

УДК 628.81

ФЕНОМЕН НАРАСТАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЗАКИСЛЕНИЕ ВОД

© 2015 г. Член-корреспондент РАН Т. И. Моисеенко, М. И. Дину

Поступило 16.07.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215050205

Растворенное органическое вещество (РОВ) — важный компонент природных вод. По своему составу и происхождению РОВ разделяют на 1) трансформированные продукты деструкции растительных остатков на водосборе (гуминовые кислоты, фульвокислоты), концентрации которых в поверхностных водах 1–100 мг/л, и 2) экзометаболиты водной биоты (полифенолы, белки, углеводы, полипептиды, аминокислоты, другие специфические ОВ), которые в ощутимых концентрациях появляются в воде в периоды “цветения”, т.е. интенсивного развития водорослей. Концентрация органического вещества (ОВ) в воде и его структура определяются природно-климатическими и ландшафтными особенностями водосбора и водоема. В небольших заболоченных озерах и лесных водосборах преобладают гумусовые кислоты, т.е. ОВ аллохтонной природы. Концентрации и характеристики ОВ оказывают влияние на качество воды, кислотность, проникновение света, форму и растворимость биогенных элементов, форму нахождения и токсичные свойства металлов.

В последние 20 лет во многих водных системах рядом исследований установлено значительное увеличение концентрации растворенного ОВ. Выдвинули ряд гипотез для объяснения этого явления [1–3]. Наиболее очевидно, что подобные изменения могут быть связаны с потеплением климата. Известно, что при повышении температуры увеличиваются засушливые периоды и повышается концентрация биогенных элементов, возрастает первичная продукция, что приводит к увеличению растворенного ОВ. В то же время некоторые исследования [3, 4] показали, что увеличение РОВ может в значительной степени быть следствием снижения выпадений антропогенной S и увеличения ОВ в почве и соответственно в

водных системах при изменении рН и материального баланса почвенного раствора, а также концентраций Al.

Антропогенное закисление вод ярко проявилось в 1970-х годах во многих регионах, геологическая структура которых представлена слабо выщелачиваемыми гранито-гнейсовыми или песчаными породами. Многие озера в Северной Америке и скандинавских странах стали безжизненными вследствие низких значений рН вод и преобладания сульфат-иона в анионном составе вод. Антропогенное закисление вод было выявлено также в регионах России: Мурманской, Архангельской, Вологодской, Тверской областях, Карелии [5]. В последние 20 лет в Европе, Америке, России выбросы диоксида S резко снизились. Намечилась тенденция восстановления после закисления качества вод озер и рек. В этот же период начало возрастать содержание ОВ в реках и озерах на гумидных территориях [1, 2].

Цель данной работы — объяснить механизмы повышения содержания природного ОВ и оценить его роль в процессах закисления и восстановления качества вод при снижении выпадения техногенных кислот.

На Кольском Севере в 1990-х годов был доказан феномен антропогенного закисления вод, который появился вследствие выбросов в атмосферу диоксида S крупными медно-никелевыми плавильными производствами “Североникель”, “Печенганикель”. Максимальные выбросы были в середине 1970-х годов, когда на производствах использовали норильскую руду с высоким содержанием S. С 1990-х годов наблюдается снижение выбросов антропогенной S в атмосферу. В 1990-х годах были основаны территориальные исследования химического состава вод озер Кольского Севера. Эти исследования в последующем проводили каждые 5 лет по одной методической схеме [6]. Химические анализы проб воды выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями [6, 7] в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. Корректность проводимых измерений подтвер-

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Российской Академии наук, Москва
E-mail: moiseenko.ti@gmail.com

