со сточными водами ЦБК в 2005-2012 гг. варьировало в пределах 3,0-3,4 тыс. т/год (рисунок 5.15), затем оно снизилось и в 2017-2018 гг. составляло около 2,1 тыс. т/год [40].

В 1997, 1999 и 2015 гг. был оценен состав сточных вод Кондопожского ЦБК (таблица 5.7) прошедших биологическую очистку. Значительные объемы сброса загрязняющих веществ (таблица 5.7) ухудшают экологическую обстановку вершинной части губы [54; 55], что можно четко проследить по содержанию биогенных элементов. Еще в 1970 – начале 1980 годов до введения в эксплуатацию станции биологической очистки содержание общего фосфора составляло 13-22 мкг/л [117], а после стало стремительно увеличиваться и к 1992-1996 гг. уже достигало в среднем 40 мкг/л [154], что привело к постепенному евтрофированию этой части губы [155; 310]. Так, в 2018-2019 гг. содержание $P_{\text{общ}}$ в вершине губы в среднем составляло 47 мкг/л. Сточные воды также имеют высокие значения электропроводности, содержания взвешенных веществ и ОВ (таблица 5.7). Поэтому в вершине залива наблюдается высокая степень развития планктона и бактерий, отражающих загрязнение биогенными элементами и ОВ [54].

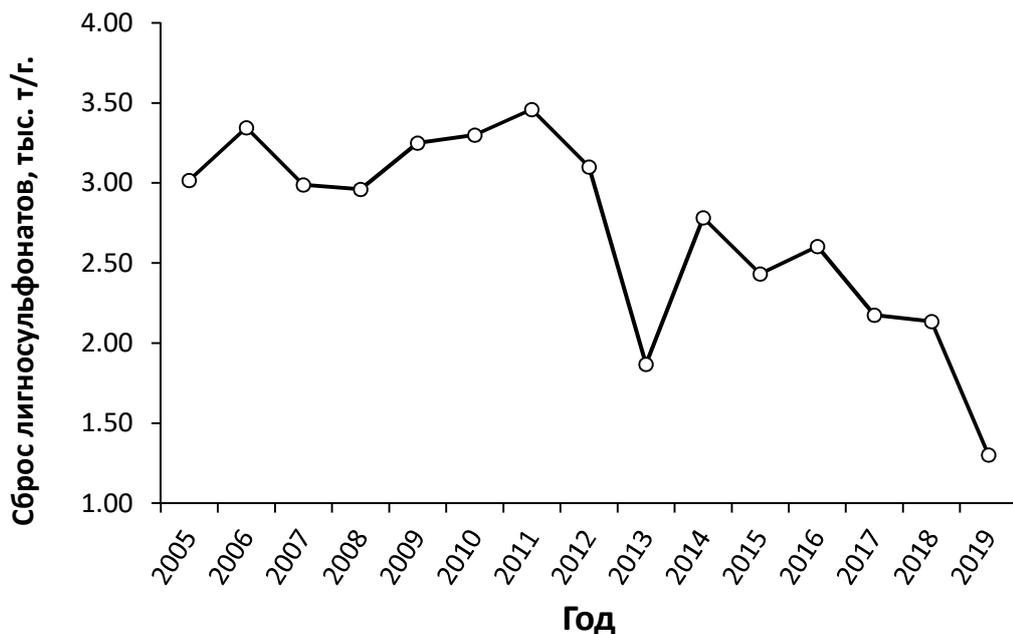


Рисунок 5.15 – Динамика поступления ЛСФ в Кондопожскую губу Онежского Озера со сточными водами Кондопожского ЦБК в 2005-2019 гг. [28-41]

Таблица 5.7 – Физико-химические показатели и содержание загрязняющих веществ в сточных водах Кондопожского ЦБК в 1997-1999 и 2015 гг. (по архивным данным лаборатории Гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН)

Показатели	Зима 1997 г.	Лето 1998 г.	Весна 1999 г.	Лето 1999 г.	Осень 2015 г.
Взвешенное вещество, мг/л	40,0	122,6	83,3	146,5	4,5
Электропроводность, мкСм/см	-	-	429	-	303
ПО, мгО/л	406	999	1745	1645	300
ХПК, мгО/л	-	-	-	-	458
БПК ₅ , мгО ₂ /л	183	58,3	19,2	732	8,7
R _{мин} , мкг/л	1765	15	17	1419	300
R _{общ} , мкг/л	2321	463	752	-	665
N _{общ} , мг/л	7,9	3,2	1,9	6,0	15,7
ЛСФ, мг/л	150	140	-	200	-

Примечание: прочерк – отсутствие данных

В отличие от других специфических загрязняющих веществ, содержащихся в точных водах ЦБК, ЛСФ представляют собой трудноокисляемые соединения [87] и благодаря рассеивающему их выпуску могут распространяться далеко от места сброса, а также захораниваться в донных отложениях, вызывая гибель бентосных сообществ [55]. Поэтому оценку загрязнения воды этими веществами необходимо проводить на регулярной основе в качестве экологического мониторинга в зоне влияния сточных вод ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы.

В этой связи важной задачей является не только установить концентрацию загрязняющих веществ (ЛСФ), но и оценить, какой вклад они вносят в состав ОВ природных вод. Для решения этой задачи была проведена оценка содержания и распределения ЛСФ (как компонента антропогенного аллохтонного ОВ), ГВ (как основного компонента природного ОВ) и легкоокисляемого ОВ (компоненты природного и антропогенного ОВ) в воде Кондопожской губы Онежского озера. Кроме того, в воде определялись значения температуры, электропроводности, ЦВ, ХПК_{исх}, а также концентрация R_{общ}. Исследование осуществлялось в период открытой воды 2018 г. и в период ледостава в 2019 г. Всего в рамках исследования было отобрано 95 проб воды. Данные по содержанию и долям компонентов ОВ представлены в виде средневзвешенных по объему.

Содержание общего ОВ в Кондопожской губе в течение всего периода исследований варьировало в пределах от 16,8 до 44,0 мгО/л и в среднем составляло 24,0±5,4. Максимальные концентрации (20,3-44,0 в среднем 27,2±5,1 мгО/л), как и следовало ожидать, отмечались в вершинной части губы и были обусловлены поступлением вод р. Суны и сточных вод ЦБК. Содержание ОВ постепенно снижалось по мере удаления от источников его поступления и было минимальным на выходе из губы, при этом в средней части наблюдались промежуточные значения (таблица 5.8). Все измеренные физико-химические и химические параметры воды

изменялись от вершины губы к ее внешней части: значение электропроводности увеличивалось, а содержание $P_{\text{общ}}$, ЦВ, ХПК_{исх} и ЛСФ уменьшалось (таблица 5.8). В сезонном аспекте содержание ЛСФ уменьшалось от зимы (в среднем 7,7 мг/л) к лету (в среднем 1,6 мг/л), в то время как весной и осенью их концентрации были близки (в среднем 3,5 и 4,0 мг/л соответственно). В многолетнем плане значимых изменений между содержанием ЛСФ в 2008-2009 и 2018-2019 гг. в Кондопожской губе выявлено не было [64].

Распределение ЛСФ по вертикальному профилю Кондопожской губы отличалось в различные сезоны года. Весной, после прогрева воды, и летом ЛСФ распространялись в средней толще водных масс в виде факела, который достигал центрального района губы (рисунок 5.16). В весенний период максимальные концентрации наблюдались на станциях К3 и К4 на глубине 3,5 и 6,0 м соответственно, а летом – в поверхностном слое на глубине 0,5-2,0 м. Как было установлено ранее [153; 158], период открытой воды на распределение сточных вод в губе влияет направление и скорость ветра. При северо-восточном ветре усиливается вынос веществ в сторону внешней части губы, а при юго-восточном, наоборот, происходит их «запирание» в вершине. Во время отбора проб в весенний и летний периоды 2018 г. наблюдался слабый ветер юго-западного направления, поэтому активного распространения ЛСФ в сторону открытого озера не наблюдалось и факел едва достигал станции К50. Во время осенней гомотермии происходило равномерное перемешивание водных масс и концентрирование ЛСФ в вершине губы (рисунок 5.16), которое усиливалось благодаря юго-восточному ветру. Поэтому в районе выпуска сточных вод на станции К3 в этот период их содержание мало менялось от поверхности ко дну и составляло 8,0-10,2 мг/л.

Таблица 5.8 – Значения физико-химических и химических показателей в различных районах Кондопожской губы в 2018-2019 гг. (средневзвешенные по объему)

Район губы (станции)	Температура, °С	α, мкСм/см	$P_{\text{общ}}$, мкг/л	ЦВ, мгPt-Со/л	ХПК _{исх} , мг О/л	ЛСФ, мг/л
Вершинный (К3 и К4)	$\frac{0,7 - 13,9}{7,2 (4,7)}$	$\frac{20,9 - 40,7}{31,7 (6,1)}$	$\frac{27 - 84}{46 (22)}$	$\frac{47 - 84}{64 (14)}$	$\frac{21,8 - 35,0}{27,7 (4,9)}$	$\frac{1,5 - 14,4}{6,6 (4,3)}$
Центральный (К50 и К6)	$\frac{0,8 - 9,3}{5,8 (3,2)}$	$\frac{28,7 - 39,1}{34,8 (3,6)}$	$\frac{19 - 34}{24 (5)}$	$\frac{40 - 55}{48 (6)}$	$\frac{17,8 - 25,9}{21,0 (2,7)}$	$\frac{1,3 - 8,3}{3,1 (2,3)}$
Внешний (К7)	$\frac{4,1 - 9,1^*}{7,1 (2,6)}$	$\frac{31,0 - 37,2}{34,9 (3,4)}$	$\frac{8 - 17}{13 (5)}$	$\frac{35 - 46}{40 (5)}$	$\frac{16,8 - 18,9}{17,9 (0,9)}$	$\frac{0,3 - 2,9}{1,6 (1,1)}$
Вся губа	$\frac{\mathbf{0,7 - 13,9}}{\mathbf{6,6 (3,7)}}$	$\frac{\mathbf{20,9 - 40,7}}{\mathbf{33,5 (4,8)}}$	$\frac{\mathbf{8 - 84}}{\mathbf{28 (19)}}$	$\frac{\mathbf{35 - 84}}{\mathbf{53 (14)}}$	$\frac{\mathbf{16,8 - 35,0}}{\mathbf{23,1 (5,3)}}$	$\frac{\mathbf{0,3 - 14,4}}{\mathbf{4,6 (3,7)}}$

Примечание: Числитель – пределы колебаний, знаменатель – среднее значение и стандартное отклонение; * – значения температуры во внешней части губы даны только для периода открытой воды.

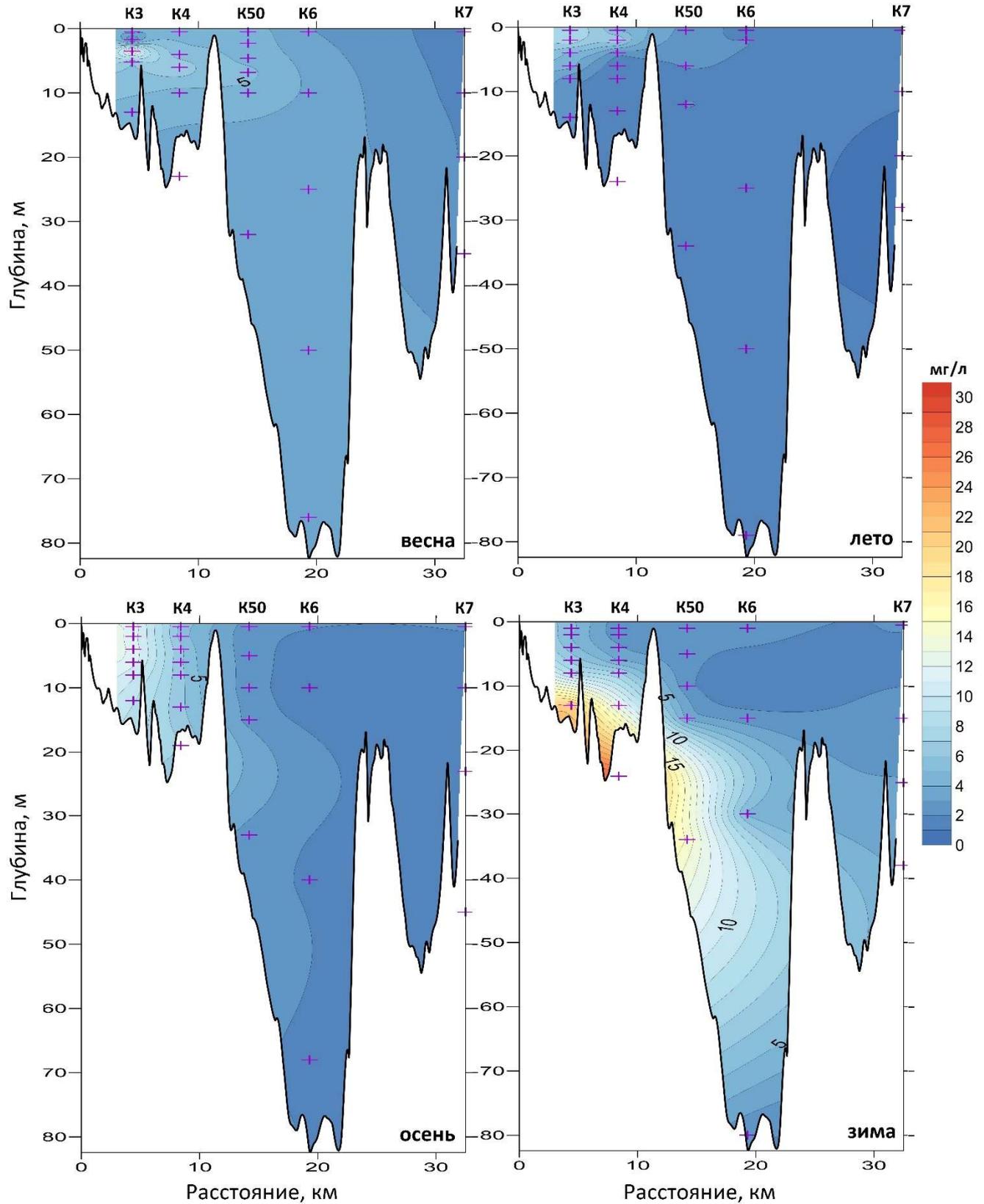


Рисунок 5.16 – Распределение ЛСФ (мг/л) по вертикальному профилю Кондопожской губы (станции К3, К4, К50, К6, К7) весной-осенью 2018 г. и зимой 2019 г.

В период ледостава в губе наблюдаются максимальные концентрации загрязняющих веществ, поскольку этот период водообмен с открытой частью озера замедлен и разбавление сточных вод обычно минимально [158]. Принято считать, что зимой распространение ЛСФ происходит в виде факела ниже средних, но выше придонных слоев водной толщи, что особенно ярко наблюдается в центральной части губы [64; 153]. Кроме того, известно, что воды р. Суны зимой оказывают существенное влияние на разбавление сточных вод ЦБК, вытесняя их по направлению к центральной части [87]. В рамках настоящего исследования был уточнен характер распространения сточных вод по профилю Кондопожской губы в зимний период. Сточные воды, обладая большей плотностью, из рассеивающего источника опускаются в нижние слои водной толщи и распространяются в вершине залива (станции К3 и К4) непосредственно у дна, на что указывают максимальные концентрации ЛСФ – 17,9 и 23,7 мг/л соответственно. Однако, достигнув центральных глубоководных районов (станции К50 и К6), их движение продолжается в среднем слое водных масс на глубине 30 м, где они и рассеиваются. Таким образом, большая их часть постепенно опускается на дно в глубоководном районе (станция К6), а небольшая часть достигает внешней части губы (рисунок 5.16). Необходимо отметить, что на станции К7 максимальная концентрация ЛСФ наблюдалась зимой (2,9 мг/л), а в период открытой губы она была минимальной (0,3 мг/л).

Содержание и распределение гумусовых веществ и легкоокисляемого ОВ в воде

Кондопожской губы в 2018-2019 гг.

Гумусовые вещества

Содержание ГВ в воде Кондопожской губы варьировало в пределах от 10,0 до 20,1 мгО/л и в среднем составляло $14,6 \pm 2,6$ мгО/л. Как и в случае с ЛСФ, основной источник поступления их в губу расположен в ее вершине (р. Суна), поэтому их пространственное распределение по продольному разрезу губы имеет схожий характер. Так, максимальная концентрация ГВ была установлена в вершинной части губы, где в среднем она составляла $16,6 \pm 3,0$, а минимальная их концентрация наблюдалась во внешней части и в среднем была $13,4 \pm 0,9$ мгО/л. В целом содержание ГВ в Кондопожской губе в 2018-2019 гг. было ниже, по сравнению с Петрозаводской губой, но выше, чем в центральной части Онежского озера в 2016-2017 гг. [47].

Несмотря на то, что источники ГВ и ЛСФ расположены в вершине губы, пространственное распределение ГВ по разрезу губы имеет ряд характерных отличий (рисунок 5.17). Так, весной в вершине губы большая часть речных вод распространялась в верхних слоях водной толщи, о чем свидетельствуют максимальные концентрации ГВ на станциях К3 на глубине 0,5-1,7 м и К4 – 0,5-4,0 м. Такая же картина наблюдалась и в летний период, а их содержание на глубине 0,5-4,0 м ст. К3 составляло 14,7-18,1 мгО/л и соответствовало таковому в устье р. Суна (17,0 мг О/л). Осенью речные воды отличаются более низкими температурами (ближе к температуре

максимальной плотности 4 °С) и соответственно большей плотностью по сравнению с озерными, температура которых еще оставалась существенно выше 4° С, и по этой причине они опускались ко дну, о чем свидетельствует наибольшее содержание ГВ в нижних слоях воды (8,0-12,0 м), тогда как сточные воды распространялись в верхних слоях водного столба (0,5-6,0 м), где и отмечались максимальные концентрации ЛСФ.

В зимний период, как и в другие сезоны, выявлены отличия в распределении ГВ (рисунок 5.17) и ЛСФ (рисунок 5.16) по разрезу губы. Так, в вершине губы (на станции К3) ГВ распространялись в основном на глубине 4,0-8,0 м, о чем свидетельствуют их максимальные концентрации – 21,5-23,2 мгО/л, а в придонном горизонте (13,0 м) их концентрация была ниже – 15,7 мгО/л. По мере продвижения от станции К3 к станции К4 происходит постепенное опускание речных вод в придонные слои водного столба, о чем свидетельствует максимальное содержание ГВ на этой станции на глубинах 8,0-24,0 м. Максимальные концентрации ЛСФ также были отмечены на станции К4 в нижних слоях (рисунок 5.16). Это говорит о том, что при удалении от вершины губы, отмечалось некоторое рассеивание речных вод и смешение их со сточными, о чем свидетельствуют максимальные значения ХПК на станции К4 (44,0 мгО/л). В центральной части губы происходило интенсивное рассеивание ГВ и антропогенного аллохтонного ОВ в толще озерных водных масс. К внешней части Кондопожской губы они полностью равномерно распределялись по водному столбу, о чем свидетельствовало минимальное содержание ГВ в этом районе (13,0-14,0 мгО/л).

Таким образом, речные воды оказывают существенное влияние на разбавление сточных вод ЦБК. Однако их перемешивание происходит не сразу, а постепенно вдоль по разрезу губы, что особенно хорошо видно в вершинной ее части на станциях К3 и К4, где в различные сезоны удается в разной степени идентифицировать как речные, так и сточные воды. В центральной и внешней частях губы они постепенно рассеиваются в толще озерных водных масс и равномерно распределяются по всему водному столбу.

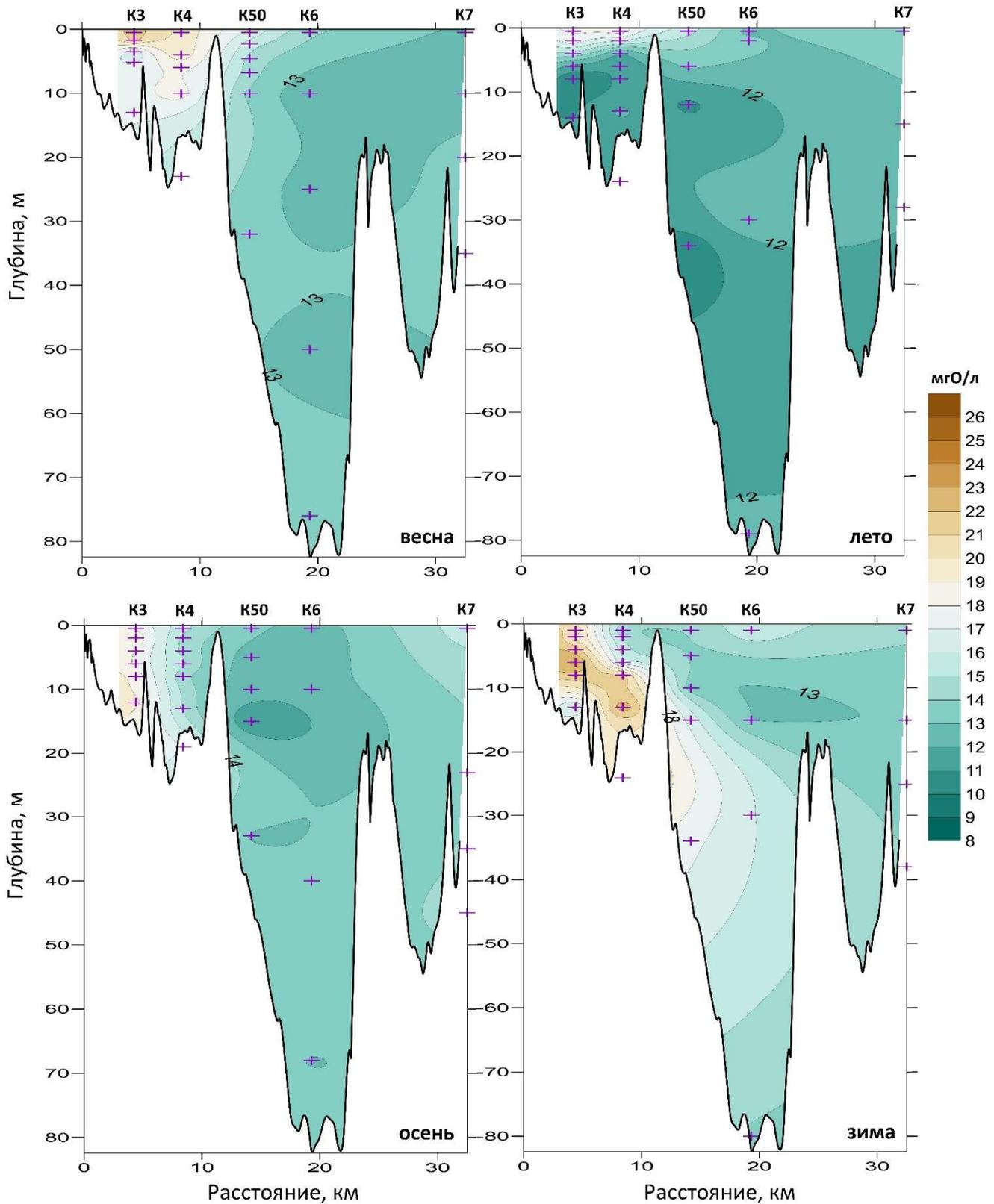


Рисунок 5.17 – Распределение ГВ (по ХПК, мгО/л) по вертикальному профилю Кондопожской губы (станции К3, К4, К50, К6, К7) весной-осенью 2018 г. и зимой 2019 г.

Легкоокисляемое ОВ

Биохимически легкоокисляемое ОВ, к которому относятся вещества как автохтонного ОВ, так и сточных вод (фенолы, сахара, фурфурол и др.), присутствовало в воде губы в существенно меньшем количестве, чем ГВ. Общее количество легкоокисляемого ОВ (по ХПК) изменялось от 1,0 до 8,7 мгО/л и в среднем составляло $3,9 \pm 2,5$ мгО/л. Существенных отличий в среднем содержании легкоокисляемого ОВ в различных районах губы не наблюдалось, только во внешней части его содержание было несколько меньше, по-видимому, за счет отдаления от источника поступления загрязняющих веществ.

Тем не менее, удалось выявить закономерности сезонного хода содержания легкоокисляемого ОВ в Кондопожской губе. Максимальное его средневзвешенное содержание было установлено летом (в среднем $7,4 \pm 1,4$ мгО/л), что, является закономерным и связано с активными продукционными процессами в этот период. Минимальное содержание легкоокисляемого ОВ (в среднем $1,5 \pm 0,5$ мгО/л) наблюдалось зимой, когда автохтонного ОВ в воде крайне мало, и в его составе преобладали загрязняющие вещества. Приняв, что зимой легкоокисляемое ОВ представлено в основном антропогенным ОВ, а динамика поступления сточных вод постоянна на протяжении года, можно заключить, что в составе легкоокисляемого ОВ губы превалирует автохтонное ОВ, в то время как доля антропогенного ОВ в его составе составляет менее 20 %.

Состав органического вещества воды Кондопожской губы в 2018-2019 гг.

С помощью предложенной методики установлены доли природного аллохтонного ОВ (ГВ), антропогенного ОВ (ЛСФ), а также легкоокисляемого ОВ в общем пуле ОВ для различных районов Кондопожской губы, в различные гидрологические сезоны (рисунок 5.18).

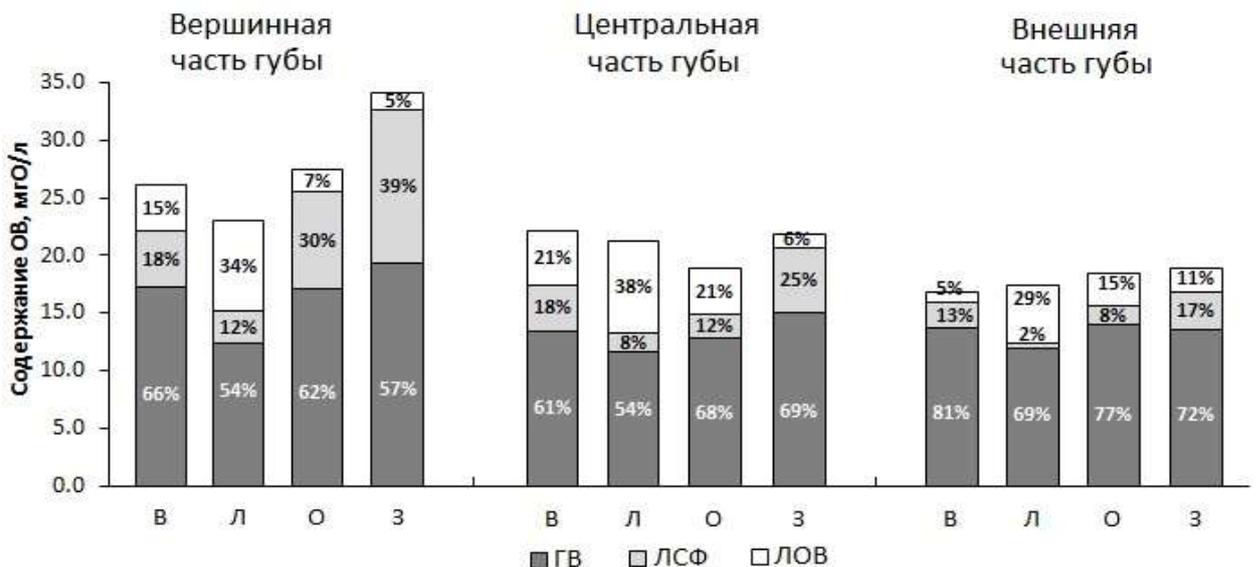


Рисунок 5.18 – Соотношение ЛСФ, ГВ и легкоокисляемого ОВ (ЛОВ) в составе ОВ в Кондопожской губе по сезонам 2018-2019 гг. (В – весна, Л – лето, О – осень, З – зима)

Максимальная доля ЛСФ в общем содержании ОВ была установлена зимой в вершине Кондопожской губы (39 %), а минимальная – летом на станции К7 (рисунок 5.18). Сезонная динамика доли ЛСФ в составе ОВ была четко выражена: наблюдалось ее уменьшение от зимы (в среднем 29 % от ОВ) к лету (в среднем 8 %), что связано с увеличением степени разбавления сточных вод в период весеннего половодья стоком р. Суны, активного ветрового перемешивания и поступления озерных вод летом, а также с вертикальным температурным перемешиванием осенью. В то время как зимой происходит концентрирование сточных вод в придонных слоях воды, а на их разбавление в основном влияют речные воды Суны. Что касается распределения ЛСФ в различных частях губы, то, как и следовало ожидать, максимальная их доля была установлена в вершине губы рядом с источником их поступления (в среднем 26 % от ОВ), которая постепенно снижалась и к выходу из губы становилась минимальной (в среднем 10 % от ОВ). Таким образом, можно заключить, что ЛСФ внося существенный вклад в общий пул ОВ Кондопожской губы Онежского озера, нарушают естественный баланс ОВ и в значительной степени его преобразуют. Это свидетельствует о серьезном многолетнем антропогенном воздействии на экологическую обстановку Кондопожской губы, что наиболее ярко проявляется в вершине залива. О нарушении экологического равновесия в губе свидетельствуют полученные ранее данные в результате исследования изменения структуры сообществ зоопланктона и бентоса [54; 55]. Так, в Кондопожской губе отмечалось снижение разнообразия бентосных сообществ за счет выпадения из их состава наиболее чувствительных видов (*Monoporeia affinis* Lindstr. (Bousfield) и *Pallasiola quadrispinosa* Sars.) к находящимся в донных отложениях токсичным формам ОВ [54].

По мере удаления от вершины к внешней части губы доля ГВ увеличивалась, тогда как ЛСФ закономерно уменьшалась (рисунок 5.18). Доля ГВ на станции К7 составила 75 % от ОВ и была сопоставима с их относительным средним содержанием в Петрозаводской губе как в 2016-2017 гг. [47], так и в более поздние периоды (глава 5.3.1). На станции К3, где происходит сброс сточных вод, доля ГВ была наименьшей (51-64 %) за счет близости к источнику загрязнения. Сезонная динамика доли ГВ в составе ОВ выражена довольно слабо, минимальные значения наблюдаются летом (в среднем 57 %), а в остальные сезоны они выше: весной и осенью – в среднем 67 %, а зимой – 64 %.

В незагрязненных водных объектах Карелии в составе аллохтонного ОВ на ГВ приходится в среднем 96 % (глава 5.3.1). В Кондопожской губе это значение было ниже (в среднем 76 %), особенно в вершине губы – 67-78 в среднем 72 %, в центральной части – 77-87 в среднем 81 %. Только во внешнем районе доля ГВ в составе аллохтонного ОВ была выше и составляла в среднем 88 %, хотя она была немного меньше доли, установленной в Петрозаводской губе за всё время исследований (94 %). Уменьшение доли ГВ также свидетельствует о значительном преобразовании состава ОВ в Кондопожской губе за счет поступления в воду ЛСФ со сточными водами ЦБК, доля которых от аллохтонного ОВ изменялась в губе пределах от 7 до 33 % и в среднем составляла 24 %.

Доля легкоокисляемого ОВ, в отличие от содержания ЛСФ, наоборот увеличивалась от зимы (5-11 % от ОВ) к лету (29-38 %), что, по-видимому, было вызвано динамикой продукционных процессов в течение года, усиление которых в летний период приводило к росту содержания автохтонного ОВ в воде. В период открытой воды минимальное количество легкоокисляемого ОВ наблюдалось во внешней части губы. В тоже время, максимальные его доли, отмеченные летом в вершинной и центральной частях губы (рисунок 5.18), по-видимому, связаны с активными продукционными процессами в результате антропогенного евтрофирования этих районов губы [310]. Это подтверждается повышенными концентрациями Chl «а» в поверхностном слое воды в вершине и центре губы (7,4 и 9,1 мкг/л соответственно) летом 2018 г. [178], в то время как в целом для экосистемы Онежского озера характерна низкая биопродуктивность, и в период открытой воды средняя концентрация $P_{\text{общ}}$ в водоеме составляет 8 мкг/л, а Chl «а» – 1,1 мкг/л [57].

Таким образом, ЦБК оказывает существенное влияние на химический состав воды в губе, что подтверждается высокой долей ЛСФ (в среднем 20 %). По сравнению с другими районами Онежского озера в Кондопожской губе вклад ГВ в общий пул ОВ является минимальным. В среднем на них приходится 63 % против 75-79 % в других районах озера (рисунок 5.19), что указывает на значительную перестройку состава ОВ воды Кондопожской губы. Доля легкоокисляемого ОВ была примерно в три раза меньше, чем ГВ, и в среднем составляла 17 % от общего содержания ОВ.



Рисунок 5.19 – Соотношение ЛСФ, ГВ и легкоокисляемых веществ (ЛОВ) в составе ОВ воды различных районов Онежского озера

Подводя итог, можно резюмировать, что доля антропогенного ОВ (ЛСФ) в Кондопожской губе отдельные моменты времени достигала практически 40 % от общего ОВ, что говорит о существенном преобразовании состава ОВ в этом районе Онежского озера. Такие высокие

значения были установлены в зимний период в вершинной части губы, на которой в наибольшей степени сказывается антропогенное воздействие от расположенного там ЦБК. Эти данные свидетельствуют, что сброс ЛСФ со сточными водами ЦБК нарушает экологическую обстановку в губе, что подтверждается ранее полученными данными об изменении состояния и состава сообществ зоопланктона и бентоса в этом районе озера. Стоит отметить, что по мере удаления от вершины губы доля ЛСФ постепенно снижается и на выходе из нее становится минимальной. Несмотря на интенсивное загрязнение, ГВ все же преобладают в Кондопожской губе, хотя их количество значительно меньше, чем в других районах озера.

Для уменьшения негативного воздействия ЦБК на экосистему Кондопожской губы Онежского озера необходимо минимизировать поступление его сточных вод, в том числе сократить или полностью прекратить сброс ЛСФ в залив. Однако, даже в таком случае на восстановление экосистемы этого района озера понадобится много времени. Это связано с тем, что за многолетнюю историю работы комбината в донных отложениях вершинной части губы накопилось значительное количество техногенных осадков (толщина слоя местами может достигать 5 м), содержащие остатки целлюлозы, бумажной пульпы и коры [55]. Концентрация ЛСФ в таких осадках составляет $100-600 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$, а фенолов – $10-55 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ [228]. При отсутствии кислорода в придонном слое воды, который расходуется на окисление антропогенного ОВ в поверхностном слое осадков, из их толщи происходит обратное поступление в воду значительного количества загрязняющих веществ, включая ЛСФ [55]. Учитывая медленную скорость окисления ЛСФ [87], восстановление донных осадков будет происходить в течение длительного времени. Также серьезную антропогенную нагрузку оказывает поступление биогенных элементов со сточными водами ЦБК, которые применяются на станции биологической очистки. Снижение поступления фосфора приведет к снижению продуктивности в этом районе озера и уменьшению образования легкоокисляемого ОВ.

В данном разделе представлена информация о многолетних исследованиях химического состава ОВ разнотипных водных объектов Карелии, проведенных на новой методической основе. В процессе работы выявлено, что для них характерна высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ, обусловленная, в первую очередь, влиянием водосборной территории (площади водосбора, его озерности и заболоченности). Во вторую очередь влияние на содержание аллохтонного ОВ также оказывают такие факторы, как сезонные колебания водного стока и погодные факторы, что особенно выражено для рек. Выявлено, что в водных объектах исследованного региона содержание растворенного автохтонного ОВ изменяется слабо, что обусловлено их нахождением в одной климатической зоне, что в свою очередь обуславливает близкие скорости протекания продукционных процессов, которые не зависят от уровня трофии

озер. Основные различия между водными объектами различной трофии по содержанию автохтонного ОВ наблюдаются в период вегетации при активном развитии фитопланктона, особенно в эвтрофных объектах, что отражается на резком увеличении содержания взвешенной формы автохтонного ОВ.

ГВ преобладают в общем составе ОВ (в среднем их доля составляет 70 % от ОВ), при этом их концентрация в реках выше, чем в озерах, что связано с процессами выноса их с водосборной территории с речным стоком, а также трансформацией и осаждения в озерных системах. В незагрязненных водных объектах Карелии ГВ являются доминирующим природным компонентом аллохтонного ОВ, в среднем на них приходится 96 %, а соотношение фульвовых и гуминовых кислот в среднем составляет 6:1.

В рамках текущего исследования на примере Кондопожской губы Онежского озера проведена оценка загрязнения воды специфическими органическими загрязнителями (ЛСФ) поступающими со сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы. Установлено, что ЛСФ вносят существенный вклад в общий пул ОВ в данном районе озера (в среднем 20 %), в результате чего происходит преобразование всего состава ОВ, что особенно заметно в вершинной части губы, рядом с источником их поступления. Ранее проведенная биоиндикация загрязнения показала, что многолетнее антропогенное воздействие на экосистему Кондопожской губы привело к изменению экологической обстановки этого залива. Даны рекомендации по уменьшению антропогенного воздействия ЦБК на экосистему данного района озера.

Заключение

1. Разработана новая методика, позволяющая разделить ОВ разнотипных поверхностных вод на автохтонную и аллохтонную составляющие и характеризующаяся простотой реализации и высокой скоростью проведения, а также достаточной для экологических исследований точностью ($Sr = 1,5$ мгО/л или 3 % от ОВ). Достоверность разделения ОВ статистически подтверждена несколькими независимыми способами. На основе предложенной методики разработан новый методический подход к определению природной (ГВ) и антропогенной (ЛСФ) составляющих в зоне влияния ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы. Данный подход может быть применен для проведения экологического мониторинга загрязненных и незагрязненных вод. Разработано новое устройство для определения органического углерода в пробах воды, которое позволяет с достаточной точностью ($Sr = 0,1-0,5$ мгС/л) проводить прямое измерение общего, растворенного и взвешенного органического углерода в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 мгС/л, что подтверждено в ходе международного сличения результатов химического анализа.

2. Определены константы скоростей трансформации автохтонного и аллохтонного ОВ, для периода открытой воды они составили 0,0130 и 0,0013 сутки⁻¹, а для периода ледостава – 0,007 и 0,0007 сутки⁻¹ соответственно. Количественно доказано, что автохтонное ОВ – легкоокисляемое, а аллохтонное – трудноокисляемое, причем скорость трансформации первого ОВ в 10 раз выше, чем второго.

3. Установлено, что для разнотипных водных объектов Карелии характерна высокая вариабельность содержания аллохтонного ОВ, обусловленная, в первую очередь, влиянием водосборной территории (площади водосбора, его озерности и заболоченности), а во вторую, сезонными колебаниями водного стока и погодными факторами, что особенно ярко проявляется в реках. С другой стороны, содержание растворенного автохтонного ОВ в исследованных водных объектах изменяется слабо из-за близких скоростей протекания продукционных процессов в исследованном регионе, что в свою очередь связано с их нахождением в одной климатической зоне. Отличия между водными объектами различной трофии по содержанию автохтонного ОВ вызваны изменением содержания взвешенной его формы, которые наблюдаются в период вегетации при активном развитии фитопланктона, что особенно заметно в эвтрофных водных объектах.

4. Определено, что ГВ преобладают в общем пуле ОВ (в среднем их доля составляет 70 % от ОВ), при этом их концентрация в реках выше, чем в озерах, что связано с процессами выноса их с водосборной территории с речным стоком, а также трансформацией и осаждением в озерах. В незагрязненных водных объектах Карелии ГВ являются доминирующим природным компонентом аллохтонного ОВ, в среднем на них приходится 96 %. В составе ГВ преобладают

фульвовые кислоты (84 %), гуминовые в среднем составляют 16 %, а их соотношение в среднем составляет 6:1.

5. Проведенная оценка загрязнения экосистемы Кондопожской губы Онежского озера специфическими органическими загрязнителями (ЛСФ), поступающими со сточными водами ЦБК с сульфитной варкой целлюлозы, показала, что ЛСФ вносят существенный вклад в общий пул ОВ в данном районе озера (в среднем 20%), в результате чего происходит преобразование всего состава ОВ в губе. Это особенно заметно в вершинной части губы, рядом с источником их поступления. В этой связи даны рекомендации по снижению антропогенного воздействия ЦБК на экосистему данного района Онежского озера.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования весьма обширны. Они обусловлены тем, что составляющие ОВ поверхностных вод являются неотъемлемым компонентом глобального цикла углерода. В связи с этим могут быть актуальны следующие направления исследования: увеличение поступления аллохтонного ОВ с водосборной территории (браунификация) в результате глобального изменения климата; вклад различных составляющих ОВ, и в особенности аллохтонного ОВ, в эмиссию парниковых газов; определение стока биогенных элементов в составе ОВ различного происхождения, в частности вынос органического фосфора с терригенным стоком, а также их влияние на протекание продукционных процессов в водных объектах. Кроме того, перспективным направлением является изучение взаимодействия ГВ со стойкими загрязнителями (органическими соединениями, тяжелыми металлами, частицами микропластика); оценка вклада различных органических загрязнителей в состав ОВ и их влияние на экологическую обстановку водных экосистем.