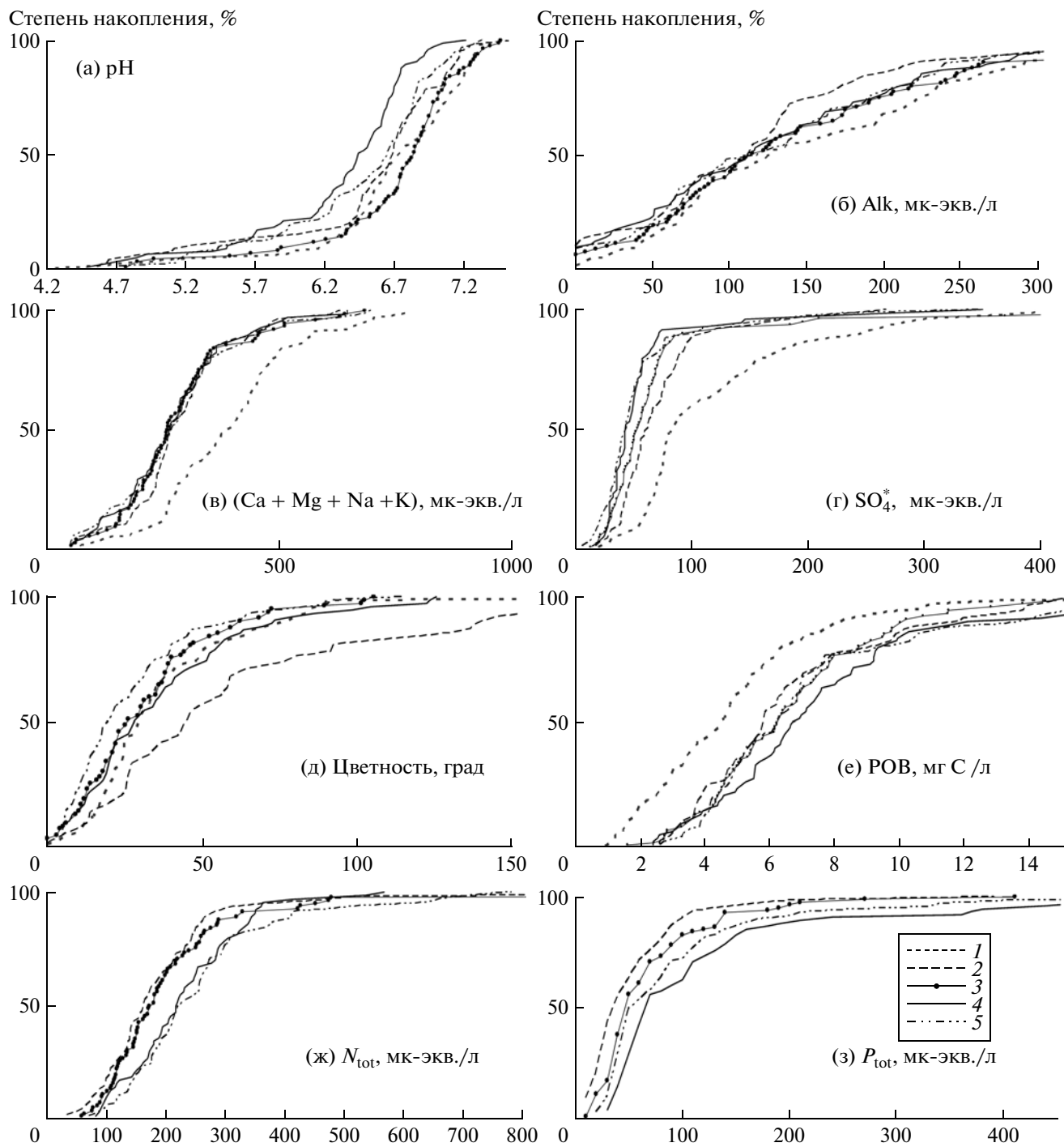


Рис. 1. Распределение озер по основным показателям химического состава вод. Годы: 1 – 1990; 2 – 1995; 3 – 2000; 4 – 2005; 5 – 2010.

ждалась в ходе ежегодных международных интеркалибрований [8].