Список сокращений и условных обозначений

- Авт ОВ – содержание автохтонного органического вещества
- Алл ОВ – содержание аллохтонного органического вещества
- $A_{\text{орг}^-}$ – анионы органических кислот
- БПК – биохимическое потребление кислорода
- БПК_t – БПК за определенное количество времени (БПК₅ – за 5 суток, БПК₂₀ – за 20 суток)
- БПК_{полн} – БПК полное
- Взв авт ОВ – содержание взвешенного автохтонного органического вещества
- ГВ – гумусовые вещества
- ГК – гуминовые кислоты
- ГЭС – гидроэлектростанция
- ДЭАЭ-целлюлоза – диэтиламиноэтилцеллюлоза
- E_2/E_3 – соотношение значений светопоглощения при длинах волн 250 и 365 нм
- E_2/E_4 – соотношение значений светопоглощения при длинах волн 254 и 436 нм
- E_4/E_6 – соотношение значений светопоглощения при длинах волн 465 и 665 нм
- ЛОВ – легкоокисляемое органическое вещество
- ЛСФ – лигносульфонаты
- ОВ – органическое вещество
- ОВ_{исх} – исходное органическое вещество
- ПДК – предельно допустимая концентрация
- ПО – перманганатная окисляемость
- Раств авт ОВ – содержание растворенного автохтонного органического вещества
- ТБО – твердые бытовые отходы
- ФК – фульвовые кислоты
- ХПК – химическое потребление кислорода
- ХПК_{взв} – ХПК взвешенного органического вещества
- ХПК_{ГВ} – ХПК гумусовых веществ
- ХПК_{исх} – ХПК в исходной воде, характеризующее общее содержание органического вещества
- ХПК_{ЛОВ} – ХПК легкоокисляемого органического вещества
- ХПК_{после сорб} – ХПК в воде после проведения сорбции
- ХПК_{центр} – ХПК в центрифугированной воде, характеризующее растворенное содержание органического вещества
- ЦБК – целлюлозно-бумажный комбинат
- ЦВ – цветность

- $(J_{\text{инт}})_{\text{вид}}$ – интегральная интенсивность в видимой области спектра (400-700 нм)
- κ – электропроводность
- Chl «а» – хлорофилл «а»
- $C_{\text{орг}}$ – органический углерод
- DAX-8 – полиметилакрилатная смола
- DV – оптическая плотность
- $Fe_{\text{взв}}$ – взвешенное железо
- $Fe_{\text{ГВ}}$ – железо, связанное с гумусовыми веществами
- $Fe_{\text{ион}}$ – ионная форма железа
- $Fe_{\text{общ}}$ – железо общее
- $Fe_{\text{раст}}$ – растворенное железо
- Hum – показатель гумусности воды
- K – константа скорости потребления кислорода
- $k_{\text{авт}}$ – константа скорости трансформации автохтонного органического вещества
- $k_{\text{авт}}^0$ – начальная константа скорости трансформации автохтонного органического вещества
- $k_{\text{алл}}$ – константа скорости трансформации аллохтонного органического вещества
- $N_{\text{орг}}$ – органический азот
- $P_{\text{Fe-связ}}$ – железо-связанный фосфор
- PVP – поливинилпирролидановая смола
- $P_{\text{авт-связ}}$ – автохтонно-связанный фосфор
- $P_{\text{взв}}$ – взвешенный фосфор
- $P_{\text{мин}}$ – минеральный фосфор
- $P_{\text{общ}}$ – фосфор общий
- $P_{\text{орг}}$ – органический фосфор
- $P_{\text{раст}}$ – растворенный фосфор
- SUVA₂₅₄ – специфический показатель поглощения в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 254 нм
- SUVA₂₈₅ – специфический показатель поглощения в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 285 нм
- t – время
- XAD-1, XAD-2, XAD-3 – стирол-дивинилбензолные смолы
- XAD-7, XAD-8 – полиакриловые эфирные смолы
- γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа
- $r_{\text{авт}}$ – доля автохтонного органического вещества

$\rho_{\text{авт раств}}$ – Доля растворенного автохтонного органического вещества

$\rho_{\text{алл}}$ – Доля аллохтонного органического вещества

$\Sigma_{\text{и}}$ – сумма ионов

$\Sigma_{\text{кат}}$ – сумма катионов

ν – скорость окисления органического вещества

$\nu_{\text{авт}}$ – скорость окисления автохтонного органического вещества

$\nu_{\text{алл}}$ – скорость окисления аллохтонного органического вещества

Список литературы

1. Автоматизированная информационная система «Обработка гидрохимической информации и оценка состояния водных объектов (АИС «ОГХИ»)» А.с. прог. ЭВМ на программу для ЭВМ № 2010612351 Рос. Федерация от 31.04.2010 / М. Б. Зобков; Бюл. RU ОБПБТ, 2010. №2 (71). – С.563.
2. Агатова, А. И. Биохимические подходы и методы исследования морских экосистем на примере Черного и Азовского морей / А. И. Агатова, Н. М. Лапина, Н. И. Торгунова // Материалы VII Международной конференции «Современные рыбохозяйственные и экологические проблемы Азово-Черноморского региона». – Керчь: ЮгНИРО. – 2012. – Т. 1. – С. 226-232.
3. Агатова, А. И. Биохимические подходы к оценке продуктивности вод Мирового океана / А. И. Агатова // Труды ВНИРО. – 2014. – Т. 152. – С. 15-40.
4. Агатова, А. И. Биохимические показатели трофности морских экосистем / А. И. Агатова, Н. М. Лапина, Н. И. Торгунова // Вопросы пром. океанологии. – 2007. – Вып. 4., №1. – С. 88-98.
5. Агатова, А. И. Органическое вещество и скорости его трансформации в нерестово-нагульных озерах Камчатки / А. И. Агатова, Н. М. Лапина, Н. И. Торгунова, В. В. Сапожников, Л. В. Миловская // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, №6, – С. 691- 701.
6. Агатова, А. И. Скорости процессов деструкции органического вещества в центральной части Арктического бассейна / А. И. Агатова, Н. М. Лапина, Н. И. Торгунова // Океанология. – 2011. – Т. 51., №. 5. – С. 827-836.
7. Аккумуляция углерода в лесных почвах и сукцессионный статус лесов; под ред. чл.-корр. РАН Н. В. Лукиной. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2018. – 232 с.
8. Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике; под ред. П. А. Лозовика, Н. А. Ефременко. – СПб.: Нестор-История, 2017. – 272 с.
9. Балаганский, А. Ф. Ресурсы речного стока и водный баланс / А. Ф. Балаганский, В. А. Карпечко, В. А. Литвиненко, Ю. А. Сало // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. – С. 31-38.
10. Башенхаева, Н. В. Органическое вещество в воде реки Селенги / Н. В. Башенхаева, В. Н. Синюкович, Л. М. Сороковикова, Т. В. Ходжер // География и природные ресурсы. – 2006. – № 1. – С. 47-54.
11. Бернатонис, П. В. Органические вещества в водах сапропелевых озер Томской области / П. В. Бернатонис, Ю. Г. Копылова, В. К. Бернатонис, Э. Д. Рябчикова, В. С. Архипов // Вестник Томского государственного университета. – 2011. – №348. – С. 161-164.

12. Бикбулатов, Э. С. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах / Э. С. Бикбулатов. – Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский дом печати», 2009. – 289 с.
13. Бикбулатов, Э. С. Метод определения органического углерода в природных водах / Э. С. Бикбулатов, Б. А. Скопинцев // Методы анализа природных и сточных вод. Т 5. Проблемы аналитической химии. – М.: «Наука», 1977. – С. 171-176.
14. Бикбулатов, Э. С. Определение общего содержания растворенных углеводов в природных водах в присутствии гумусовых веществ / Э. С. Бикбулатов, Б. А. Скопинцев // Гидрохим. Матер. – 1974. – Т.60. – С. 80.
15. Бородулина, Г. С. Роль подземного стока в формировании химического состава поверхностных вод / Г. С. Бородулина // Водные объекты города Петрозаводска: Учебное пособие; Ред. А. В. Литвиненко, Т. И. Регеранд. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. – С. 40-42.
16. Бульон, В. В. Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в трофической цепи озерных экосистем / В. В. Бульон // Труды Зоологического института РАН. – 2017. – Т. 321, № 2. – С. 115-128.
17. Васильчук, Т. А. Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима / Т. А. Васильчук, В. П. Осипенко, Т. В. Евтух // Гидробиологический журнал. – 2010. – Т. 46, №6. – С. 105-115.
18. Верес, Ю. К. Биогенный состав взвешенного вещества в водоемах разного трофического типа / Ю. К. Верес, Т. В. Жукова, А. В. Остапеня // Вестник БГУ. – 2012. – Сер. 2., №3. – С. 40-44.
19. Водные ресурсы России и их использование / Под ред. проф. И. А. Шикломанова. – СПб: Государственный гидрологический институт, 2008. – 600 с.
20. Гашкина, Н. А. Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на Европейской территории России и Западной Сибири / Н. А. Гашкина, Т. И. Моисеенко, Т. А. Кремлева // Вестник Московского Государственного Университета. – 2012. – № 12. – С. 17-25.
21. Гидрохимия Онежского озера и его притоков. – Л.: Изд-во «Наука», 1973. – 243 с.
22. Гоголашвили, Э. Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э. Л. Гоголашвили, М. И. Нутриев // Экология Татарстана. – 2010. – №3. – С. 82-88.
23. Головацкая, Е. А. Биологическая продуктивность олиготрофных и эвтрофных болот южнотаежной подзоны Западной Сибири / Е. А. Головацкая // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. – 2009. – Т. 2, № 1. – С. 38-53.
24. Горшкова, О. М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / О. М. Горшкова, С. В. Пацаева, Е. В. Федосеева, Д. М. Шубина, В. И. Южаков // Вода: химия и экология. – 2009. – № 11. – С. 31-39.

25. Горшкова, О. М. Флуоресценция растворенного органического вещества отделяющихся водоемов кандалакшского залива / О. М. Горшкова, А. В. Краснушкин, С. В. Пацаева, А. В. Харчева [и др.] // Материалы научной конференции «Морская биология, геология, океанология – междисциплинарные исследования на морских стационарах». – М.: Товарищество научных изданий КМК. – 2013. – С. 72-77.

26. ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла а. – М.: Стандартиформ. – 1991. – 14 с.

27. ГОСТ Р 52991-2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. – М.: Стандартиформ. – 2009. – 15 с.

28. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2006 году / М-во сел., рыбн. хоз-ва и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск: Карелия, 2007. – 306 с.

29. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2007 году / М-во сел., рыбн. хоз-ва и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск: Карелия, 2008. – 293 с.

30. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2008 году / М-во сел., рыбн. хоз-ва и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск: Карелия, 2009. – 287 с.

31. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2009 году / М-во сел., рыбн. хоз-ва и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск: Карелия, 2010. – 295 с.

32. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2010 году / М-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2011. – 291 с.

33. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2011 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2012. – 293 с.

34. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2012 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2013. – 327 с.

35. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2013 г. / Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2014а. – 300 с.

36. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2014 г. / Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2014б. – 272 с.

37. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2015 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск: ООО "Два товарища", 2016. – 300 с.

38. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2016 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2017. – 260 с.

39. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2017 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2018. – 292 с.

40. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2018 г. // Министерство природных ресурсов и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2019. – 314 с.
41. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2019 г. // Мин-во по природопользованию и экологии Республики Карелия. – Петрозаводск, 2020. – 248 с.
42. Дейнеко, И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И. П. Дейнеко // Химия растительного сырья. – 2012. – №. 1. – С. 5-20.
43. Дину, М. И. Формирование органических веществ гумусовой природы и их биосферные функции / М. И. Дину // Геохимия. – 2017. – №10. – 917-933.
44. Доронина, А. Ю. Сосудистые растения Карельского перешейка (Ленинградская область) / А. Ю. Доронина. – М.: Т-во научн. изданий КМК, 2007. – 574 с.
45. Ефремова, Т. А. Лабильные компоненты органического вещества в природных водах Карелии / Т. А. Ефремова, М. В. Зобкова, А. В. Сабылина // Труды VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Барнаул, 2017. – С. 91-96.
46. Ефремова, Т. А. Лабильные органические вещества (углеводы липиды и белки) в Онежском озере / Т. А. Ефремова, А. В. Сабылина, П. А. Лозовик // Труды КарНЦ РАН. – 2013. – № 6. – С. 96-104.
47. Ефремова, Т. А. Содержание, распределение и соотношение основных компонентов органического вещества в Онежском озере / Т. А. Ефремова, М. В. Зобкова // Труды КарНЦ РАН. – 2019. – №9. – С.60-75.
48. Ефремова, Т. А. Углеводы и липиды в поверхностных водах Карелии / Т. А. Ефремова, А. В. Сабылина, П. А. Лозовик // Вода: химия и экология. – 2014. – №. 1. – С. 11-19.
49. Ефремова, Т. А. Углеводы, липиды, белки и мочевины в составе автохтонного и аллохтонного органического вещества в природных водах Карелии / Т. А. Ефремова, М. В. Зобкова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина, А. В. Рыжаков // Труды Четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов». – Москва: ИВП РАН, 2015. – С. 153-154.
50. Зобков, М. Б. Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны / М. Б. Зобков, М. В. Зобкова, А. В. Сабылина, Т. А. Ефремова // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – №4. – С. 119-126.
51. Зобков, М. Б. Устройство для определения органического углерода в воде фотохимическим персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока и ИК-

Фурье спектрометрическим детектированием / М. Б. Зобков, М. В. Зобкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 10-15.

52. Зобкова, М. В. Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны / М. В. Зобкова, Т. А. Ефремова, П. А. Лозовик, А. В. Сабылина // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12. – С. 115-120.

53. Иванова, Е. С. Многолетняя динамика гуминовых веществ в водах низинного болота в южно-таежной подзоне Западной Сибири / Е. С. Иванова, Ю. А. Харанжевская, Е. С. Воистинова // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2012. – № 2 (18). – С. 7-16.

54. Калинкина, Н. М. Биоиндикация загрязнения вод и донных отложений в Кондопожской губе Онежского озера / Т. П. Куликова, И. А. Литвинова, Т. Н. Полякова, М. Т. Е. В. Сярки [и др.] // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2011. – № 3. – С. 265-274.

55. Калинкина, Н. М. Динамика состояния бентосных сообществ и химического состава донных отложений Онежского озера в условиях действия антропогенных и природных факторов / Н. М. Калинкина, Н. А. Белкина // Принципы экологии. – 2018. – № 2. – С. 56-74.

56. Калинкина, Н. М. Многолетняя динамика стока железа и фосфора в Онежское озеро с водами р. Шуя в условиях климатических изменений / Н. М. Калинкина, Н. Н. Филатов, Е. В. Теканова, А. Ф. Балаганский // Региональная экология. – 2018. – № 2 (52). – С. 65-73.

57. Калинкина, Н. М. Экосистема Онежского озера: реакция водных сообществ на антропогенные факторы и климатические изменения / Н. М. Калинкина, Е. В. Теканова, М. Т. Сярки // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2017. – № 1. – С. 4-18.

58. Каталог озер и рек Карелии; под. ред. Н. Н. Филатова, А. В. Литвиненко. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2001. – 290 с.

59. Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам («ChemQuantTime») А.с. № 2014610314 Рос. Федерация / М. Б. Зобков, М. В. Мусатова; заявл. 08.11.2013; опубл. 20.02.2014. Бюл. №2. – 1 с.

60. Коломыцев, В. А. Ландшафтно-экологические исследования структуры и динамики заболоченности Карелии / В. А. Коломыцев // Труды КарНЦ РАН. – 2004. – № 6. – С. 27-41.

61. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы: его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова. – М.: Изд-во академии наук СССР, 1963. – 315 с.

62. Кочетков, Н. К. Химия углеводов / Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев [и др.]. – М.: Изд-во Химия, 1967. – 674 с.

63. Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Издание второе, дополненное / С. Р. Крайнов, Б. Р. Рыженко, В. М. Швец. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

64. Кулакова, Н. Е. Оценка загрязнения водной среды лабильными веществами на примере лигносульфонатов / Н. Е. Кулакова // *Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах»*. – Петрозаводск, 2012. – С. 404-407.
65. Ладога: монография; под ред. В. А. Румянцева, С. А. Кондратьева. – СПб.: Нестор-История, 2013. – 468 с.
66. Лазарева, Е. В. Углеводы как индикаторы биогеохимических процессов / Е. В. Лазарева, Е. А. Романкевич // *Океанология*. – 2012. – Т. 52, № 3. – С. 362-371.
67. Лапин, И. А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах / И. А. Лапин, В. Н. Красюков // *Водные ресурсы*. – 1986. – № 1. – С. 134-145.
68. Левшина, С. И. Гумусовые кислоты в речных водах Приамурья / С. И. Левшина // *География и природные ресурсы*. – 2005. – № 2. – С. 101-105.
69. Леонов, А. В. Значения кинетических параметров БПК длительных экспериментов (на примере анализа данных с разными интегральными пробами воды из центральной части Онежского озера) / А. В. Леонов, М. В. Зобкова // *Труды КарНЦ РАН*. – 2020. – №4. – С. 40-61.
70. Леонов, А. В. Изучение кинетики биохимического потребления кислорода в пробах атлантической воды / А. В. Леонов // *Океанология*. – 1977. – Т. 17, Вып. 2. – С. 243-252.
71. Леонов, А. В. Особенности кинетических процессов трансформации органического вещества в эвтрофных водоемах Карелии / А. В. Леонов, М. В. Зобкова // *Известия русского географического общества*. – 2022. – №3. – С. 28-46.
72. Леонов, А. В. Соответствие значений параметров долгосрочной кинетики БПК концентрациям компонентов органического вещества в воде из разных акваторий Онежского озера / А. В. Леонов, М. В. Зобкова // *Труды КарНЦ РАН*. – 2020. – №9. – С. 40-64.
73. Лепская, Е. В. Органическое вещество озер Курильское и Паланское (Камчатка), его связь с элементами биоты / Е. В. Лепская, Т. К. Уколова, И. Б. Калинина, В. Д. Свириденко // *Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова*. – 2005. – Вып. 3. – С. 199-213.
74. Линник, П. Н. Растворенные белковоподобные вещества в поверхностных водных объектах разного типа / П. Н. Линник, Я. С. Иванечко // *Гидробиологический журнал*. – 2014б. – Т. 50, № 6. – С. 95-115.
75. Линник, П. Н. Растворенные углеводы в поверхностных водных объектах Украины / П. Н. Линник, Я. С. Иванечко // *Гидробиологический журнал*. – 2014а. – Т. 50, № 4. – С. 97-119.
76. Линник, П. Н. Роль нейтральной фракции растворенных органических веществ в миграции металлов в поверхностных водах: I. Содержание и источники углеводов в разнотипных

водных объектах / П. Н. Линник, В. А. Жежеря, Р. П. Линник // Экологическая химия. – 2017. – Т. 26(4). – С. 214-222.

77. Линник, П. Н. Сезонные аспекты содержания и динамики некоторых групп органических веществ в поверхностных водах / П. Н. Линник, Я. С. Иванечко, Р. П. Линник // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012 – С. 109-113.

78. Линник, П. Н. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции / П. Н. Линник, Т. А. Васильчук, Р. П. Линник, И. И. Игнатенко // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 130-145.

79. Лобус, Н. В. Органическое вещество воды, взвеси и донных осадков бассейна реки Кай (залив Нячанг, Южно-Китайское море) / Н. В. Лобус, В. И. Пересыпкин, Н. А. Шульга, А. Н. Дроздова, Е. С. Гусев // Океанология. – 2015. – Т. 55, № 3. – С. 379-379.

80. Лодыгин, Е. Д. Изучение молекулярной структуры гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии / Е. Д. Лодыгин, В. А. Безносиков // Почвоведение. – 2003. – № 9. – С. 1085-1094.

81. Лозовик, П. А. Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в разнотипных озерах Карелии / П. А. Лозовик, М. В. Мусатова, А. В. Рыжаков // Вода: химия и экология. – 2014. – № 4. – С. 11-17.

82. Лозовик, П. А. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии / П. А. Лозовик, А. К. Морозов, М. Б. Зобков, Т. А. Духовичева, Л. А. Осипова // Водные ресурсы. – 2007. – Т.34, №2. – С. 225-237.

83. Лозовик, П. А. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество природных вод: кинетические и термодинамические закономерности трансформации, количественный и качественный составы / П. А. Лозовик, М. В. Зобкова, А. В. Рыжаков, М. Б. Зобков [и др.] // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477, № 6. – С. 728-732.

84. Лозовик, П. А. Биогенная нагрузка на Онежское озеро по данным натурных наблюдений / П. А. Лозовик, Г. С. Бородулина, Ю. В. Карпечко, С. А. Кондратьев [и др.] // Труды КарНЦ РАН. – 2016. – № 5. – С. 35-52.

85. Лозовик, П. А. Геохимическая классификация поверхностных вод гумидной зоны на основе их кислотно-основного равновесия / П. А. Лозовик // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 6. – С. 583-593.

86. Лозовик, П. А. Гидрогеохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 25.00.36 / Лозовик Петр Александрович. М., 2006. – 59 с.
87. Лозовик, П. А. Исследование процессов переноса и трансформации лигносульфонатов в воде Онежского озера / П. А. Лозовик, Н. Е. Кулакова // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 2. – С. 216-216.
88. Лозовик, П. А. Литофильные элементы и тяжелые металлы в онежском озере: источники поступления, содержание и трансформация / П. А. Лозовик, Н. В. Кулик, Н. А. Ефременко // Труды КарНЦ РАН. – 2020. – № 4. – С. 62-74.
89. Лозовик, П. А. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие / П. А. Лозовик, М. В. Мусатова // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 3. – С. 63-68.
90. Лозовик, П. А. Определение прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра / П. А. Лозовик // Вестник МГОУ. – 2013. – № 4. – С. 59-66.
91. Лозовик, П. А. Органическое вещество и биогенные элементы как показатели функционирования водных экосистем / П. А. Лозовик // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Петрозаводск, 2012. – С. 361-366.
92. Лозовик, П. А. Оценка внешнего водообмена заливов озер по химическим показателям воды / П. А. Лозовик, М. Б. Зобков, Г. С. Бородулина, И. В. Токарев // Водные ресурсы. – 2019. – Т.46, N 1. – С. 91-101.
93. Лозовик, П. А. Применение метода дифференциальной УФ-спектроскопии для определения лигниновых веществ в загрязненных водах / П. А. Лозовик, А. Е. Кафлюк // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.60, № 9. – С. 938-943.
94. Лозовик, П. А. Процессы трансформации, круговорота и образования веществ в природных водах / П. А. Лозовик, А. В. Рыжаков, А. В. Сабылина // Труды КарНЦ РАН. – 2011. – № 4. – С. 21-28.
95. Лозовик, П. А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества природных вод / П. А. Лозовик // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, №6. – С. 592-597.
96. Лозовик, П. А. Трансформация, круговорот лабильных веществ и продукционно-деструкционные процессы в озерных экосистемах / П. А. Лозовик, А. В. Рыжаков // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2017. – Т. 10, №. 4. – С. 404-421.

97. М-02-2406-13. Методика количественного химического анализа. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-адсорбционным методом. – СПб: Аналит Продактс, 2013. – 45 с.
98. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.
99. Мартынова, Н. Н. Определение органического углерода в природных водах с использованием системы непрерывного газового потока / Н. Н. Мартынова, П. А. Лозовик, А. М. Глинский // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. – Петрозаводск, 1985. – С. 191-203.
100. Методика поверки фурье-спектрометров инфракрасных ФСМ. Приложение к Руководству по эксплуатации СПБИ.001.00.000.00 РЭ. – СПб.: ООО «Мониторинг», 2004. – 7 с.
101. Моисеенко, Т. И. Трансформация водных экосистем больших озер при изменении антропогенной нагрузки / Т. И. Моисеенко, А. Н. Шаров // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2010. – №. 7. – С. 51-57.
102. Моисеенко, Т. И. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексообразование с гумусовым веществом / Т. И. Моисеенко, М. И. Дину, Н. А. Гашкина, Т. А. Кремлева // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 442, №. 5. – С. 691-695.
103. Моррисон, Р. Органическая химия. / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: – Изд-во «Мир», 1974. – 1133 с.
104. Немировская, И. А. Взвесь и компоненты органического вещества в поверхностных водах южного и атлантического океанов / И. А. Немировская, В. А. Артемьев // Океанология. – 2013. – Т. 53, № 1. – С. 42-52.
105. Никаноров, А. М. Гидрохимия: Учебник / А. М. Никаноров. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
106. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]: приказ Минсельхоза РФ от 13.12.2016 г. № 552. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения 11.07.2023).
107. Озера Карелии. Справочник; ред. Н. Н. Филатов, В. И. Кухарев. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. – 464 с.
108. Онежское озеро. Атлас; отв. ред. Н. Н. Филатов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. – 151 с.

109. Онежское озеро. Экологические проблемы. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1999. – 293 с.
110. Орлов, А. С. Оценка мешающего влияния гумусовых веществ на точность определения лигносульфонатов в водных средах / А. С. Орлов, О. Бровко, И. Н. Зубов // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – №. 4 (76). – С. 20-26.
111. Орлов, Д. С. Гуминовые вещества в биосфере / Д. С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 56-63.
112. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
113. Орлов, Д. С. Химия почв: Учебник / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
114. Осипенко, В. П. Сезонные и пространственные изменения содержания и молекулярно-массового распределения углеводов в поверхностных водах / В. П. Осипенко // Гидробиологический журнал. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 97-107.
115. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов и др. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
116. Пересыпкин, В. И. Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) / В. И. Пересыпкин, А. В. Смуров, Н. А. Шульга, Е. С. Сафонова [и др.] // Океанология. – 2011. – Т. 51., №. 6. – С. 1020-1020.
117. Пирожкова, Г. П. Источники формирования химического состава воды Кондопожской губы Онежского озера / Г. П. Пирожкова // Лимнология Кондопожской губы Онежского озера. – Петрозаводск: Карельский Филиал АН СССР, 1985. – С. 47-63.
118. ПНД Ф 14.1: 2.216-06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных природных и сточных водах фотометрическим методом. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. – 18 с.
119. ПНД Ф 14.1:2:4.137-98. Методика выполнения измерений массовых концентраций магния, кальция, стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М., 1998. – 21 с.
120. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии. – М., 1998 (издание 2004 г.). – 20 с.

121. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. – М., 1999. – 13 с.
122. ПНД Ф 14.1:2:4.207-04. Методика выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – М., 2004. – 14 с.
123. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – М., 2009. – 10 с.
124. Поздняков, Д. В. Исследование «гистерезисного» характера возвращения Ладожского озера из мезотрофного состояния / Д. В. Поздняков, А. А. Коросов, Н. А. Петрова, Л. Х. Петтерссон, Х. Грассл // Исследование земли из космоса. – 2009. – № 1. – С. 1-15.
125. Расплетина, Г. Ф. Применение прямого и косвенного методов для расчета биогенной нагрузки и концентрации веществ в воде Ладожского озера / Г. Ф. Расплетина, Б. Л. Гусаков // Антропогенное эвтрофирование Ладожского озера. – Л.: Наука, 1982. – С. 222-242.
126. РД 52.24.365-2008. Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. – 23 с.
127. РД 52.24.382-2019. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 32 с.
128. РД 52.24.383-2018. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 34 с.
129. РД 52.24.387-2006. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 27 с.
130. РД 52.24.419-2005. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 23 с.
131. РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 23 с.
132. РД 52.24.421-2012 Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2012. – 19 с.

133. РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 12 с.
134. РД 52.24.493-2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 38 с.
135. РД 52.24.495-2005. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 18 с.
136. РД 52.24.495-2017. Водородный показатель вод. Методика измерений потенциометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2017. – 11 с.
137. РД 52.24.515-2005. Массовая концентрация диоксида углерода в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений титриметрическим и расчетным методами. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 23 с.
138. РД 52.24.518-2008 Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. – 26 с.
139. РД 52.24.523-2009. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редуторе. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2009. – 34 с.
140. РД 52.24.532-2016. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика измерений спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в терморекторе. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2016. – 38 с.
141. Рижинашвили, А. Л. Показатели содержания органических веществ и компоненты карбонатной системы в природных водах в условиях интенсивного антропогенного воздействия / А. Л. Рижинашвили // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2008. – Сер. 4, Вып. 4. – С. 90-101.
142. Романкевич, Е. А. Геохимия органического вещества в океане / Е. А. Романкевич. – М., 1977. – 255 с.
143. Романкевич, Е. А. Массы углерода в гидросфере земли / Е. А. Романкевич, А. А. Ветров // Геохимия. – 2013. – №6. – С. 483-509.
144. Романкевич, Е. А. Растворенное и взвешенное органическое вещество в антарктических водах Атлантического океана / Е. А. Романкевич, В. И. Пересыпкин // Океанология. – 1993. – Т. 33, №6. – С. 863-870.

145. Романкевич, Е. А. Углерод в Мировом океане / Е. А. Романкевич, А. А. Ветров. – М.: ГЕОС, 2021. – 352 с.
146. Руховец, Л. А. Исследование реакции экосистемы Ладожского озера на снижение фосфорной нагрузки / Л. А. Руховец, Н. А. Петрова, В. В. Меншуткин, Г. П. Астраханцев [и др.] // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, №. 6. – С. 740-752.
147. Рыжаков, А. В. Кремний в поверхностных водах гумидной зоны (на примере водных объектов Карелии) / А. В. Рыжаков, В. В. Вапиров, И. А. Степанова // Труды КарНЦ РАН. – 2019. – №.3. – С. 52-60.
148. Рыжаков, А. В. Особенности содержания и распределения форм фосфора в водоемах гумидной зоны / А. В. Рыжаков, М. В. Зобкова, П. А. Лозовик // Труды КарНЦ РАН. – 2016. – №9. – С. 33-45.
149. Рыжаков, А. В. Фосфатазная активность и скорость оборота фосфора в воде Ладожского и Онежского озер / А. В. Рыжаков, А. В. Сабылина // Экологическая химия. – 2015. – Т. 24, №. 2. – С. 111-115.
150. Сабылина А. В. Гидрохимическая характеристика литоральной зоны Онежского озера / А. В. Сабылина, А. В. Рыжаков // Водные ресурсы. – 2018. – Т. 45, №. 2. – С. 179-187.
151. Сабылина, А. В. Лабильные органические вещества в воде озер Куйто / А. В. Сабылина, Р. Г. Ипатова // Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. – Петрозаводск, 1985. – С. 75-83.
152. Сабылина, А. В. Онежское озеро и его притоки. Химический состав воды притоков / А. В. Сабылина // Состояние водных объектов Республики Карелия по результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 21-29.
153. Сабылина, А. В. Онежское озеро и его притоки. Химический состав воды озера / А. В. Сабылина, А. В. Рыжаков // Состояние водных объектов республики Карелия по результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 29-40.
154. Сабылина, А. В. Онежское озеро. Химический состав воды / А. В. Сабылина // Современное состояние водных объектов Республики Карелия по результатам мониторинга 1992-1997 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. – С. 40-51.
155. Сабылина, А. В. Поступление в Онежское озеро органического углерода, общего фосфора и общего азота с речным стоком и вынос с водами р. Свири в 1965-2008 годах / А. В. Сабылина // Труды КарНЦ РАН. – 2016. – № 9. – С. 68-77.
156. Сабылина, А. В. Содержание белков в Онежском и Ладожском озерах и реках Свирь и Нева / А. В. Сабылина, Т. А. Ефремова, А. В. Рыжаков // Экологическая химия. – 2017. – Т. 26, №. 2. – С. 79-86.

157. Сабылина, А. В. Тенденция изменения поступления химических веществ с водами малых рек юго-западного побережья Онежского озера за последние 50 лет / А. В. Сабылина, Т. А. Ефремова // Экологическая химия. – 2017. – Т. 26, №6. – С. 333-339.
158. Сабылина, А. В. Химический состав воды Онежского озера и его притоков / А. В. Сабылина, П. А. Лозовик, М. Б. Зобков // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37, №. 6. – С. 717-729.
159. Сабылина, А. В. Химический состав воды притоков / А. В. Сабылина // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. – С. 61-67.
160. Сабылина, А. В. Химический состав губ Онежского озера, подверженных антропогенному загрязнению / А. В. Сабылина // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. – С. 77-88.
161. Сартаков, М. П. Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Хантымансийского района / М. П. Сартаков // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С. 89-93.
162. Семенов, А. Д. О связи между динамикой биомассы, составом фитопланктона и внутригодовыми изменениями содержания растворенных органических веществ в водоеме / А. Д. Семенов, В. А. Брызгало, А. Н. Позднякова // Гидрохим. материалы. – 1974. – Т.60. – С. 155-166.
163. Семенов, А. Д. Фотохимические процессы и их роль в формировании химического состава органических веществ природных вод / А. Д. Семенов, В. Г. Сойер // Труды второго международного симпозиума. – Ростов-на-Дону, 1982. – С. 191-196.
164. Сиренко, Л. А. Биологически активные вещества водорослей и качество воды / Л. А. Сиренко, В. Н. Козицкая. – Киев: Наук. Думка, 1988. – 256 с.
165. Сироткина, И. С. Применение целлюлозных сорбентов и сефадексов в систематическом анализе органических веществ природных вод / И. С. Сироткина, Г. М. Варшал, Ю. Ю. Лурье, Н. П. Степанова // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 29. – С. 1633-1638.
166. Скопинцев, Б. А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки / Б. А. Скопинцев, И. А. Гончарова // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л.: Наука, 1987. – С. 95-117.
167. Скопинцев, Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) / Б. А. Скопинцев // Труды Государственного океанографического института. – Л.: Наука, 1950. – Вып. 17 (29). – 290 с.

168. Смирнов, М. П. Влияние зональности и вертикальной поясности на содержание и соотношение гуминовых и фульвовых кислот в речных водах / М. П. Смирнов // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 4. – С. 482-489.
169. Смирнов, М. П. Оценка общего и техногенного речного стока органического вещества с территории СНГ / М. П. Смирнов // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36, № 6. – С. 683-693.
170. Соловьева, Н. Ф. Гидрохимия притоков Ладожского озера и Невы / Н. Ф. Соловьева // Гидрохимия и гидрооптика Ладожского озера. – Л, 1967. – С. 5-59.
171. Способ определения гумусовых веществ в природных водах: пат. 1385041 СССР, МКП G01N 21/78, G01N 33/18 / В. Н. Красюков, И. А. Лапин. № 4084026; заявл. 19.05.1986; опубл. 30.03.1988, Бюл. № 12. – 8 с.
172. Способ определения общего содержания органических веществ в воде и устройство для его осуществления: пат. 2053507 Рос. Федерация. МКП G01 N27/417 / Б. К. Зуев, О. К. Тимонина; заявитель и патентообладатель Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН. № 93031177/25; заявл. 24.06.1993; опубл. 27.01.1996. – 10 с.
173. Способ определения состава воды и устройство для его осуществления: пат. 2347221 Рос. Федерация. МКП G01N33/18, G01N31/12, G01N33/00 / В. Артс (DE), Б. Мартинс (DE); заявитель и патентообладатель ЛАР Процесс Анализерс АГ (DE). № 2006122996/04; заявл. 06.12.2004; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5. – 9 с.
174. Способ фотохимического определения органического углерода в водных растворах: пат. № 395755 СССР, МКП G01N 25/22, G01N 31/00, G01N 31/16 / А. Д. Семенов, В. Г. Сойер. № 1731562/23-26; заявл. 27.11.1971; опубл. 05.01.74. Бюл. № 35. – 2 с.
175. Степанова, И. Э. Характеристики органического вещества в Рыбинском водохранилище на современном этапе / И. Э. Степанова // Вода: химия и экология. – 2015. – №10. – С. 3-10.
176. Сусарева, О. М. Многолетний мониторинг динамики содержания фосфора в ладожском озере / О. М. Сусарева, Т. Н. Петрова // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах». – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 62-66.
177. Тарасова, Е. Н. Взвесь, хлорофилл-а, органическое вещество и биогенные элементы как показатели трофического статуса водохранилищ Ангарского каскада / Е. Н. Тарасова, А. А. Мамонтов, Е. А. Мамонтова // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2013. – №4 (72). – С. 133-142.
178. Теканова, Е. В. Состояние экосистемы Кондопожской губы Онежского озера в условиях многофакторного воздействия / Е. В. Теканова, А. В. Рыжаков, Н. М. Калинкина, Д. А. Дмитриева [и др.] // Озера Евразии: проблемы и пути их решения, 2019. – С. 190-194.

179. Тищенко, П. Я. Гидрохимия эстуария реки Туманной (Японское море) / П. Я. Тищенко, П. Ю. Семкин, Г. Ю. Павлова, П. П. Тищенко [и др.] // *Океанология*. – 2018. – Т. 58, № 2. – С. 192-204.
180. Трегубова, Т. М. Кинетика биохимического потребления кислорода в воде озера / Т. М. Трегубова, Т. П. Кулиш // *Антропогенное евтрофирование Ладожского озера*. – Л.: Наука Ленинградское отделение, 1982. – С. 106-116.
181. Трифонова, И. С. Органическое вещество, биогенные элементы и фитопланктон в оценке состояния рек бассейна Ладожского озера / И. С. Трифонова, Г. Ф. Расплетина, О. А. Павлова // *Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах»*. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 66-70.
182. Тюрин, И. В. Органическое вещество почв и его роль в почвообразовании и плодородии / И. В. Тюрин. – Л.: Сельхозгиз, 1937. – 288 с.
183. Угренинов, Г. Н. Генезис русла реки Невы / Г. Н. Угренинов, А. Н. Кондратьев // *Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета*. – 2011. – №19. – С. 46-52.
184. Устройство для определения органического углерода в воде: пат. 148307 Рос. Федерация. МКП G01 N33/18 / М. Б. Зобков, М. В. Мусатова; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН (ИВПС КарНЦ РАН). № 2014117056; заявл. 25.04.2014; опубл. 27.11.2014. Бюл. №33. – 2 с.
185. Фотиев, А. В. К изучению гумуса болотных вод / А. В. Фотиев // *Почвоведение*. – 1964. – №2. – С. 95-96.
186. Фурье-спектрометры инфракрасные ФСМ. Руководство по эксплуатации СПБИ.001.00.000.00 РЭ. – СПб.: ООО «Мониторинг», 2004. – 38 с.
187. Харанжевская, Ю. А. Химический состав и качество болотных вод в бассейне реки Чая / Ю. А. Харанжевская, Е. С. Воистинова, Е. С. Иванова // *Сибирский экологический журнал*. – 2011. – № 1. – С. 137-145.
188. Хатчинсон, Д. Лимнология / Д. Хатчинсон. – М: Изд-во «Прогресс», 1969. – 591 с.
189. Цымбал, И. М. Динамика выделения органических веществ из листового опада в условиях избыточного увлажнения / И. М. Цымбал, Г. В. Кучерик // *Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості*. – 2013. – Вып. 4. – С. 113-120.
190. Шварцев, С. Л. Общая гидрогеология: Учебник для вузов / С. Л. Шварцев. – М: Недра, 1996. – 423 с.

191. Швец, В. М. Основные закономерности распределения органического вещества в подземных водах / В. М. Швец // В сб. Органическая геохимия вод и поисковая геохимия. – М.: Наука, 1982. – С. 47-52.
192. Швец, Л. Д. Гидрологическая изученность Онежского озера и его бассейна. / Л. Д. Швец // Исследования режима и расчеты водного баланса озер-водохранилищ Карелии. – Л., 1977. – Вып. 2. – С. 3-24.
193. Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения. – Л.: Наука, 1990. – 264 с.
194. Aaronson, S. Excretion of organic matter by phytoplankton in vitro / S. Aaronson // *Limnol. Oceanogr.* – 1978. – V. 23. – p. 838.
195. Abril, G. Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries / G. Abril, M. Nogueira, H. Etcheber, G. Cabecadas, et al. // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* – 2002. – V. 54. – pp. 241-262.
196. Achard, F. K. Chemische Untersuchung des Torfs / F. K. Achard // *Crell's Chem. Ann.* – 1786. – V. 2. – pp. 391-403.
197. Agatova, A. I. Elemental and Biochemical Composition of Organic Matter in the Waters of the Russian Sector of the Arctic Basin under the Present Condition / A. I. Agatova, N. M. Lapina, N. I. Torgunova // *Oceanology.* – 2011. – V. 51, № 3. – pp. 424-433.
198. Ahamadou, B. Composition and structure of humic substances in long-term fertilization experimental soils of southern China / B. Ahamadou, Q. Huang, L. Yapin, J. Iqbal // *J. Soil Sci. Environ. Manage.* – 2013. – V. 4 (4). – pp. 77-86.
199. Aiken, G. Geochemistry of aquatic humic substances in the Lake Fryxell Basin, Antarctica / G. Aiken, D. McKnight, R. Harnish, R. Wershaw // *Biogeochemistry.* – 1996. – V. 34. – pp. 157-188.
200. Aiken, G. R. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water / G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy // *Humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization.* – New York: Eds. Wiley, 1985. – pp. 1-9.
201. Aiken, G. R. Chloride Interference in the Analysis of Dissolved Organic Carbon by the Wet Oxidation Method / G. R. Aiken // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V 26. – pp. 2435-2439.
202. Aiken, G. R. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution / G. R. Aiken, E. M. Thurman, R. L. Malcolm // *Analytical chemistry.* – 1979. – V. 51, № 11. – pp. 1799-1803.
203. Aiken, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances / G. R. Aiken // *Humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization.* – New York: Wiley, 1985. – pp. 363-386.

204. Aiken, G. R. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins / G. R. Aiken, D. M. McKnight, K. A. Thorn, E. M. Thurman // *Org. Geochem.* – 1992. – V. 18, № 4. – pp. 567-573.
205. Aitkenhead, J. A. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales / J. A. Aitkenhead, W. H. McDowell // *Global biochemical cycles.* – 2000. – V. 14, № 1. – pp. 127-138.
206. Aitkenhead, J. A. The relationship between dissolved organic carbon in streamwater and soil organic carbon pools at different spatial scales / J. A. Aitkenhead, D. Hope, M. F. Billett // *Hydrological processes.* – 1999. – V. 13. – pp. 1289-1302.
207. Aitkenhead-Peterson, J. A. Sources, production, and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters / J. A. Aitkenhead-Peterson, W. H. McDowell, J. C. Neff // *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter.* – San Diego: Academic Press, 2003. – pp. 25-69.
208. Albentosa, M. Wheatgerm flour in diets for Manila clam, *Ruditapes philippinarum*, spat / M. Albentosa, A. Perez-Camacho, M. J. Fernandez-Reiriz, U. Labarta // *Aquaculture.* – 2002. – V. 212. – pp. 335-345.
209. Alberic, P. Interactions between trace elements and dissolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake / P. Alberic, E. Viollier, D. Jezequel, C. Grosbois, G. Michard // *Limnol. Oceanogr.* – 2000. – V. 45(5). – pp. 1088-1096.
210. Algamdi, M. S. Fabrication of graphene oxide incorporated polyethersulfone hybrid ultrafiltration membranes for humic acid removal / M. S. Algamdi, I. H. Alsohaimi, J. Lawler, H. M. Ali, et al. // *Separation and Purification Technology.* – 2019. – V. 223. – pp. 17-23.
211. Alvarez-Salgado, X. A. Origin and fate of a bloom of *Skeletonema costatum* during a winter upwelling/downwelling sequence in the Ría de Vigo (NW Spain) / X. A. Alvarez-Salgado, M. Nieto-Cid, S. Piedracoba, B. G. Crespo, et al. // *Journal of Marine Research.* – 2005. – V. 63. – pp. 1127-1149.
212. Amon, R. M. W. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter / R. M. W. Amon, R. Benner // *Limnol. Oceanogr.* – 1996. – V. 41. – pp. 41-51.
213. Anderson, J. N. Ecological effects of reduced nutrient loading (oligotrophication) on lakes: an introduction / J. N. Anderson, E. Jeppesen, M. Søndergaard // *Freshwater Biology.* – 2005. – V. 50, № 10. – pp. 1589-1593.
214. Anderson, L. A. On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton / L. A. Anderson // *Deep sea research part I: Oceanographic research papers.* – 1995. – V. 42. – pp. 1675-1680.
215. Andronikov, A.V. One river, two streams: chemical and chromium isotopic features of the Neglinka river (Karelia, northwest Russia) / A.V. Andronikov, M. Novak, I. E. Andronikova, O. Sebek, et al. // *Hydrological Sciences Journal.* – 2019. – V. 64, № 8. – pp. 974-982.

216. APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. – Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. – 1999.
217. Arnosti, C. Oligosaccharide degradation by anaerobic marine bacteria: Characterization of an experimental system to study polymer degradation in sediments / C. Arnosti, D. J. Repeta // *Limnol. Oceanogr.* – 1994. – V. 39(8). – pp. 1865-1877.
218. Artinger, R. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon / R. Artinger, G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, et al. // *Appl. Geochem.* – 2000. – V. 15 (1). – pp. 97-116.
219. Ashraf, M. A. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge / M. A. Ashraf // *Environmental Science and Pollution Research.* – 2017. – V. 24. – pp. 4223-4227.
220. Ask, J. Terrestrial organic matter and light penetration: Effects on bacterial and primary production in lakes / J. Ask, J. Karlsson, L. Persson, P. Ask, et al. // *Limnology and Oceanography.* – 2009. – V. 54 (6). – pp. 2034-2040.
221. Asmala, E. Multiple anthropogenic drivers behind upward trends in organic carbon concentrations in boreal rivers / E. Asmala, J. Carstensen, A. Räike // *Environmental Research Letters.* – 2019. – V. 14. – 124018.
222. Attermeyer, K. Received effects of light and autochthonous carbon additions on microbial turnover of allochthonous organic carbon and community composition / K. Attermeyer, J. Tittel, M. Allgaier, K. Frindte, et al. // *Microb Ecol.* – 2015. – V. 69 – pp. 361-371.
223. Azam, F. The ecological role of water-column microbes in the sea / F. Azam, T. Fenchel, J. G. Field, J. S. Gray, et al. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* – 1983. – V. 10. – pp. 257-263.
224. Bade, D. L. Sources and fates of dissolved organic carbon in lakes as determined by whole-lake carbon isotope additions / D. L. Bade, S. R. Carpenter, J. J. Cole, M. L. Pace, et al. // *Biogeochemistry.* – 2007. – V. 84. – pp. 115-129.
225. Baines, S. B. The production of dissolved organic matter by phytoplankton and its importance to bacteria: pattern across marine and freshwater system / S. B. Baines, M. L. Pace // *Limnol. Oceanogr.* – 1991. – V. 36. – pp. 1078-1090.
226. Bastviken, D. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water / D. Bastviken, L. Persson, G. Odham, L. Tranvik // *Limnol. Oceanogr.* – 2004. – V. 49 (1). – pp. 109-116.
227. Batjes, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world / N. H. Batjes // *European Journal of Soil Science.* – 1996. – V. 47. – pp. 151-163.
228. Belkina, N. A. Retrospective assessment of bottom deposits in Kondopoga Bay, Lake Onega / N. A. Belkina // *Water resources.* – 2005. – V. 32. – pp. 629-639.