Распределение озер по основным показателям химического состава вод в 1990–2010 гг. представлено на рис. 1. В ответ на снижение выбросов антропогенной S снижались концентрации сульфатов в воде, что закономерно. При этом значения

щелочности остались практически неизменными. Концентрации основных катионов продолжали снижаться в 1990–1995 гг. и далее оставались неизменными, значения pH наиболее значительно снизились к 2005 г., несмотря на продолжающуюся тенденцию снижения содержания сильных техногенных кислот. Одновременно со сниже-

нием сульфатов в воде проявился тренд повышения содержаний РОВ.

С позиции геохимии природных вод, если выпадения сильных кислот снизились, то следовало бы ожидать восстановления озер после закисления, которое проявилось бы в постепенном увеличении рН, щелочности и содержания катионов. Однако этого не происходит (рис. 1). Известно, что под воздействием поступления сильных кислот на водосборы снижается насыщение почв обменными основаниями и соответственно их поступление в поверхностные воды. Резкое снижение катионов совместно со снижением сульфатов в указанный период можно объяснить тем, что уменьшение потока сильных кислот через почвенный слой на водосборе уменьшает химическое выщелачивание и транспортировку основных катионов в водооток и озера. Очевидно, что за многолетний период выпадения кислот (с 1940-х годов комбинаты выбрасывали диоксид S) произошло истощение почвы обменными основаниями. Однако в последующие 15 лет концентрации катионов, щелочность, рН должны были возрастать при снижении нагрузки сильных кислот. Стало очевидным, что существует механизм, который может препятствовать восстановлению катионно-анионного состава природных вод. Этим механизмом может быть увеличение концентраций РОВ, которые достигли максимальных значений к 2005 г.

Гумусовые кислоты играют значимую роль в процессах формирования анионной композиции природных вод. В [9] при расчете кислотонейтрализующей способности вод гумусовые кислоты

рассматривают как слабые кислоты, обеспечивающие буферные свойства водной системы. В то же время ОВ гумусовой природы в водах могут характеризоваться не только слабокислотными свойствами, но и быть способными к диссоциации с константой кислотности около 10^{-2} [10, 11]. Это объясняется зональными особенностями структуры гумусовых веществ и, следовательно, различиями в энергии связи протона и кислотного остатка. Доминирование кислородсодержащих фрагментов в фульвокислотах вод Кольского Севера вследствие мезамерных эффектов обуславливают высокие величины констант диссоциации кислот.

В процессе своей трансформации органические кислоты способны продуцировать протоны и этим усиливать кислотность почв и вод. При условии, что концентрация ОВ велика, растет вероятность протекания реакций взаимодействия органических макромолекул с образованием новых функциональных групп, которые могут иметь в своем составе подвижные ионы водорода. Протеканию этих реакций может способствовать наличие в водах нитратов, нитритов, фосфатов. Высокмолекулярные ОВ вод могут диссоциировать с образованием свободного протона, а также вступать в реакции разложения (гидролиза) и диспропорционирования с образованием низкомолекулярных фрагментов, которые, в свою очередь, также способны к отщеплению протона. Указанные процессы могут катализироваться неорганическими сильными кислотами, поступающими из антропогенных и природных источников (схема 1).

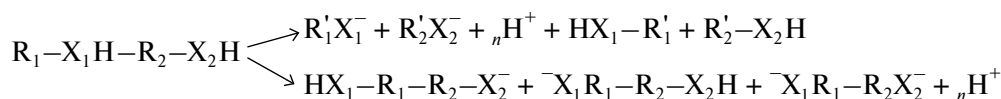


Схема 1. Реакции разложения органических веществ гумусовой природы [12]: $R_1-X_1H-R_2-X_2H$ – схема гумусовых веществ, где:

X_1H , X_2H – функциональные группы органических веществ в гумусовой природе, R_1 , R_2 – несимметричные фрагменты природного полимера; ${}_nH^+$ – количество протонов.