229. Benner, R. Abundance of amino sugars and peptidoglycan in marine particulate and dissolved organic matter / R. Benner, K. Kaiser // *Limnol. Oceanogr.* – 2003. – V. 48(1). – pp. 118-128.
230. Benner, R. Chemical Composition and Reactivity / R. Benner // *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*; eds. D. A. Hansell, C. A. Carlson. – Academic Press, 2002. – pp. 59-90.
231. Berggren, M. Bacterial utilization of imported organic material in three small nested humic lakes / M. Berggren, H. Laudon, M. Jansson // *Verh. Internat. Verein. Limnol.* – 2010. – V. 30, Part 9. – pp. 1393-1396.
232. Bertilsson, S. Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes / S. Bertilsson, L. J. Tranvik // *Limnology and Oceanography.* – 2000. – V. 45, №. 4. – pp. 753-762.
233. Bertilsson, S. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton / S. Bertilsson, L. J. Tranvik // *Limnol. Oceanogr.* – 1998. – V. 43. – pp. 885-895.
234. Bertilsson, S. Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems: Autochthonous sources / S. Bertilsson, J. B. Jones Jr. // *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*; eds. S. E. G. Findlay, R. L. Sinsabaugh. – San Diego: Academic Press, 2003. – pp. 3-24.
235. Biersmith, A. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter / A. Biersmith, R. Benner // *Marine Chemistry.* – 1998. – V. 63. – pp. 131-144.
236. Bittner, M. Changes of AhR-mediated activity of humic substances after irradiation / M. Bittner, K. Hilscherová, J. P. Giesy // *Environment International.* – 2007. – V. 33. – pp. 812-816.
237. Björnerås, C. Widespread increases in iron concentration in European and North American freshwaters / C. Björnerås, G. A. Weyhenmeyer, C. D. Evans, M. O. Gessner, et al. // *Global Biogeochemical Cycles.* – 2017. – V. 31. – pp. 1488-1500.
238. Blodau, C. Carbon cycling in peatland – a review of processes and controls / C. Blodau // *Environ. Rev.* – 2002. – V. 10. – pp. 111-134.
239. Børsheim, K. Y. Monthly profiles of DOC, mono- and polysaccharides at two locations in the Trondheimsfjord (Norway) during two years / K. Y. Børsheim, S. M. Mykkestad, J. A. Sneli // *Marine Chemistry.* – 1999. – V. 63, №. 3. – pp. 255-272.
240. Borsuk, M. E. Bayesian parameter estimation in a mixed-order model of BOD decay / M. E. Borsuk, C. A. Stow // *Water Res.* – 2000. – V. 34(6). – pp. 1830-1836.
241. Boyer, E. W. Overview of a simple describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment / E. W. Boyer, G. M. Hornberger, K. E. Bencala, D. McKnight // *Ecological Modeling.* – 1996. – V. 86. – pp. 183-188.
242. Braaten, H. F. V. Mercury in fish from Norwegian lakes: the complex influence of aqueous organic carbon / H. F. V. Braaten, H. A. de Wit, T. Larssen, A. E. Poste // *Science of the Total Environment.* – 2018. – V. 627. – pp. 341-348.

243. Brighenti, L. S. Seasonal changes in metabolic rates of two tropical lakes in the Atlantic forest of Brazil / L. S. Brighenti, P. A. Staehr, L. M. Gagliardi, L. P. M. Brandão, et al. // *Ecosystems*. – 2015. – V. 18, №. 4. – pp. 589-604.
244. Brothers, S. A feedback loop links brownification and anoxia in a temperate, shallow lake / S. Brothers, J. Köhler, K. Attermeyer, H. P. Grossart, et al. // *Limnology and Oceanography*. – 2014. – V. 59, №. 4. – pp. 1388-1398.
245. Bukaveckas, P. A. Phytoplankton abundance and contributions to suspended particulate matter in the Ohio, Upper Mississippi and Missouri Rivers / P. A. Bukaveckas, A. MacDonald, A. Aufdenkampe, J. H. Chick, et al. // *Aquat Sci.* – 2011. – V. 73. – pp. 419-436.
246. Bunte, C. Bacterioplankton turnover of dissolved free monosaccharides in a mesotrophic lake / C. Bunte, M. Simon // *Limnol. Oceanogr.* – 1999. – V. 44. – pp. 1862-1870.
247. Burdige, D. J. Dissolved and particulate carbohydrates in contrasting marine sediments / D. J. Burdige, A. Skoog, K. Gardner // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2000. – V. 64, № 6. – pp. 1029-1041.
248. Buringh, P. Organic Carbon in Soils of the World / P. Buringh // *The Role of Terrestrial Vegetation in the Global Carbon Cycle*; Edited by G. M. Woodwell. – Wiley, 1984. – pp. 91-109.
249. Calace, N. Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice / N. Calace, N. Palmieri, S. Mirante, B. M. Petronio, M. Pietroletti // *Water research.* – 2006. – V. 40. – pp. 1109-1118.
250. Carter, H. T. Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance / H. T. Carter, E. Tipping, J. F. Koprivnjak, M. P. Miller, et al. // *Water research.* – 2012. – V. 46, № 14. – pp. 4532-4542.
251. Carvalho, S. I. Spectroscopic changes on fulvic acids from a kraft pulp mill effluent caused by sun irradiation / S. I. Carvalho, M. Otero, A. C. Duarte, E. B. Santos // *Chemosphere.* – 2008. – V. 73(11). – pp. 1845-1852.
252. Caspers, H. OECD: Eutrophication of waters, monitoring, assessment and control / H. Caspers. – Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development 1982. (Publié en français sous le titre. Eutrophication des Eaux. Méthodes de Surveillance, d'Evaluation et de Lutte. Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie und Hydrographie, 69(2), 200 pp.), 1984. – 154 p.
253. Chanudet, V. Submicron organic matter in a peri-alpine, ultra-oligotrophic lake / V. Chanudet, M. Filella // *Organic geochemistry.* – 2007. – V. 38, №. 7. – pp. 1146-1160.
254. Charlton, M. B. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers / M. B. Charlton, M. J. Bowes, M. G. Hutchins, H. G. Orr, et al. // *Sci. Total Environ.* – 2018. – V. 613. – pp. 1510-1526.

255. Chen, C. Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: a pilot test / C. Chen, X. Zhang, W. He, W. Lu, H. Han // *Science of the total environment*. – 2007. – V. 382, № 1. – pp. 93-102.
256. Chin, Y. P. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity / Y. P. Chin, G. R. Aiken, K. M. Danielsen // *Environmental Science & Technology*. – 1997. – V. 31, № 6. – pp. 1630-1635.
257. Chmiel, H. E. Where does the river end? Drivers of spatiotemporal variability in CO₂ concentration and flux in the inflow area of a large boreal lake / H. E. Chmiel, H. Hofmann, S. Sobek, T. Efremova, N. Pasche // *Limnology and Oceanography*. – 2020. – V. 65, № 6. – pp. 1161-1174.
258. Cho, J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane / J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – V. 164. – pp. 89-110.
259. Chow, A. T. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review / A. T. Chow, S. Gao, R. A. Dahlgren // *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. – 2005. – V. 54, № 8. – pp. 475-507.
260. Church, J. A. Sea-level rise from the late 19th to the early 21st century / J. A. Church, N. J. White // *Surveys in geophysics*. – 2011. – V. 32, № 4. – pp. 585-602.
261. Clark, J. M. The importance of the relationship between scale and process in understanding long-term DOC dynamics / J. M. Clark, S. H. Bottrell, C. D. Evans, D. T. Monteith, et al. // *Science of the Total Environment*. – 2010. – V. 408, № 13. – pp. 2768-2775.
262. Climate change and land: An IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems. – IPCC: Geneva, Switzerland, 2019. – 864 p.
263. Cole, J. J. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget / J. J. Cole, Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, et al. // *Ecosystems*. – 2007. – V. 10, № 1. – pp. 171-184.
264. Copping, A. E. Carbon budget of a marine phytoplankton-herbivore system with carbon-14 as a tracer / A. E. Copping, C. J. Lorenzen // *Limnol. Oceanogr.* – 1980. – V. 25(5). – pp. 873-882.
265. Cory, R. M. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: microbial contributions and photochemical transformations / R. M. Cory, D. M. Mcknight, Y. P. Chin, P. Miller, C. L. Jaros // *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*. – 2007. – V. 112. – G04s51.
266. Couture, S. Increases of dissolved organic carbon in temperate and boreal lakes in Quebec, Canada / S. Couture, D. Houle, C. Gagnon // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2012. – V. 19. – pp. 361-371.

267. Coynel, A. Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River / A. Coynel, P. Seyler, H. Etcheber, M. Meybeck, D. Orange // *Global biogeochemical cycles*. – 2005. – V. 19, № 4. – GB4019
268. Creed, I. F. Global change-driven effects on dissolved organic matter composition: Implications for food webs of northern lakes / I. F. Creed, A. K. Bergström, C. G. Trick, N. B. Grimm, et al. // *Global change biology*. – 2018. – V. 24, № 8. – pp. 3692-3714.
269. Creed, I. F. Predicting export of dissolved organic carbon from forested catchments in glaciated landscapes with shallow soil / I. F. Creed, F. D. Beall, T. A. Clair, P. J. Dillon, R. H. Hesslein // *Global biochemical cycle*. – 2008. – V. 22. – GB4024.
270. Curtis, P. J. Climatic and Hydrologic Control of DOM Concentration and Quality in Lakes / P. J. Curtis // *Aquatic humic substances: ecology and biogeochemistry*; Eds. D. O. Hessen, L. J. Tranvik. – Springer, 1998. – pp. 93-105.
271. Curtis, P. J. Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east-central Alberta / P. J. Curtis, H. E. Adams // *Biogeochemistry*. – 1995. – V. 30. – pp. 59-76.
272. del Giorgio, P. A. Relative independence of dissolve organic carbon transport and processing in a large temperate river: The Hudson River as both pipe and reactor / P. A. del Giorgio, M. L. Pace // *Limnol. Oceanogr.* – 2008. – V. 53. – pp. 185-197.
273. den Meersche, K. V. Autochthonous and allochthonous contributions to mesozooplankton diet in a tidal river and estuary: Integrating carbon isotope and fatty acid constraints / K. V. den Meersche, P. V. Rijswijk, K. Soetaert, J. J. Middelburg // *Limnology and Oceanography*. – 2009. – V. 54, № 1. – pp. 62-74.
274. Diaz, R. J. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems / R. J. Diaz, R. Rosenberg // *Science*. – 2008. – V. 321. – pp. 926-929.
275. Dillon, P. J. Effect of landscape form on export of dissolved organic carbon, iron and phosphorus from forested catchments / P. J. Dillon, L. A. Molot // *Water Resources Research*. – 1997. – V. 33. – pp. 2591-2600.
276. Dolmaa, G. Properties of humic substances isolated from different natural sources / G. Dolmaa, G. P. Aleksandrova, M. B. Lesnichaya, B. Nomintsetseg, et al. // *Mongolian Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 14 (40). – pp. 51-56.
277. Domingues, C. D. Microbial Food-Web Drivers in Tropical Reservoirs / C. D. Domingues, L. H. Sampaio da Silva, L. M. Rangel, L. de Magalhães, et al. // *Microb. Ecol.* – 2017. – V. 73. – pp. 505-520.
278. Donderski, W. Utilization of Low Molecular Weight Organic Compounds by Marine Neustonic and Planktonic Bacteria / W. Donderski, Z. Mudryk, M. Walczak // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 1998. – V. 7, № 5. – pp. 279-283.

279. Dove, A. Long-term trends of nutrients and trophic response variables for the Great Lakes / A. Dove, S. C. Chapra // *Limnol. Oceanogr.* – 2015. – V. 60. – pp. 696-721.
280. Downing, J. A. Size, age, renewal, and discharge of groundwater carbon / J. A. Downing, R. G. Striegl // *Inland Waters.* – 2018. – V. 8, № 1. – pp. 122-127.
281. Downing, J. A. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments / J. A. Downing, Y. T. Prairie, J. J. Cole, C. M. Duarte, et al. // *Limnology and Oceanography.* – 2006. – V. 51, № 5. – pp. 2388-2397.
282. Drake, T. W. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty / T. W. Drake, P. A. Raymond, R. G. M. Spencer // *Limnology and Oceanography Letters.* – 2018. – V. 3, № 3. – pp. 132-142.
283. Duarte, C. M. The fate of marine autotrophic production / C. M. Duarte, J. Cebrian // *Limnol. Oceanogr.* – 1996. – V. 41. – pp. 1758-1766.
284. Eckhardt, B. Controls on dissolved organic carbon concentrations in streams southern Quebec / B. Eckhardt, T. R. Moor // *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.* – 1989. – V. 47. – pp. 1537-1544.
285. Efremova, T. A. Seasonal and spatial variation in hydrochemical parameters for Lake Onego (Russia): Insights from 2016 field monitoring / T. A. Efremova, A. V. Sabylina, P. A. Lozovik, V. I. Slaveykova, et al. // *Inland Waters.* – 2019. – V. 9, Issue 2. – pp. 227-238.
286. Emery, K. A. Use of allochthonous resources by zooplankton in reservoirs / K. A. Emery, G. M. Wilkinson, F. G. Ballard, M. L. Pace // *Hydrobiologia.* – 2015. – V. 758. – pp. 257-269.
287. Erlandsson, M. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate / M. Erlandsson, I. Buffam, J. Fölster, H. Laudon, et al. // *Glob. Chang. Biol.* – 2008. – V. 14. – pp. 1191-1198.
288. Ertel, J. R. Dissolved humic substances of the Amazon river system / J. R. Ertel, J. I. Hedges, A. H. Devol, J. E. Richey // *Limnol. Oceanogr.* – 1986. – V. 31(4). – pp. 739-754.
289. Esteves, V. I. Variation on the adsorption efficiency of humic substances from estuarine waters using XAD resins / V. I. Esteves, N. M. A. Cordeiro, A. da Costa Duarte // *Marine Chemistry* – 1995. – V. 51. – pp. 61-66.
290. Evans, C. D. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts / C. D. Evans, D. T. Monteith, D. M. Cooper // *Environmental Pollution.* – 2005. – V. 137. – pp. 55-71.
291. Fernandez-Reiriz, M. J. Biomass Production and Variation in the Biochemical Profile (Total Protein, Carbohydrates, RNA, Lipids and Fatty Acids) of Seven Species of Marine Microalgae /

M. J. Fernandez-Reiriz, A. Perez-Camacho, M. J. Ferreiro, J. Blanco, et al. // *Aquaculture*. – 1989. – V. 83. – pp. 17-37.

292. Fernández-Reiriz, M. J. Dynamics of biochemical components, lipid classes and energy values on gonadal development of *R. philippinarum* associated with the temperature and ingestion rate / M. J. Fernández-Reiriz, A. Pérez-Camacho, M. Delgado, U. Labarta // *Comparative Biochemistry and Physiology*. – 2007. – V. 147. – pp. 1053-1059.

293. Filella, M. Long-term trends of organic carbon concentrations in freshwaters: strengths and weaknesses of existing evidence / M. Filella, J. C. Rodríguez-Murillo // *Water*. – 2014. – V. 6, № 5. – pp. 1360-1418.

294. Filip, Z. Marsh humic acid with humic-like substances from the indigenous plant species *Spartina Alterniflora* (Loiser) / Z. Filip, J. J. Alberts, M. V. Cheshire, B. A. Goodman, J. R. Bacon // *The Science of the Total Environment*. – 1988. – V. 71. – pp. 157-172.

295. Fink, G. Phosphorus loadings to the world's largest lakes: Sources and trends / G. Fink, J. Alcamo, M. Flörke, K. Reder // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2018. – V. 32. – pp. 617-634.

296. Finstad, A. G. From greening to browning: Catchment vegetation development and reduced S-deposition promote organic carbon load on decadal time scales in Nordic lakes / A. G. Finstad, T. Andersen, S. Larsen, K. Tominaga, et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – 31944.

297. Fischer, F. Über die Entstehung und die chemische Struktur der Kohle / F. Fischer, H. Schrader // *Brennst. Chem.* – 1921. – V. 2. – pp. 37-45.

298. Flaig, W. Chemical composition and physical properties of humic substances / W. Flaig, H. Beutelspacher, E. Rietz // *Soil Components: Vol. 1: Organic Components*; ed. J. E. Gieseking. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. – 211 p.

299. Fogg, G. E. Excretion of organic matter by phytoplankton / G. E. Fogg // *Limnol. Oceanogr.* – 1977. – V. 22. – pp. 576-577.

300. Fouilland, E. Revisited phytoplanktonic carbon dependency of heterotrophic bacteria in freshwaters, transitional, coastal and oceanic waters / E. Fouilland, B. Mostajir // *FEMS Microbiol Ecol.* – 2010. – V. 73. – pp. 419-429.

301. Fraga, F. Theoretical limits of oxygen: carbon and oxygen: nitrogen ratios during photosynthesis and mineralisation of organic matter in the sea / F. Fraga, A. F. Ríos, F. F. Pérez, F. G. Figueiras // *Sci. Mar.* – 1998. – V. 62. – pp. 161-168.

302. France, R. Decreased carbon and nutrient input to boreal lakes from particulate organic matter following riparian clear-cutting / R. France, H. Culbert, R. Peters // *Environment Management*. – 1996. – V. 20. – pp. 579-583.

303. Friedlingstein, P. Global carbon budget 2020. / P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, et al. // *Earth Syst. Sci. Data Discuss.* – 2020. – V. 12. – pp. 3269-3340.
304. Fry, B. Long-term decomposition of DOC from experimental diatom blooms / B. Fry, C. S. Hopkinson, A. Nolin // *Limnology and Oceanography.* – 1996. – V. 41. – pp. 1344-1347.
305. Fujii, M. Effect of divalent cations on the kinetics of Fe(III) complexation by organic ligands in natural waters / M. Fujii, A. L. Rose, T. D. Waite, T. Omura // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2009. – V. 72. – pp. 1335-1349.
306. Fujitake, N. Chemical properties of aquatic fulvic acids isolated from Lake Biwa, a clear water system in Japan / N. Fujitake, H. Kodama, S. Nagao, K. Tsuda, K. Yonebayashi // *Humic Substances Research.* – 2009. – V. 5/6. – pp. 45-53.
307. Fujitake, N. Seasonal characteristics of surface water fulvic acids from Lake Biwa and Lake Tankai in Japan / N. Fujitake, K. Tsuda, S. Aso, H. Kodama, M. Maruo, K. Yonebayashi // *Limnology.* – 2012. – V. 13. – pp. 45-53.
308. Fukase, S. Forms of iron in river waters / S. Fukase, K. Matsunaga, Y. Maita // *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.* – 1978. – V. 29. – pp. 65-69.
309. Fung, Y. S. Determination of Total Organic Carbon in Water by Thermal Combustion-Ion Chromatography / Y. S. Fung, Z. Wu, K. L. Dao // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – pp. 2186-2190.
310. Galakhina, N. Current chemistry of Lake Onego and its spatial and temporal changes for the last three decades with special reference to nutrient concentrations / N. Galakhina, M. Zobkov, M. Zobkova // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* – 2022. – V. 17. – pp. 100619.
311. Garmo, Ø. A. Trends and patterns in surface water chemistry in Europe and North America between 1990 and 2016, with particular focus on changes in land use as a confounding factor for recovery / Ø. A. Garmo, Ø. Kaste, J. Arle, K. Austnes, et al. // *ICP Waters report 142/2020: Norwegian Institute for Water Research.* – 2020. – 47 pp.
312. Gašparović, B. Organic matter characterization in the sea surface microlayers in the subarctic Norwegian fjords region / B. Gašparović, M. Plavšić, B. Čosović, A. Saliot, // *Marine Chemistry.* – 2007. – V. 105. – pp. 1-14.
313. Gavin, A. L. Acidification and climate linkages to increased dissolved organic carbon in high-elevation lakes / A. L. Gavin, S. J. Nelson, A. J. Klemmer, I. J. Fernandez, et al. // *Water Resources Research.* – 2018. – V. 54. – pp. 5376-5393.
314. Geider, R. J. Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis / R. J. Geider, J. La Roche // *Eur. J. Phycol.* – 2002. – V. 37. – pp. 1-17.

315. Gergel, S. E. Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers / S. E. Gergel, M. G. Turner, T. K. Kratz // *Ecological Applications*. – 1999. – V. 9. – pp. 1377-1390.
316. Giovanela, M. Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments / M. Giovanela, E. Parlanti, E. J. Soriano-Sierra, M. S. Soldi, M. M. D. Sierra // *Geochemical Journal*. – 2004. – V. 38. – pp. 255-264.
317. Goes, J. I. Metabolism of neutral monosaccharide constituents of storage and structural carbohydrates in natural assemblages of marine phytoplankton exposed ultraviolet radiation / J. I. Goes, N. Handa, S. Taguchi, T. Hama, H. Saito // *Limnol. Oceanogr.* – 1996. – V. 41. – pp. 1478-1489.
318. Gondar, D. Characterization and acid–base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog / D. Gondar, R. Lopez, S. Fiol, J. M. Antelo, F. Arce // *Geoderma*. – 2005. – V. 126. – pp. 367-374.
319. Goody, D. C. Organic Quality of Groundwaters / D. C. Goody, K. Hinsby // *Natural groundwater quality*; ed. W. M. Edmunds, P. Shand. – 2008. – pp. 59-70.
320. Goslan, E. H. Model for Predicting Dissolved Organic Carbon Distribution in a Reservoir Water using Fluorescence Spectroscopy / E. H. Goslan, S. Voros, J. Banks, D. Wilson, et al. // *Water Res.* – 2004. – V. 38(3). – pp. 783-791.
321. Graneli, W. M. Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content / W. Graneli, M. Lindell, L. Tranvik // *Limnol. Oceanogr.* – 1996. – V. 41. – pp. 698-706.
322. Granum, E. Cellular and extracellular production of carbohydrates and amino acids by the marine diatom *Skeletonema costatum*: diel variations and effects of N depletion / E. Granum, S. Kirkvold, S. M. Mykkestad // *Mar Ecol Prog Ser.* – 2002. – V. 242. – pp. 83-94.
323. Grøn, C. Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers / C. Grøn, L. Wassenaar, M. Krog // *Environment international*. – 1996. – V. 22. – pp. 519-534.
324. Gu, L. Y. Light availability regulates the response of algae and heterotrophic bacteria to elevated nutrient levels and warming in a northern boreal peatland / L. Y. Gu, K. H. Wyatt // *Freshwater Biology*. – 2016. – V. 61, Issue 9. – pp. 1442-1453.
325. Guo, J. Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE): Characteristics and comparison / J. Guo, Y. Peng, J. Guo, J. Ma, et al. // *Desalination*. – 2011. – V. 278. – pp. 365-372.
326. Haas, A. F. Composition analysis of organic matter released by cosmopolitan coral reef-associated green algae / A. F. Haas, C. Wild // *Aquat. Biol.* – 2010. – V. 10. – pp. 131-138.

327. Haitzer, M. Binding of mercury (II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio / M. Haitzer, G. R. Aiken, J. N. Ryan // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36. – pp. 3564-3570.
328. Hall, L. J. Patterns and trends in lake concentrations of dissolved organic carbon in a landscape recovering from environmental degradation and widespread acidification / L. J. Hall, E. J. S. Emilson, B. Edwards, S. A. Watmough // *Science of The Total Environment.* – 2020. – V. 765. – 142679.
329. Hama, T. Production and neutral aldose composition of dissolved carbohydrates excreted by marine phytoplankton population / T. Hama, K. Yanagi // *Limnol. Oceanogr.* – 2001. – V. 46. – pp. 1945-1955.
330. Hanley, K. W. Controls on dissolved organic carbon quantity and chemical character in temperate rivers of North America / K. W. Hanley, W. M. Wollheim, J. Salisbury, T. Huntington, G. Aiken // *Global biogeochemical cycles.* – 2013. – V. 27. – pp. 492-504.
331. Hansen, A. M. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation / A. M. Hansen, T. E. Kraus, B. A. Pellerin, J. A. Fleck, et al. // *Limnology and oceanography.* – 2016. – V. 61. – pp. 1015-1032.
332. Hanson, P. C. A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes / P. C. Hanson, A. I. Pollard, D. L. Bade, K. Predick // *Global Change Biology.* – 2004. – V. 10. – pp. 1285-1298.
333. Hanson, P. C. Fate of allochthonous dissolved organic carbon in lakes: A quantitative approach / P. C. Hanson, D. P. Hamilton, E. H., Stanley, N., Preston, et al. // *PLoS ONE.* – 2011. – V. 6, Issue 7. – e21884.
334. Hedges, J. I. A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by ¹³C-NMR spectrometry / J. I. Hedges, P. G. Hatcher, J. R. Ertel, K. J. Meyers-Schulte // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1992. – V. 56. – pp. 1753-1757.
335. Hedges, J. I. The biochemical and elemental compositions of marine plankton: a NMR perspective / J. I. Hedges, J. A. Baldock, Y. Gelin, C. Lee, et al. // *Mar. Chem.* – 2002. – V. 78. – pp. 47-63.
336. Hejzlar, J. Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and Amberlite XAD-2 / J. Hejzlar, B. Szpakowska, R. L. Wershaw // *Water Research.* – 1994. – V. 28. – pp. 1961-1970.
337. Hellebast, J. A. Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton / J. A. Hellebast // *Limnol. Oceanogr.* – 1965. – V. 10. – pp. 192-206.
338. Henriksen, A. Northern European lake survey, 1995: Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales / A. Henriksen, B. L. Skjelkvåle, J. Mannio, A. Wilander, et al. // *Ambio.* – 1998. – V. 27. – pp. 80-91.

339. Hessen, D. O. Phytoplankton contribution to sestonic mass and elemental ratios in lakes: Implications for zooplankton nutrition / D. O. Hessen, T. Andersen, P. Brettum, B. A. Faafend // *Limnol. Oceanogr.* – 2003. – V. 48. – pp. 1289-1296.
340. Hestir, E. L. The relationship between dissolved organic matter absorption and dissolved organic carbon in reservoirs along a temperate to tropical gradient / E. L. Hestir, V. Brando, G. Campbell, A. Dekker, T. Malthus // *Remote Sensing of Environment.* – 2015. – V. 156. – pp. 395-402.
341. Hiraide, M. Separation and determination of dissolved and particulate humic substances in river water / M. Hiraide, T. Shima, H. Kawaguchi // *Microchimica Acta.* – 1994. – V. 113. – pp. 269-276.
342. Hiraide, M. Separation and determination of traces of heavy metals complexed with humic substances in fresh waters by sorption on diethylaminoethyl-sephadex A-25 / M. Hiraide, S. P. Tillekeratne, K. Otsuka, A. Mizuike // *Analytica Chimica Acta.* – 1985. – V. 172. – pp. 215-221.
343. Ho, J. C. Challenges in tracking harmful algal blooms: A synthesis of evidence from Lake Erie / J. C. Ho, A. M. Michalak // *Journal of Great Lakes Research.* – 2015. – V. 41(2). – pp. 317-325.
344. Hockaday, W. C. Electrospray and photoionization mass spectrometry for the characterization of organic matter in natural waters: a qualitative assessment / W. C. Hockaday, J. M. Purcell, A. G. Marshall, J. A. Baldock, P. G. Hatcher // *Limnology and Oceanography: Methods.* – 2009. – V. 7(1). – pp. 81-95.
345. Hood, E. Sources and chemical character of dissolved organic carbon across an alpine/subalpine ecotone, Green Lakes Valley, Colorado Front Range, United States / E. Hood, D. M. McKnight, M. W. Williams // *Water Resources Research.* – 2003. – V. 39, Issue 7. – 1188.
346. Hood, E. Sources of dissolved organic matter (DOM) in a Rocky Mountain stream using chemical fractionation and stable isotopes / E. Hood, M. W. Williams, D. M. McKnight // *Biogeochemistry.* – 2005. – V. 74. – pp. 231-255.
347. Hopkinson, C. S. Terrestrial inputs of organic matter to coastal ecosystems: An intercomparison of chemical characteristics and bioavailability / C. S. Hopkinson, I. Buffam, J. Hobbie, J. Vallino, et al. // *Biogeochemistry.* – 1998. – V. 43. – pp. 211-234.
348. Houle, D. Dissolved organic carbon and sulfur in southwestern Quebec lakes: Relationships with catchment and lake properties / D. Houle, R. Carignan, M. Lachance, J. Dupont // *Limnol. Oceanogr.* – 1995. – V. 40(4). – pp. 710-717.
349. Houle, D. Influence of hydro-morphologic variables of forested catchments on the increase in DOC concentration in 36 temperate lakes of eastern Canada / D. Houle, M. Khadra, C. Marty, S. Couture // *Science of The Total Environment.* – 2020. – V. 747. – 141539.

350. Hua, G. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size / G. Hua, D. A. Reckhow // *Environmental science & technology*. – 2007. – V. 41. – Issue 9. – pp. 3309-3315.
351. Huang, T. H. Fluvial carbon fluxes in tropical rivers / T. H. Huang, Y. H. Fu, P. Y. Pan, C. T. A. Chen // *Current Opinion in Environmental Sustainability*. – 2012. – V. 4. – pp. 162-169.
352. Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties and Proposed Structures; eds. R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. McKnight, K. A. Thorn. – US. Geological Survey Open File Report, 1995. – 224 p.
353. Hung, C. C. Distributions of carbohydrates, including uronic acids, in estuarine waters of Galveston Bay / C. C. Hung, D. Tang, K. W. Warnken, P. H. Santschi // *Marine Chemistry*. – 2001. – V. 73, Issue 3. – pp. 305-318.
354. Huovinen, P. S. Spectral attenuation of solar ultraviolet radiation in humic lakes in Central Finland / P. S. Huovinen, H. Penttilä, M. R. Soimasuo // *Chemosphere*. – 2003. – V. 51. – pp. 205-214.
355. Hygum, B. H. Dissolved organic carbon released by zooplankton grazing activity – a high-quality substrate pool for bacteria / B. H. Hygum, J. W. Petersen M. Søndergaard // *Journal of Plankton Research*. – 1997. – V. 19, Issue 1. – pp. 97-111.
356. Ibrahim, M. B. M. Comparison of DAX-8 and DEAE for isolation of humic substances from surface water / M. B. M. Ibrahim, A. S. Moursy, A. H. Bedair, E. K. Radwan // *Journal of environmental science and technology*. – 2008. – V. 1 (2). – pp. 90-96.
357. Imai, A. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources / A. Imai, T. Fukushima, K. Matsushige, Y. H. Kim // *Water Research*. – 2001. – V. 35, Issue 17. – pp. 4019-4028.
358. Inamdar, S. Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA / S. Inamdar, N. Finger, S. Singh, M. Mitchell, et al. // *Biogeochemistry*. – 2012. – V. 108. Issue 1-3. – pp. 55-76.
359. Intercomparison 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. – Oslo: Norwegian Institute for Water Research, September 2016. – 71 p.
360. Jacangelo, J. G. Selected processes for removing NOM: an overview / J. G. Jacangelo, J. DeMarco, D. M. Owen, S. J. Randtke // *Journal-American Water Works Association*. – 1995. – V. 87. – pp. 64-77.
361. Janos, P. Separation methods in the chemistry of humic substances / P. Janos // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – V. 983. – pp. 1-18.

362. Jansson, M. Allochthonous organic carbon and phytoplankton/bacterioplankton production relationships in Lakes / M. Jansson, A. K. Bergström, P. Blomqvist, S. Drakare // *Ecology*. – 2000. – V. 81(11). – pp. 3250-3255.
363. Jeppesen, E. Interaction of climate change and eutrophication / E. Jeppesen, B. Moss, H. Bennion, L. Carvalho, et al. // *Climate Change Impacts on Freshwater Ecosystems*; Eds. M.R. Kernan, R.W. Battarbee, B. Moss. – UK, Wiley-Blackwell: Chichester, 2010. – pp. 119-151.
364. Jiang, J. Removal of intermediate aromatic halogenated DBPs by activated carbon adsorption: a new approach to controlling halogenated DBPs in chlorinated drinking water / J. Jiang, X. Zhang, X. Zhu, Y. Li // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – V. 51, Issue 6. – pp. 3435-3444.
365. Jirsaa, F. Major and trace element geochemistry of Lake Bogoria and Lake Nakuru, Kenya, during extreme draught / F. Jirsaa, M. Gruberb, A. Stojanovica, O. S. Odour, et al. // *Chemie der Erde*. – 2013. – V. 73. – pp. 275-282.
366. Jobbagy, E. G. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation / E. G. Jobbagy, R. B. Jackson // *Ecological Applications*. – 2000. – V. 10(2). – pp. 423-436.
367. Jonsson, A. Composition and variations in the occurrence of dissolved free simple organic compounds of an unproductive lake ecosystem in northern Sweden / A. Jonsson, L. Ström, J. Åberg // *Biogeochemistry*. – 2007. – V. 82(2). – pp. 153-163.
368. Joosten, H. Peatland and carbon / H. Joosten, J. Couvenberg // *Assessment of peatlands biodiversity and climate change*; Eds. F. Parish et al. – Global Environment Centre, Kuala Lumpur and Wetland International, Wageningen. – 2008. – pp. 99-117.
369. Jørgensen, N. O. G. Effects of sunlight on occurrence bacterial turnover of specific carbon and nitrogen compounds in lake water / N. O. G. Jørgensen, L. Tranvik, H. Edlink, W. Graneli, M. Lindell // *FEMS Microbiology Ecology*. – 1998. – V. 25. – pp. 217-227.
370. Jutaporn P., Fluorescence spectroscopy for assessing trihalomethane precursors removal by MIEX resin / P. Jutaporn, W. Laolertworakul, M. D. Armstrong, O. Coronell // *Water Science and Technology*. – 2019. – V. 79, Issue 5. – pp. 820-832.
371. Kankaala, P. Ecosystem responses to increased organic carbon concentration: comparing results based on long-term monitoring and whole-lake experimentation / P. Kankaala, L. Arvola, M. Hiltunen, J. Huotari, et al. // *Inland Waters*. – 2019. – V. 9, Issue 4. – pp. 489-502.
372. Kaplan, L. A. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters / L. A. Kaplan // *Limnol. Oceanogr.* – 1992. – V. 37 (5). – pp. 1119-1125.

373. Kellerman, A. M. Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems / A. M. Kellerman, F. Guillemette, D. C. Podgorski, G. R., Aiken, et al. // *Environmental science & technology*. – 2018. – V. 52, Issue 5. – pp. 2538-2548.
374. Kerr, R. A. Chemical studies on the dissolved organic matter in seawater. Isolation and fractionation / R. A. Kerr, J. G. Quinn // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. – Elsevier, 1975. – V. 22. – pp. 107-116.
375. Kida, M. Contribution of humic substances to dissolved organic matter optical properties and iron mobilization / M. Kida, N. Fujitake, V. Suchewaboripont, S. Pongpam, et al. // *Aquatic sciences*. – 2018. – V. 80. – pp. 1-11.
376. Kida, M. Introduction of DEAE Sepharose for isolation of dissolved organic matter / M. Kida, H. Sato, A. Okumura, H. Igarashi, N. Fujitake // *Limnology*. – 2018. – V. 20(2). – pp. 153-162.
377. Kida, M. Quantitative monitoring of aquatic humic substances in Lake Biwa, Japan, using the DAX-8 batch method based on carbon concentrations / M. Kida, K. Maki, A. Takata, T., Kato, et al. // *Org. Geochem.* – 2015. – V. 83–84. – pp. 153-157.
378. Kieber, R. J. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea / R. J. Kieber, X. Zhou, K. Mopper // *Limnol. Oceanogr.* – 1990. – V. 35. – pp. 1503-1515.
379. Killips, S. D. Introduction to organic geochemistry / S. D. Killips, V. J. Killips. – 2nd ed. – Blackwell Publishing, 2013. – pp. 408.
380. Kim, B. K. High lipid composition of particulate organic matter in the northern Chukchi Sea, 2011. / B. K. Kim, J. H. Lee, M. S. Yun, H. T. Joo, et al. // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. – 2015. – V. 120. – pp. 72-81.
381. Kim, J. I. Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater / J. I. Kim, G. Buckau, G. H. Li, H. Duschner, N. Psarros // *Fresenius J Anal Chem.* – 1990. – V. 338. – pp. 245-252.
382. Klavins, M. Aquatic chemistry and humic substances in bog lakes in Latvia / M. Klavins, V. Rodinov, I. Druvietis // *Boreal environment research*. – 2003. – V. 8. – pp. 113-123.
383. Klavins, M. Characterization of humic acids from raised bog peat / M. Klavins, O. Purmalis // *Latvian Journal of Chemistry* 2014, Issue 1, pp. 83-97.
384. Klavins, M. Methods for analysis of aquatic humic substances / M. Klavins, L. Eglite, J. Serzane // *Critical reviews in analytical chemistry*. – 1999. – V. 29, Issue 3. – pp. 187-193.
385. Klavins, M. Peat humic acid properties and factors influencing their variability in a temperate bog ecosystem / M. Klavins, O. Purmalis, V. Rodinov // *Estonian Journal of Ecology*. – 2013. – V. 62, Issue 1. – pp. 35-52.

386. Klavins, M. Variations of humic acid properties within peat profiles / M. Klavins, J. Sire // *Mires and Peat*; Ed. M. Kļaviņš. – Rīga: University of Latvia Press, 2010. – pp. 175-197.
387. Knauer, K. The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water / K. Knauer, N. Homazava, M. Junghans, I. Werner // *Integrated environmental assessment and management*. – 2017. – V. 13, Issue 4. – pp. 585-600.
388. Köhler, S. Photochemical and microbial processing of stream and soil water dissolved organic matter in a boreal forested catchment in northern Sweden / S. Köhler, I. Buffam, A. Jonsson, K. Bishop // *Aquat. Sci.* – 2002. – V. 64. – pp. 269-281.
389. Koprivnjak, J. F. Coupling reverse osmosis with electro dialysis to isolate natural organic matter from fresh waters / J. F. Koprivnjak, E. M. Perdue, P. H. Pfromm // *Water Research*. – 2006. – V. 40, Issue 18. – pp. 3385-3392.
390. Koshy, K. Photochemical Oxidation and Flow Injection Conductivity Determination of Dissolved Organic Carbon in Estuarine and Coastal Waters / K. Koshy, M. Mataka // *Laboratory Robotics and Automation Special Issue: Flow-Injection Analysis in the Pacific Rims*. – 2000. – V. 12, Issue 3. – pp. 157-163.
391. Kothawala, D. N. Controls of dissolved organic matter quality: evidence from a large-scale boreal lake survey / D. N. Kothawala, C. A. Stedmon, R. A. Müller, G. A. Weyhenmeyer, et al. // *Global Change Biology*. – 2014. – V. 20. – pp. 1101-1114.
392. Krasner, S. W. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts / S. W. Krasner, H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, et al. // *Environmental science & technology*. – 2006. – V. 40, Issue 23. – pp. 7175-7185.
393. Krasner, S. W. The occurrence of disinfection by-products in United States drinking water / S. W. Krasner, M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, et al. // *J. Am. Wat. Wks Assoc.* – 1989. – V. 81(8). – pp. 41-53.
394. Kritzberg, E. S. Increasing iron concentrations in surface waters – a factor behind brownification? / E. S. Kritzberg, S. M. Ekström // *Biogeosciences*. – 2012. – V. 9. – pp. 1465-1478.
395. Kundzewicz, Z. W. Freshwater resources and their management / Z. W. Kundzewicz, L. J. Mata, N. W. Arnell, P. Doll, P. Kabat, et al. // *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; eds. M. L. Parry, O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. van der Linden, C. E. Hanson. – Cambridge, UK: Cambridge University, 2007. – pp. 173-210.
396. Ladoga and Onego. *Great European Lakes: Modeling and Experiment*; eds. L. Rukhovets, N. Filatov. – London: Springer-Paris, 2010. – 302 p.

397. Lal, R. Soil erosion and the global carbon budget / R. Lal // *Environment international*. – 2003. – V. 29, Issue 4. – P. 437-450.
398. Lambert, T. Landscape Control on the Spatial and Temporal Variability of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Dissolved Organic Carbon in Large African Rivers / T. Lambert, F. Darchambeau, S. Bouillon, B. Alhou, et al. // *Ecosystems*. – 2015. – V. 18. – pp. 1224-1239.
399. Lampert, W. Release of dissolved organic carbon by grazing zooplankton / W. Lampert // *Limnol. Oceanogr.* – 1978. – V. 23(4). – pp. 831-834.
400. Leenheer, J. A. Characterization and origin of polar dissolved organic matter from the Great Salt Lake / J. A. Leenheer, T. I. Noyes, C. E. Rostad, M. L. Davisson // *Biogeochemistry*. – 2004. – V. 69, Issue 1. – pp. 125-141.
401. Leenheer, J. A. Chemistry of dissolved organic matter in rivers, lakes, and reservoirs / J. A. Leenheer // *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs. Advances in Chemistry Series 237*; ed. L. A. Baker. – American Chemical Society, Washington, DC, 1994. – pp. 195-222.
402. Leenheer, J. A. Dissolved organic nitrogen fractionation / J. A. Leenheer, A. Dotson, P. Westerhoff // *Annals of Environmental Science*. – 2007. – V. 1. – pp. 45-56.
403. Lehtonen, T. Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry / T. Lehtonen, J. Peuravuori, K. Pihlaja // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V. 424. – pp. 91-103.
404. Lennon, J. T. Source and supply of terrestrial organic matter affects aquatic microbial metabolism / J. T. Lennon, L. E. Pfaff // *Aquat Microb Ecol.* – 2005. – V. 39. – pp. 107-119.
405. Levchuk, I. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review / I. Levchuk, J. J. R. Márquez, M. Sillanpää // *Chemosphere*. – 2018. – V. 192. – pp. 90-104.
406. Levshina, S. Geochemistry of organic matter in river waters of the Amur basin, Russia / S. Levshina // *Environmental Earth Sciences*. – 2016. – V. 75, Issue 5. – pp. 1-10.
407. Limpens, J. Peatland and the carbon cycle: from local processes to global implications – a synthesis / J. Limpens, F. Berendse, C. Blodau, J. G. Canadell, et al. // *Biogeosciences*. – 2008. – V. 5. – pp. 1475-1491.
408. Linnik, P. N. Humic Substances in Surface Waters of the Ukraine / P. N. Linnik, Y. S. Ivanechko, R. P. Linnik, V. A. Zhezherya // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2013. – V. 83, Issue 13. – pp. 2715-2730.
409. Lipczynska-Kochany, E. Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: a review / E. Lipczynska-Kochany // *Science of the Total Environment*. – 2018. – V. 640. – pp. 1548-1565.

410. Liu, S. Linking the molecular composition of autochthonous dissolved organic matter to source identification for freshwater lake ecosystems by combination of optical spectroscopy and FT-ICR-MS analysis / S. Liu, Z. He, Z. Tang, L. Liu, et al. // *Science of the Total Environment*. – 2020. – V. 703. – 134764.
411. Liying, W. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau / W. Liying, W. Fengchang, R. Zhang, L. Wen, L. Haiqing, // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. – V. 21(5). – pp. 581-588.
412. Lottig, N. R. Assessing the influence of upstream drainage lakes on fluvial organic carbon in a wetland-rich region / N. R. Lottig, E. H. Stanley, J. T. Maxted // *Journal of geophysical research*. – 2012. – V. 117. – pp. 1-10.
413. Lytle, C. R. Free, Proteinaceous, and Humic-Bound Amino Acids in River Water Containing High Concentrations of Aquatic Humus / C. R. Lytle, E. M. Perdue // *Environmental Science & Technology*. – 1981. – V. 15 (2). – pp. 224228.
414. Ma, H. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent / H. Ma, H. E. Allen, Y. Yin // *Water Research*. – 2001. – V. 35. – pp. 985-996.
415. Malcolm, R. L. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances / R. L. Malcolm // *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*. – Springer, Berlin Heidelberg, New York, 1991. – pp 10-36.
416. Malcolm, R. L. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water / R. L. Malcolm, P. MacCarthy // *Environment International*. – 1992. – V. 18. – pp. 597-607.
417. Malcolm, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments / R. L. Malcolm // *Analytica Chimica Acta*. – 1990. – V. 232. – pp. 19-30.
418. Malhi Y. Carbon in the atmosphere and terrestrial biosphere in the 21st century / Y. Malhi // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2002. V. 360. – pp. 2925-2945.
419. Mantoura, R. F. C. The analytical concentration of humic substances from natural waters / R. F. C. Mantoura, J. P. Riley // *Analytica Chimica Acta*. – 1975. – V. 76. – pp. 97-106.
420. Mariot, M. Dissolved organic matter fluorescence as a water-flow tracer in the tropical wetland of Pantanal of Nhecolândia, Brazil / M. Mariot, Y. Dudal, S. Furian, A. Sakamoto, et al. // *Sci. Total Environ*. – 2007. – V. 388. – pp. 184-193.
421. Mash, H. Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: assessment of carbonaceous sources / H. Mash, P. K. Westerhoff, L. A. Baker, R. A. Nieman, M-L. Nguyen // *Organic Geochemistry*. – 2004. – V. 35. – pp. 831-843.