$R_1'X_1^-$, $R_2'X_2^-$, $R_1X_1^-$, $R_2X_2^-$, $HX_1-R_1-R_2-X_2^-$, ${}^-X_1R_1-R_2-X_2H$, ${}^-X_1R_1-R_2-X_2^-$ – возможные продукты распада гумусового вещества.

Таким образом, органические кислоты могут усиливать кислотность водного раствора в процессе своей трансформации и снижать эффективность восстановления катионно-анионного состава природных вод, которое наблюдается в озерах Кольского Севера. Поэтому, если даже увеличение РОВ – результат влияния других факторов (например, климатических), то соответствующий рост содержаний органических кислот может оказывать тормозящее влияние на восстановление нормального уровня кислотности вод.

Это может объяснять причины отсутствия положительных тенденций восстановления щелочности, содержаний катионов и рН вод в озерах Кольского Севера.

В [3] приведены доказательства – увеличение РОВ связано, в первую очередь, со снижением поступления сильных техногенных кислот (сульфатов) на водосборы за счет смещения равновесия между протонами водорода в природных водах и гумусовыми веществами водосбора. В то же время в [3] не отрицается влияние возможного

потепления климата на возрастающие темпы повышения содержаний ОВ в водных системах.

Данные по анализу температурных изменений свидетельствуют о потеплении климата в Северо-Западном регионе России: средняя температура в этом регионе увеличивалась на 0.53°C каждые 10 лет в 1990–2010 гг. Одновременно с увеличением содержания РОВ в воде озер Кольского Севера обозначилась отчетливая тенденция повышения концентраций N, P. Обогащение вод биогенными элементами связано только с потеплением климата и усилением продукционных процессов. Сопряженное нарастание РОВ и концентрации биогенных элементов P общего (P_{tot}), N общего (N_{tot}) подтверждается достоверными корреляциями соответственно с РОВ и P_{tot} ($r = 0.68$, $n = 29$) и между РОВ и N_{tot} ($r = 0.60$, $n = 29$), что свидетельствует в пользу доказательств влияния потепления климата на увеличение РОВ.

Интересный феномен – снижение цветности одновременно с нарастанием РОВ от года к году (рис. 1). Известно, что уровень РОВ имеет прямую связь с цветностью. Для второй группы озер Кольского Севера (в противоположность первой) эта зависимость имеет отрицательную связь (рис. 2). Это указывает на изменение структуры ОВ в водах данного региона. Следующие геохимические процессы, происходящие в воде, могут объяснить это явление.

1. Цветность вод преимущественно определяется концентрациями крупных молекул гумусовых кислот с молекулярной массой более 1000 Да. Когда органические кислоты с водосбора вымываются в водные системы, эти кислоты могут распадаться на более мелкие фрагменты, как представлено выше. Результатом этого процесса будет уменьшение доли высокомолекулярных соединений. С одной стороны, это приводит к образованию протонов и подкислению, с другой – к увеличению прозрачности вод.

2. Как известно, гумусовые вещества в воде состоят из гуминовых и фульвокислот (500–2000 Да) в разном их соотношении. Взаимодействие гумусовых кислот и избытка протонов приводит к тому, что гуминовые кислоты выпадают в осадок, формируя ОВ в донных отложениях. Более низкомолекулярные фульвокислоты остаются в водной среде. Они характеризуются более низким молекулярным весом и оказывают незначительное влияние на цвет воды. Это явление хорошо доказано в исследовании [14].

Очевидно, что рассмотренные геохимические процессы деструкции ОВ будут более активно протекать при потеплении климата. Обогащение вод биогенными веществами к 2010 г., которое мы наблюдаем в течение последних 20 лет, связано с потеплением климата и эвтрофированием водных систем. Следует отметить, что содержания

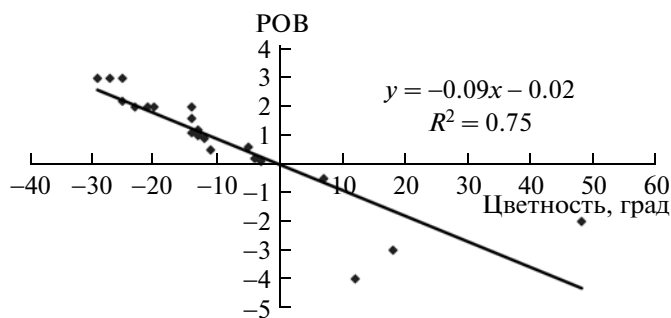


Рис. 2. Зависимость РОВ от цветности.