422. Matilainen, A. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment / A. Matilainen, E. T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, et al. // *Chemosphere*. – 2011. – V. 83, Issue 11. – pp. 1431-1442.
423. Matilainen, A. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review / A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää // *Advances in colloid and interface science*. – 2010. – V. 159, Issue 2. – pp. 189-197.
424. Matilainen, A. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes / A. Matilainen, M. Sillanpää // *Chemosphere*. – 2010. – V. 80. – pp. 351-365.
425. Maurin, N. Phytoplanktonic excretion and bacterial reassimilation in an oligomesotrophic lake: molecular weight fractionation / N. Maurin, C. Amblard, G. Bourdier // *Journal of Plankton Research*. – 1997. – V.19, Issue 8. – pp. 1045-1068.
426. McClain, M. E. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil / M. E. McClain, J. E. Richey, J. A. Brandes // *Global Biogeochemical Cycles*. – 1997. – V. 11. – pp. 295-311.
427. McDonald, S. Analytical chemistry of freshwater humic substances / S. McDonald, A. G. Bishop, P. D. Prenzler, K. Robards // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 527. – pp. 105-124.
428. McKnight, D. M. Aquatic fulvic acids in microbially based ecosystems: Results from two desert lakes in Antarctica / D. M. McKnight, G. R. Aiken, R. L. Smith // *Limnol. Oceanogr.* – 1991. – V. 36(5). – pp. 998-1006.
429. McKnight, D. M. Sources and Age of Aquatic Humus / D. M. McKnight, G. R. Aiken // *Aquatic humic substances: ecology and biogeochemistry*; Eds. D. O. Hessen, L. J. Tranvik. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1998. – pp. 9-40.
430. McKnight, D. M. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity / D. M. McKnight, E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, P. T. Doran, et al. // *Limnol. Oceanogr.* – 2001. – V. 46(1). – pp. 38-48.
431. Mehner, T. Weak Response of Animal Allochthony and Production to Enhanced Supply of Terrestrial Leaf Litter in Nutrient-Rich Lakes / T. Mehner, K. Attermeyer, M. Brauns, S. Brothers, et al. // *Ecosystems*. – 2016. – V. 19. – pp. 311-325.
432. Meon, B. Dynamics and molecular composition of dissolved organic matter during experimental phytoplankton blooms / B. Meon, D. L. Kirchman // *Mar. Chem.* – 2001. – V. 75. – pp. 185-199.
433. Meybeck, M. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances / M. Meybeck // *Dissolved loads of Rivers and Surface Water Quantity/Quality Relationships*. – 1983. – V. 141. – pp. 173-192.

434. Meyer, J. L. Bacterial Growth on Dissolved Organic Carbon from a Blackwater River / J. L. Meyer, R. T. Edwards, R. Risley // *Microb Ecol.* – 1987. – V. 13. – pp. 13-29.
435. Michael-Kordatou, I. Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications / I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan, X. He, et al. // *Water Research.* – 2015. – V. 77. – pp. 213-248.
436. Mida, J. L. Long-term and recent changes in southern Lake Michigan water quality with implications for present trophic status / J. L. Mida, D. Scavia, G. L. Fahnenstiel, S. A. Pothoven, et al. // *Journal of Great Lakes Research.* – 2010. – V. 36. – pp. 42-49.
437. Miles, C. J. Isolation of aquatic humus with diethylaminoethylcellulose / C. J. Miles, J. R. Tuschall Jr, P. L. Brezonik // *Analytical Chemistry.* – 1983. – V. 55 (2). – pp. 410-411.
438. Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and Human Well-being: Synthesis. – Washington, DC, Island Press, 2005. – pp. 137.
439. Minor, E. C. Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis / E. C. Minor, M. M. Swenson, B. M. Mattson, A. R. Oyler // *Environmental Science: Processes & Impacts.* – 2014. – V. 16 (9). – pp. 2064-2079.
440. Mladenov, N. Chemical characterization of DOM in channels of a seasonal wetland / N. Mladenov, D. M. McKnight, S. A. Macko, M. Norris, et al. // *Aquat. Sci.* – 2007. – V. 69. – pp. 456-471.
441. Moed, J. R. Aluminum oxide as adsorbent for natural water-soluble yellow material / J. R. Moed // *Limnol. Oceanogr.* – 1970. – V. 15. – pp. 140-142.
442. Moiseenko, T. I. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: Effects of air pollution and climate change / T. I. Moiseenko, B. L. Skjelkvåle, N. A. Gashkina, A. D. Shalabodov, V. Y. Khoroshavin // *Applied Geochemistry.* – 2013. – V. 28. – pp. 69-79.
443. Moran, M. A. Bacterial production on humic and nonhumic components of dissolved organic carbon / M. A. Moran, R. E. Hodson // *Limnology and Oceanography.* – 1990. – V. 35(8). – pp. 1744-1756.
444. Morana, C. Production of dissolved organic matter by phytoplankton and its uptake by heterotrophic prokaryotes in large tropical lakes / C. Morana, H. Sarmiento, J-P. Descy, J. M. Gasol, et al. // *Limnol. Oceanogr.* – 2014. – V. 59. – pp. 1364-1375.
445. Morris, D. P. The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono Plateau / D. P. Morris, B. R. Hargreaves // *Limnol. Oceanogr.* – 1997. – V. 42(2). – pp. 2392-249.
446. Moss, B. Allied attack: climate change and eutrophication / B. Moss, S. Kosten, M. Meerhoff, R. W. Battarbee, et al. // *Inland waters.* – 2011. – V.1, Issue 2. – pp. 101-105.

447. Mostofa, K. M. G. Complexation of Dissolved Organic Matter with Trace Metal Ions in Natural Waters / K. M. G. Mostofa, C. Liu, X. Feng, T. Yoshioka, et al. // *Photobiogeochemistry of Organic Matter*; Eds. K.M.G. Mostofa, T. Yoshioka, A. Mottaleb, D. Vione. – Springer, Berlin Heidelberg, 2013. – pp. 769-849.
448. Mulholland, P. J. Large-scale patterns in dissolved organic carbon concentration, flux, and sources / P. J. Mulholland // *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*; Eds. S. Findlay, R. L. Sinsabaugh. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – pp. 139-160.
449. Myklestad, S. M. Dynamics of Carbohydrates in the Norwegian Sea Inferred from Monthly Profiles Collected During 3 Years at 66°N, 2°E / S. M. Myklestad, K. Y. Boersheim // *Mar. Chem.* – 2007. – V. 107. – pp. 475-485.
450. Nazari-Sharabian, M. Climate Change and Eutrophication: A Short Review / M. Nazari-Sharabian, S. Ahmad, M. Karakouzian // *Engineering, Technology and Applied Science Research.* – 2018. – V. 8(6). – pp. 3668-3672.
451. Nebbioso, A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review / A. Nebbioso, A. Piccolo // *Analytical and bioanalytical chemistry.* – 2013. – V. 405. – pp. 109-124.
452. Nuccio, J. Biological production of formaldehyde in the marine environment / J. Nuccio, P. J. Seaton, R. J. Kieber // *Limnol. Oceanogr.* – 1995. – V. 40. – pp. 521-527.
453. Nydahl, A. C. Colored organic matter increases CO₂ in meso-eutrophic lake water through altered light climate and acidity / A. C. Nydahl, M. B. Wallin, L. J. Tranvik, C. Hiller, et al. // *Limnology and Oceanography.* – 2019. – V. 64, Issue 2. – pp. 744-756.
454. Nydahl, A. C. Diverse drivers of long-term p CO₂ increases across thirteen boreal lakes and streams / A. C. Nydahl, M. B. Wallin, G. A. Weyhenmeyer // *Inland Waters.* – 2020. – V. 10:3. – pp. 360-372.
455. Obernosterer, I. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon / I. Obernosterer, R. Benner // *Limnol. Oceanogr.* – 2004. – V. 49 (1). – pp. 117-124.
456. Obernosterer, I. Phytoplankton extracellular release and bacterial growth: dependence on the inorganic N:P ratio / I. Obernosterer, G. J. Herndl // *Marine Ecology Progress Series.* – 1995. – V. 116. – pp. 247-257.
457. Ogbebo, F. E. Bacterioplankton and phytoplankton production rates compared at different levels of solar ultraviolet radiation and limiting nutrient ratios / F. E. Ogbebo, C. Ochs // *Journal Of Plankton Research.* – 2008. – V. 30, Number 11. – pp. 1271-1284.

458. Oliveira, J. L. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle / J. L. Oliveira, M. Boroski, J. C. Azevedo, J. Nozaki // *CLEAN–Soil, Air, Water*. – 2006. – V. 34, Issue 6. – pp. 608-617.
459. Osburn, C. L. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the US Great Plains / C. L. Osburn, C. R. Wigdahl, S. C. Fritz, J. E. Saros // *Limnology and Oceanography*. – 2011. – T. 56, Issue 6. – pp. 2371-2390.
460. Ostapenia, A. P. Lability of organic carbon in lakes of different trophic status / A. P. Ostapenia, A. Parparov, T. Berman // *Freshwater biology*. – 2009. – V. 54. – pp. 1312-1323.
461. Pacheco, F. S. Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets / F. S. Pacheco, F. Roland, J. A. Downing // *Inland Waters*. – 2013. – V. 4. – pp. 41-48.
462. Paerl, H. W. Mitigating eutrophication and toxic cyanobacterial blooms in large lakes: The evolution of a dual nutrient (N and P) reduction paradigm / H. W. Paerl, K. E. Havens, H. Xu, G. Zhu, et al. // *Hydrobiologia*. – 2020. – V. 847, Issue 21. – pp. 4359-4375.
463. Pagano, T. Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate / T. Pagano, M. Bida, J. E. Kenny // *Water*. – 2014. – V. 6(10). – pp. 2862-2897.
464. Pakulski, J. D. Abundance and distribution of carbohydrates in the ocean / J. D. Pakulski, R. Benner // *Limnol. Oceanogr.* – 1994. – V. 39. – pp. 930-940.
465. Panagiotopoulos, C. Analytical methods for the determination of sugars in marine samples: A historical perspective and future directions / C. Panagiotopoulos, R. Sempéré // *Limnol. Oceanogr.: Methods*. – 2005. – V. 3. – pp. 419-454.
466. Paniz, J. N. G. Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas-liquid transfer microreactor / J. N. G. Paniz, É. M. M. Flores, V. L. Dressler, A. F. Martins // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 445. – pp. 139-144.
467. Pantano, G. Development of a simple and versatile ultrafiltration system for the fractionation of aquatic humic substances / G. Pantano, A. M. Tadini, M. C. Bisinoti, A. B. Moreira, et al. // *Organic Geochemistry*. – 2012. – V. 43. – pp. 156-161.
468. Peacock, M. UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation / M. Peacock, C. D. Evans, N. Fenner, C. Freeman, et al. // *Environmental Science: Processes & Impacts*. – 2014. – V. 16, Issue 6. – pp. 1445-1461.
469. Pearl, I. A. The determination of lignin in sulfite pulping liquors / I. A. Pearl, H. K. Benson // *Pap Trade J.* – 1940. – V. 111 (18). – pp. 35-36.

470. Peña-Méndez, E. M. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine / E. M. Peña-Méndez, J. Havel, J. Patočka // *J. Appl. Biomed.* – 2005. – V. 3. – pp. 13-24.
471. Penezić, A. Distribution of marine lipid classes in salty Rogoznica Lake (Croatia) / A. Penezić, B. Gašparović, Z. Burić, S. Frka // *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* – 2010. – V. 86, Issue 4. – pp. 625-636.
472. Penna, N. The Role of Dissolved Carbohydrates in the Northern Adriatic Macroaggregate Formation / N. Penna, N. Kovač, F. Ricci, A. Penna, et al. // *Acta Chim. Slov.* – 2009. – V. 56. – pp. 305-314.
473. Perin, S. Photosynthetic carbon allocation: Effects of planktivorous fish and nutrient enrichment / S. Perin, D. R. S. Lean, F. R. Pick, A. Mazumder // *Aquat. Sci.* – 2002. – V. 64. – pp. 217-238.
474. Perminova, I. V. Molecular mapping of sorbent selectivities with respect to isolation of Arctic dissolved organic matter as measured by Fourier transform mass spectrometry / I. V. Perminova, I. V. Dubinenkov, A. S. Kononikhin, A. I. Konstantinov, et al. // *Environmental science & technology.* – 2014. – V. 48, Issue 13. – C. 7461-7468.
475. Pernet-Coudrier, B. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures / B. Pernet-Coudrier, G. Varrault, M. Saad, J. P. Croué, et al. // *Biogeochemistry.* – 2011. – V. 106, Issue 1. – pp. 89-106.
476. Pettersson, C. Changes in molecular weight of humic substances in the gulf of Bothnia / C. Pettersson, L. Rahm // *Environment International.* – 1996. – V. 22, Issue 5. – pp. 551-558.
477. Pettersson, C. On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters / C. Pettersson, J. Ephraim, B. Allard // *Organic Geochemistry.* – 1994. – V. 21(5). – pp. 443-451.
478. Peuravuori, J. Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR / J. Peuravuori, A. Monteiro, L. Eglite, K. Pihlaja // *Talanta.* – 2005. – V. 65. – pp. 408-422.
479. Peuravuori, J. Humic Substances in Water / J. Peuravuori, K. Pihlaja // *Handbook of Water Analysis.* Marcell Dekker Inc., New York, 2000. – pp. 387-408.
480. Peuravuori, J. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: two different adsorption chromatographic methods / J. Peuravuori, K. Pihlaja, N. Välimäki // *Environ. Int.* – 1997. – V. 23. – pp. 453-464.
481. Peuravuori, J. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances / J. Peuravuori, K. Pihlaja // *Analytica Chimica Acta.* – 1997. – V. 337, Issue 2. – pp. 133-149.

482. Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances / A. Piccolo // *Soil Science*. – 2001. – V. 166, Issue 11. – pp. 810-832.
483. Piirsoo, K. Characteristics of dissolved organic matter in the inflows and in the outflow of Lake Võrtsjärv, Estonia / K. Piirsoo, M. Viik, T. Kõiv, K. Käiro, et al. // *Journal of Hydrology*. – 2012. – V. 475. – pp. 306-313.
484. Piorreck, M. Biomass production, total protein, chlorophylls, lipids and fatty acids of freshwater green and blue-green algae under different nitrogen regimes / M. Piorreck, K-H. Baasch, P. Pohl // *Phytochemistry*. – 1984. – V. 23, Issue 2. – pp. 207-216.
485. Podsechin, V. / V. Podsechin, H. Kaipainen, N. Filatov, Ä. Bilaletdin, et al. // *Development of Water Protection of Lake Onega. Finnish Environ.* – 2009. – V.36. – pp. 73.
486. Pomeroy, L. R. The ocean's food web, a changing paradigm / L. R. Pomeroy // *Bioscience*. – 1974. – V. 24, Issue 9. – pp. 499-504.
487. Pospíšilová, L. Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Originated in Soils and Lignite / L. Pospíšilová, N. Fasurová // *Soil & Water Res.* – 2009. – V. 4. – pp. 168-175.
488. Prokushkin, A. S. Sources and the flux pattern of dissolved carbon in rivers of the Yenisey basin draining the Central Siberian Plateau / A. S. Prokushkin, O. S. Pokrovsky, L. S. Shirokova, M. A. Korets, et al. // *Environ. Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – pp. 1-14.
489. Qian, J. Automated High-Performance, High-Temperature Combustion Total Organic Carbon Analyzer / J. Qian, K. Mopper // *Anal. Chem.* – 1996. – V 68. – pp. 3090-3097.
490. Qualls, R. G. Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution and streamwater / R. G. Qualls, B. L. Haines // *Soil Science Society of America Journal*. – 1992. – V. 56. – pp 578-586.
491. Raastad, I. A. Efficiency of Diethylaminoethyl Cellulose in the Isolation of Dissolved Organic Matter from Forest Soil Solutions / I. A. Raastad, G. Ogner // *Communications in soil science and plant analysis*. – 1997. – V. 28(15; 16). – pp. 1311-1321.
492. Rabalai, N. N. Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia / N. N. Rabalai, R. J. Diaz, L. A. Levin, R. E. Turner, et al. // *Biogeosciences*. – 2010. – V. 7. – pp. 585-619.
493. Raymond, P. A. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic ocean / P. A. Raymond, E. B. James // *Nature*. – 2001. – V. 409. – pp. 497-500.
494. Redfield, A. C. The influence of organisms on the composition of seawater / A. C. Redfield // *The sea*. – 1963. – V. 2. – pp. 26-77.
495. Repeta, D. J. Chemical characterization of high molecular weight dissolved organic matter in fresh and marine waters / D. J. Repeta, T. M. Quan, L. I. Aluwihare, A. Accardi // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66, Issue 6. – pp. 955-962.

496. Rice, J. A. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances / J. A. Rice, P. MacCarthy // *Org. Geochem.* – 1991. – V. 17, Issue 5. – pp. 635-648.
497. Richardson, S. D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research / S. D. Richardson, M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny, D. M. DeMarini // *Mutation Research/Reviews in Mutation Research.* – 2007. – V. 636. – №. 1-3. – pp. 178-242.
498. Rios, A. F. Chemical composition of phytoplankton and Particulate Organic Matter in the Ría de Vigo (NW Spain) / A. F. Rios, F. Fraga, F. F. Perez, F.G. Figueiras // *Sci. Mar.* – 1998. – V. 62 (3). – pp. 257-271.
499. Rocker, D. Differential decomposition of humic acids by marine and estuarine bacterial communities at varying salinities / D. Rocker, V. Kisand, B. Scholz-Böttcher, T. Kneib, et al. // *Biogeochemistry.* – 2012. – V. 111. – pp. 331-346.
500. Rodríguez-Murillo, J. C. Temporal trends in organic carbon content in the main Swiss rivers, 1974–2010 / J. C. Rodríguez-Murillo, J. Zobrist, M. Filella // *Science of the Total Environment* – 2015. – V. 502. – pp. 206-217.
501. Rosenstock, B. Sources and sink of dissolved free amino acids and protein in a large and deep mesotrophic lake / B. Rosenstock, M. Simon // *Limnol. Oceanogr.* – 2001. – V. 46. – pp. 644-654.
502. Rostan, J. C. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River / J. C. Rostan, B. Cellot // *Aquatic Sciences.* – 1995. – V. 57, Issue 1. – pp. 70-80.
503. Ruggiu, D. Trends and relations among basic phytoplankton characteristics in the course of the long-term oligotrophication of Lake Maggiore (Italy) / D. Ruggiu, G. Morabito, P. Panzani, A. Pugnetti // *Hydrobiologia.* – 1998. – V. 370. – pp. 243-257.
504. Sachse, A. Classification of dissolved organic carbon (DOC) in river systems: Influence of catchment characteristics and autochthonous processes / A. Sachse, R. Henrion, J. Gelbrecht, C. E. W. Steinberg // *Organic Geochemistry.* – 2005. – V. 36. – pp. 923-935.
505. Salonen, K. Development of Lake Vesijärvi through four decades of remediation efforts / K. Salonen, J. Sarvala, J. Horppila, J. Keto, et al. // *Hydrobiologia.* – 2020. – V. 847, Issue 21. – pp. 4601-4619.
506. Sandford, R. C. In situ determination of dissolved organic carbon in freshwaters using a reagentless UV sensor / R. C. Sandford, R. Bol, P. J. Worsfold // *Journal of Environmental Monitoring.* – 2010. – V. 12. – pp. 1678-1683.
507. Sandron, S. Chromatographic methods for the isolation, separation and characterisation of dissolved organic matter / S. Sandron, A. Rojas, R. Wilson, N. W. Davies, et al. // *Environmental Science: Processes & Impacts.* – 2015. – V. 17, Issue 9. – pp. 1531-1567.

508. Santos, E. B. Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters / E. B. Santos, O. M. Filipe, R. M. Duarte, H. Pinto, A. C. Duarte // *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. – 2001. – 28(7). – 364-371.
509. Santschi, P. H. Recent advances in the detection of specific natural organic compounds as carriers for radionuclides in soil and water environments, with examples of radioiodine and plutonium / P. H. Santschi, C. Xu, S. Zhang, K. A. Schwehr, et al. // *Journal of environmental radioactivity*. – 2017. – V. 171. – pp. 226-233.
510. Sarkkola, S. Iron concentrations are increasing in surface waters from forested headwater catchments in eastern Finland / S. Sarkkola, M. Nieminen, H. Koivusalo, A. Laurén, et al. // *Science of the Total Environment*. – 2013. – V. 463-464. – pp. 683-689.
511. Sasaki, O. Relationship between the chemical structure of humic substances and their hygroscopic properties / O. Sasaki, I. Kanai, Y. Yazawa, T. Yamaguchi // *Annals of Environmental Science*. – 2007. – V. 1. – pp. 17-22.
512. Schindler, D. W. Climate-induced changes in the dissolved organic carbon budgets of boreal lakes / D. W. Schindler, P. J. Curtis, S. E. Bayley, B. R. Parker, et al. // *Biogeochemistry*. – 1997. – V. 36. – pp. 9-28.
513. Schindler, D. W. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success / D. W. Schindler, S. R. Carpenter, S. C. Chapra, R. E. Hecky, D. M. Orihel // *Environmental Science & Technology*. – 2016. – V. 50 (17). – pp. 8923-8929.
514. Schulten, H. P. A state of the art structural concept for humic substances. / H. P. Schulten, M. Schnitzer // *Naturwissenschaften*. – 1993. – V. 80. – pp. 29-30.
515. Selberg, A. Content and composition of natural organic matter in water of Lake Pitkjärv and mire feeding Kuke River (Estonia) / A. Selberg, M. Viik, K. Ehapalu, T. Tenno // *Journal of Hydrology*. – 2011. – V. 400. – pp. 274-280.
516. Sharp, E. L. Impact of fractional character on the coagulation of NOM / E. L. Sharp, P. Jarvis, S. A. Parsons, B. Jefferson // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 286. – pp. 104-111.
517. Shi, D. Spatiotemporal variation of dissolved carbohydrates and amino acids in Jiaozhou Bay, China / D. Shi, G. Yang, Y. Sun, G. Wu // *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*. – 2017. – V. 35. pp. 383-399.
518. Shon, H. K. Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: constituents, effects, and treatment / H. K. Shon, S. Vigneswaran, S. A. Snyder // *Critical reviews in environmental science and technology*. – 2006. – V. 36, Issue 4. – pp. 327-374.

519. Sillanpää, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review / M. Sillanpää, M. C. Ncibi, A. Matilainen, M. Vepsäläinen // *Chemosphere*. – 2018. – V. 190. – pp. 54-71.
520. Siuda, W. Decomposition and utilization of particulate organic matter by bacteria in lakes of different trophic status / W. Siuda, R. J. Chróst // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002. V. 11, Issue 1. pp. 53-65.
521. Skoog, A. Aldoses in various size fractions of marine organic matter: Implications for carbon cycling / A. Skoog, R. Benner // *Limnol. Oceanogr.* 1997. V. 42(8), pp. 1803-1813.
522. Sleighter, R. L. The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter / R. L. Sleighter, P. G. Hatcher // *Journal of mass spectrometry*. – 2007. – V. 42. – pp. 559-574.
523. Smith, V. H. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems / V. H. Smith, S. B. Joye, R. W. Howarth // *Limnology and oceanography*. – 2006. – V. 51(1, part 2). – pp. 351-355.
524. Sobek, S. Patterns and regulation of dissolved organic carbon: An analysis of 7,500 widely distributed lakes / S. Sobek, L. J. Tranvik, Y. T. Prairie, P. Kortelainen, J. J. Cole // *Limnology and oceanography*. – 2007. – V. 52. – pp. 1208-1219.
525. Sobek, S. The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes / S. Sobek, G. Algesten, A. K. Bergström, M. Jansson, L. J. Tranvik // *Global Change Biology*. – 2003. – V. 9. – Issue 4. – pp. 630-641.
526. Solomon, C. T. Ecosystem consequences of changing inputs of terrestrial dissolved organic matter to lakes: current knowledge and future challenges / C. T. Solomon, S. E. Jones, B. C. Weidel, I. Buffam, et al. // *Ecosystems*. – 2015. – V. 18, №. 3. – pp. 376-389.
527. Søndergaard, M. A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon / M. Søndergaard, M. Middelboe // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* – 1995. – V. 118. – pp. 283-294.
528. Song, K. Dissolved carbon in a large variety of lakes across five limnetic regions in China / K. Song, Z. Wen, Y. Xu, H. Yang, et al. // *Journal of Hydrology*. – 2018. – V. 563. – pp. 143-154.
529. Song, K. Spectral Characterization of Colored Dissolved Organic Matter for Productive Inland Waters and Its Source Analysis / K. Song, L. Lin, L. Tedesco, N. Clercini, et al. // *Chin. Geogra. Sci.* – 2015. – V. 25, Issue 3. – pp. 295-308.
530. Spencer, R. G. M. Origins, seasonality, and fluxes of organic matter in the Congo River / R. G. M. Spencer, P. J. Herne, B. Dinga, J. N. Wabakanghanzi, et al. // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2016. – V. 30, Issue 7. – pp. 1105-1121.
531. Spencer, R.G. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA / R. G. Spencer, K. D. Butler, G.R. Aiken // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. – 2012. – V. 117. – G03001. – 14 p.

532. Spyrès, G. Determination of Dissolved Organic Carbon in Seawater using High Temperature Catalytic Oxidation Techniques / G. Spyrès, M. Nimmo, P. J. Worsfold, E. P. Achterberg, A. E. J. Miller // *Trends Anal. Chem.* – 2000. – V. 19. – pp. 498-506.
533. Stevenson, F. J. Geochemistry of soil humic substances / F. J. Stevenson // *Humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization.* – New York: Wiley, 1985. – pp. 13-52.
534. Stevenson, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions / F. J. Stevenson. – New York: Wiley-Interscience, 1982. – 443 pp.
535. Stockner, J. G. Cultural oligotrophication: causes and consequences for fisheries resources / J. G. Stockner, E. Rydin, P. Hyenstrand // *Fisheries.* – 2000. – V. 25, Issue 5. – C. 7-14.
536. Stone, R. The invisible hand behind a vast carbon reservoir / R. Stone // *Science.* – 2010. – V. 328. – pp. 1476-1477.
537. Suarez, E. L. Diurnal variation in the convection-driven vertical distribution of phytoplankton under ice and after ice-off in large Lake Onego (Russia) / E. L. Suarez, M. C. Tiffay, N. Kalinkina, T. Tchekryzheva, et al. // *Inland Waters.* – 2019. – V. 9, Issue 2. – pp. 193-204.
538. Sullivan, A. B. Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath River, Oregon / A. B. Sullivan, D. M. Snyder, S. A. Rounds // *Chemical Geology.* – 2010. – V. 269(1). – pp. 12-21.
539. Sulzberger, B. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): A prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability / B. Sulzberger, E. Durisch-Kaiser // *Aquat. Sci.* – 2009. – V. 71. – pp. 104-125.
540. Sun, L. Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river / L. Sun, E. M. Perdue, J. L. Meyer, J. Weis // *Limnology and Oceanography.* – 1997. – V. 42, Issue 4. – pp. 714-721.
541. Sundh, I. Biochemical composition of dissolved organic carbon derived from phytoplankton and used by heterotrophic bacteria / I. Sundh // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1992. – V. 58. – pp. 2938-2947.
542. Tadonleke, R. D. Factors affecting the bacteria – heterotrophic nanoflagellate relationship in oligo-mesotrophic lakes / R. D. Tadonleke, B. Pinel-Alloul, N. Bourbonnais, F. R. Pick // *Journal of plankton research.* – 2004. – V. 26 (6). – pp. 681-685.
543. Tebbutt, T. H. Y. Respirometric determination of BOD / T. H. Y. Tebbutt, M. Berkun // *Water Res.* – 1976. – V. 10. – pp. 613-617.
544. Terashima, M. Determination of humic substances in deep groundwater from sedimentary formations by the carbon concentration based DAX-8 resin isolation technique / M. Terashima, T. Endo, K. Miyakawa // *Journal of Nuclear Science and Technology.* – 2020. – V. 57, Issue 4. – pp. 380-387.

545. Thomas, C. Lateral variations and vertical structure of the microbial methane cycle in the sediment of Lake Onego (Russia) / C. Thomas, V. Frossard, M-E. Perga, N. Tofield-Pasche, et al. // *Inland Waters*. – 2019. – V. 9, Issue 2. – pp. 205-226.
546. Thrane, J. E. The absorption of light in lakes: negative impact of dissolved organic carbon on primary productivity / J. E. Thrane, D. O. Hessen, T. Andersen // *Ecosystems*. – 2014. – V. 17, Issue 6. – pp. 1040-1052.
547. Thurman, E. M. Humic substances in groundwater / E. M. Thurman // *Humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. – New York: Wiley, 1985. – pp. 87-103.
548. Thurman, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters* / Thurman E. M. – Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985b. – 516 p.
549. Thurman, E. M. Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances / E. M. Thurman, R. L. Malcolm // *Environ. Sci. and Technol.* – 1981. – V. 15. – pp. 463-466.
550. Tipping, E. Quantification of natural DOM from UV absorption at two wavelengths / E. Tipping, H. T. Corbishley, J.-F. Koprivnjak, D. J. Lapworth, et al. // *Environmental Chemistry*. – 2009. – V. 6 (6). – pp. 472-476.
551. Toor, R. UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water / R. Toor, M. Mohseni // *Chemosphere*. – 2007. – V. 66. – pp. 2087-2095.
552. Tóth, N. Biological availability and humic properties of dissolved organic carbon in Lake Balaton (Hungary) / N. Tóth, L. Vörös, A. Mózes, K. V.-Balogh // *Hydrobiologia*. – 2007. – V. 592. – pp. 281-290.
553. Tranvik, L. Colloidal and dissolved organic matter in lake water: carbohydrate and amino acid composition, and ability to support bacterial growth / L. Tranvik, N. O. G. Jørgensen // *Biogeochemistry*. – 1995. – V. 30. – pp. 77-97.
554. Tranvik, L. J. Bacterioplankton growth on fractions of dissolved organic carbon of different molecular weights from humic and clear waters / L. J. Tranvik // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1990. – V. 56. – pp. 1672-1677.
555. Tranvik, L. J. Degradation of dissolved organic matter in humic waters by bacteria / L. J. Tranvik // *Aquatic humic substances. Ecology and biochemistry*; eds. D. O. Hessen, L. J. Tranvik. – Germany, Berlin: Springer-Verlag, 1998. – pp. 259-284.
556. Tranvik, L. J. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate / L. J. Tranvik, J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, et al. // *Limnol. Oceanogr.* – 2009. – V. 54 (6, part 2). – pp. 2298-2314.

557. Tue-Ngeun, O. Determination of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) in Freshwaters by Sequential Injection Spectrophotometry with Online UV Photo-oxidation / O. Tue-Ngeun, R. C. Sandford, J. Jakmunee, et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 554. – pp. 17-24.

558. Urbanowska, A. Isolation and fractionation of humic substances present in water with the use of anion-exchange resins and ultrafiltration / A. Urbanowska, M. Kabsch-Korbutowicz // *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* – 2018. – V. 35(4). – pp. 1211-1217.

559. Urbansky, E. T. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters / E. T. Urbansky // *Journal of Environmental Monitoring.* – 2001. – V. 3 (1). – pp. 102-112.

560. Urrutia-Cordero, P. Phytoplankton diversity loss along a gradient of future warming and brownification in freshwater mesocosms / P. Urrutia-Cordero, M. K. Ekvall, J. Ratcovich, M. Soares, et al. // *Freshwater Biology.* – 2017. – V. 62, Issue 11. – pp. 1869-1878.

561. USEPA, Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water, EPA/600/R-09/122. – U.S. EPA: Washington, DC, 2009.

562. Uyguner, C. S. Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter / C. S. Uyguner, M. Bekbolet // *Desalination.* – 2005. – V. 176 Issue 1-3. – pp. 47-55.

563. van Dongen, B. E. Carbon isotope variability in monosaccharides and lipids of aquatic algae and terrestrial plants / B. E. van Dongen, S. Schouten, S. Jaap, D. Sinninghe // *Marine Ecology Progress Series.* – 2002. – V. 232. – pp. 83-92.

564. van Krevelen, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal / D. W. van Krevelen // *Fuel.* – 1950. – V. 29. – pp. 269-284.

565. van Leeuwen, J. A. Changes in character of organics in the receiving environment of effluent from a sulphite pulp mill / J. A. van Leeuwen, R. Lewis, P. Goonan, N. Struve, et al. // *Environmental Science and Pollution Research.* – 2012. – V. 19(6). – pp. 2151-2158.

566. van Loon, W. M. Isolation of macromolecular chlorolignosulfonic acids and lignosulfonic acids from pulp mill effluents and the river Rhine using XAD-8 macroporous resin and ultrafiltration / W. M. van Loon, J. J. Boon, R. J. De Jong, B. De Groot // *Environmental science & technology.* – 1993. – V. 27(2). – pp. 332-343.

567. Vinebrooke, R. D. Direct and interactive effects of allochthonous dissolved organic matter, inorganic nutrients, and ultraviolet radiation on an alpine littoral food web / R. D. Vinebrooke, P. R. Leavitt // *Limnology and Oceanography.* – 1998. – V. 43, Issue 6. – pp. 1065-1081.

568. Volk, C. J. Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater / C. J. Volk, C. B. Volk, L. A. Kaplan // *Limnol. Oceanogr.* – 1997. – V. 42 (1). – pp. 39-44.

569. Volkmar, E. C. Biological oxygen demand dynamics in the lower San Joaquin River California / E. C. Volkmar, R. A. Dahlgren // *Environmental science & technology*. – 2006. – V. 40(18). – pp. 5653-5660.
570. von Einem, J. Effects of fetch and dissolved organic carbon on epilimnion depth and light climate in small forest lakes in southern Sweden / J. von Einem, W. Granéli // *Limnology and Oceanography*. – 2010. – V. 55, Issue 2. – pp. 920-930.
571. Wallace, B. Total organic carbon analysis as a precursor to disinfection byproducts in potable water: Oxidation technique considerations / B. Wallace, M. Purcell, J. Furlong // *J. Environ. Monit.* – 2002. – V. 4. – pp. 35-42.
572. Wangersky, P. J. Dissolved organic carbon methods: a critical review / P. J. Wangersky // *Marine Chemistry*. – 1993. – V. 41. – pp. 61-74.
573. Watanabe, A. Contributions of humic substances to the dissolved organic carbon pool in wetlands from different climates / A. Watanabe, K. Moroi, H. Sato, K. Tsutsuki, et al. // *Chemosphere*. – 2012. – V. 88. – pp. 1265-1268.
574. Weishaar, J. L. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon / J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – pp. 4702-4708.
575. Weiss, M. Consumption of labile dissolved organic matter by limnetic bacterioplankton: the relative significance of amino acids carbohydrates / M. Weiss, M. Simon // *Aquat. Microb. Ecol.* – 1999. – V. 17. – pp. 1-12.
576. Welch E. B. Should nitrogen be reduced to manage eutrophication if it is growth limiting? Evidence from Moses Lake / E. B. Welch // *Lake and Reservoir Management*. – 2009. – V. 25. – pp. 401-409.
577. Westerhoff, P. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization / P. Westerhoff, D. Anning // *Journal of hydrology*. – 2000. – V. 236, Issue 3. – pp. 202-222.
578. Wetz, M. S. Release of dissolve organic matter by coastal diatoms / M. S. Wetz, P. A. Wheeler // *Limnol. Oceanogr.* – 2007. – V. 52. – pp. 798-807.
579. Weyhenmeyer, G. A. Browning of Boreal Freshwaters Coupled to Carbon-Iron Interactions along the Aquatic Continuum / G. A. Weyhenmeyer, Y. T. Prairie, L. J. Tranvik // *PLoS ONE*. – 2014. – V. 9(2). – e88104.
580. Wilkinson, G. M. Terrestrial dominance of organic matter in north temperate lakes / G. M. Wilkinson, M. L. Pace, J. J. Cole // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2013. – V. 27. – pp. 43-51.

581. Wilkinson, J. L. Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water / J. L. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 593. – pp. 487-497.
582. Willén, E. Long-term changes in the phytoplankton of large lakes in response to changes in nutrient loading / E. Willén // *Nordic Journal of Botany*. – 1992. – V. 12, Issue 5. – pp. 577-587.
583. Williamson, C. E. Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: Resurrection of a more integrated paradigm / C. E. Williamson, D. J. Morris, M. L. Pace, O. G. Olson // *Limnol. Oceanogr.* – 1999. – V. 44(3, part 2). – pp. 795-803.
584. Winkler, L. S. The Determination of Dissolved Oxygen / L. S. Winkler // *Ber. Dtsche. Chem. Ges.* – 1888. – Bd. 21. – s. 2843-2855.
585. Wollaston, W. H. On cystic oxide, a new species of urinary calculus / W. H. Wollaston // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1810. – pp. 223-230.
586. Worrall, F. The multi-annual carbon budget of a peat-covered catchment / F. Worrall, T. P. Burt, J. G. Rowson, J. Warburton, J. K. Adamson // *Science of the Total Environment*. – 2009. – V. 40. – pp. 4084-4094.
587. Worrall, F. Trends in DOC concentration in Great Britain / F. Worrall, T. P. Burt // *Journal of Hydrology*. – 2007. – V. 346(3-4). – pp. 81-92.
588. Wurtsbaugh, W. A. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum / W. A. Wurtsbaugh, H. W. Paerl, W. K. Dodds // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*. – 2019. – V. 6. – e1373.
589. Wyatt, F. Tests for Purity of Drinking Water / F. Wyatt // *Eng. Mining J.* – 1893. – V. 56. – 168 p.
590. Wyatt, K. H. Effect of nutrient limitation on the release and use of dissolved organic carbon from the benthic algae in Lake Michigan / K. H. Wyatt, E. Tellez, R. L. Woodke, R. J. Bidner, I. R. Davison // *Freshwater Science*. – 2014. – V. 33, Issue 2. – pp. 557-567.
591. Xenopoulos, M. A. Regional comparison of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great Lakes region and selected regions globally / M. A. Xenopoulos, D. M. Lodge, J. Frenness, T. A. Kreps, et al. // *Limnol. Oceanogr.* – 2003. – V. 48. – pp. 2321-2334.
592. Yang, G. P. Distributions and seasonal variations of dissolved carbohydrates in the Jiaozhou Bay, China / G. P. Yang, Y. P. Zhang, X. L. Lu, H. B. Ding // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 2010. – V. 88, Issue 1. – pp. 12-20.
593. Ye, L. Dynamics and sources of dissolved organic carbon during phytoplankton bloom in hypereutrophic Lake Taihu (China) / L. Ye, X. Wu, B. Liu, D. Yan, F. Kong // *Limnologica*. – 2015. – V. 54. – pp. 5-13.

594. Ylöstalo, P. Loadings of dissolved organic matter and nutrients from the Neva River into the Gulf of Finland – biogeochemical composition and spatial distribution within the salinity gradient / P. Ylöstalo, J. Seppälä, S. Kaitala, P. Maunula, S. Simis // *Mar. Chem.* – 2016. – V. 186. – pp. 58-71.
595. Yoshioka, T. Distribution of dissolved organic carbon in Lake Baikal and its watershed / T. Yoshioka, S. Ueda, T. Khodzher, N. Bashenkhaeva, et al. // *Limnology.* – 2002. – V. 3. – pp. 159-168.
596. Yuliani, G. UV-induced colour generation of pulp and paper mill effluents as a proxy of ligno-cellulosic biorefinery wastewater / G. Yuliani, A. L. Chaffee, G. Garnier // *Journal of Water Process Engineering.* – 2019. – V. 29. – 100781.
597. Zhou, Y. How autochthonous dissolved organic matter responds to eutrophication and climate warming: evidence from a cross-continental data analysis and experiments / Y. Zhou, T. A. Davidson, X. Yao, Y. Zhang, et al. // *Earth-Science Reviews.* – 2018. – V. 185. – pp. 928-937.
598. Zlotnic, I. The effect of light and temperature on DOC excretion by phytoplankton / I. Zlotnic, Z. Dubinsky // *Limnol. Oceanogr.* – 1989. – V. 34. – pp. 831-839.
599. Zobkov, M. B. New spectroscopic method for true color determination in natural water with high agreement with visual methods / M. B. Zobkov, M. V. Zobkova // *Water Research.* – 2020. – 115773.
600. Zularisam, A. W. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review / A. W. Zularisam, A. F. Ismail, R. Salim // *Desalination.* – 2006. – V. 194. – pp. 211-231.

408

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2014610314

«Количественное определение концентраций химических
веществ по их кинетическим характеристикам»
(«ChemQuantTime»)

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт водных проблем Севера
Карельского научного центра Российской академии наук (ИВПС
КарНЦ РАН) (RU)*

Авторы: *Зобков Михаил Борисович (RU),
Мусатова Мария Валентиновна (RU)*



Заявка № 2013660226

Дата поступления 08 ноября 2013 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 09 января 2014 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 148307

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО
УГЛЕРОДА В ВОДЕ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук (ИВПС КарНЦ РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014117056

Приоритет полезной модели 25 апреля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 29 октября 2014 г.

Срок действия патента истекает 25 апреля 2024 г.

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**148 307** (13) **U1**(51) МПК
G01N 33/18 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ОПИСАНИЯ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014117056/15, 25.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2014

(45) Опубликовано: 27.11.2014 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

185030, Респ. Карелия, г. Петрозаводск, пр. А.
Невского, 50, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт водных
проблем Севера Карельского научного центра
Российской академии наук (ИВПС КарНЦ
РАН)

(72) Автор(ы):

Зобков Михаил Борисович (RU),
Мусатова Мария Валентиновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт водных проблем
Севера Карельского научного центра
Российской академии наук (ИВПС КарНЦ
РАН) (RU)(54) **УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВОДЕ**(57) **Формула полезной модели**

1. Устройство для определения органического углерода в воде, содержащее блок подачи газа-носителя и расположенные на газовой магистрали ареометр, патрон с аскаритом, фотохимический блок, в котором установлены две ртутно-кварцевые лампы с размещенной между ними фотохимической ячейкой, на выходе которой установлен обратный холодильник, к которому последовательно подсоединены патрон с ангидроном и измерительный блок с размещенным в нем анализатором, отличающееся тем, что в измерительном блоке в качестве анализатора использован управляемый компьютером ИК-Фурье спектрометр, в рабочей зоне которого установлена газовая кювета, сообщающаяся с атмосферой и герметично соединенная с детектором и объективом спектрометра, к которым подсоединен блок продувки, включающий микрокомпрессор, патрон с осушителем и патрон с аскаритом, последовательно расположенные на дополнительной газовой магистрали, а интерферометр спектрометра заполнен азотом.

2. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что блок подачи газа-носителя, установленный на входе газовой магистрали, содержит перистальтический насос и стабилизатор давления.

3. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что на газовой магистрали между ареометром и патроном с аскаритом дополнительно установлен патрон с осушителем.

RU 148307 U1

RU 148307 U1