нитратов и фосфатов в их биодоступных формах остаются крайне низкими, что свидетельствует об их утилизации в продукционных процессах.

Увеличение концентрации органических форм N, P может свидетельствовать об ускорении продукционных процессов и повышении трофического статуса озер в связи с потеплением климата в период, когда проводили исследования. На основе регрессионной модели для российских озер было рассчитано, что при увеличении среднегодовой температуры на 0.5°C происходит увеличение P_{tot} на 25–30% в водах озер тундры и северной тайги районов [15]. Известно, что при эвтрофировании происходит увеличение содержания автохтонного ОВ, которое имеет более низкую молекулярную массу, слабо влияющую на цветность вод.

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что за последние 20 лет произошло снижение концентрации техногенных сульфатов и увеличение концентрации органических кислот. Независимо от того, связано ли увеличение содержания органических кислот со снижением выпадения сульфатов или потеплением климата, феномен увеличения и трансформации органических кислот – фактор, замедляющий восстановление катионно-анионного состава природных вод. Результаты наших исследований свидетельствуют в пользу влияния ведущего фактора – потепления климата на увеличение содержаний РОВ.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14–17–00460.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark J.M., Bottrell S.H., Evans C.D., Monteith D.T., Bartlett R., Rose R., Newton R.J., Chapman P.J. // *AMBIO*. 2013. № 13. P. 2768–2775.
2. Skelkvale B.L., Stoddard J.L., Jeffries D.S., Torseth K., Hogasen T., Bowman J., Mannio L., Monteith D.T., Mosello R., Rogora M., Rzychon D., Vesely J., Wieting J., Wilander A., Worsztynowicz A. // *Environ. Pollut.* 2005. V. 137. № 1. P. 165–176.
3. Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D., de Wit H.A., Forsius V., Hogasen T., Wilander A., Skjelvåle B.L. // *Nature*. 2007. V. 450. № 71. P. 537–539.

4. *Evans C.D., Cullen J.M., Alewell C., Kopacek J., Marchetto A., Moldan F., Prechtel A., Rogora M.* // *Hydrol. and Earth Syst. Sci.* 2001. V. 5. № 3. P. 283–298.
5. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* // *Вод. ресурсы.* 2011. Т. 38. № 1. С. 1–17.
6. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды / Под ред. Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкиной. М.: Наука, 2010. Кн. 1. 267 с.
7. *Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S.* *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 17th ed. Wash. (D.C): Amer. Publ. Health Assoc. (APHA), 1992. P. 205–216.
8. Intercomparison 1024: pH, Cond, HCO₃, NO₃, NO₂, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn. // *Repts Norw. Inst. Water Res.* 2010. № 6029. P. 300–375.
9. *Henriksen A., Kämäri I., Posh M., Wilander A.* // *AMBIO.* 1992. № 21/ P. 356–363.
10. *Варшал Г.М.* Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах. Автореф. дис. д-ра хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналит. химии РАН, 1994. 35 с.
11. *Buffle J., Greter F.L., Haerdi W.* // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. № 2. P. 216–222.
12. *Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu.* // *Intern. J. Geochemi.* 2013. № 13. P. 1031–1148.
13. Наблюдаемые и ожидаемые изменения климата в России: температура воздуха / Под ред. Г.В. Груза, Э.Я. Раньковой. Обнинск: Ин-т глобального климата и экологии РАН, 2012. 194 с.
14. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.
15. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Хорошавин В.Ю.* // *ДАН.* 2012. Т. 441. № 5. С. 666–669.