

Рис. 4. Разбавление вод хвостохранилища в нижних озерах системы р. Кенти (А) и оз. Ср. Куйто (Б) за многолетний период (по сульфатам)

при этом весьма трудоемких опытов по биотестированию. Кроме того, этот показатель можно использовать для расчета нормируе-

мого допустимого сброса сточных вод, согласно методическим рекомендациям (Методика..., 2007).

ЛИТЕРАТУРА

Лозовик П. А. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Общая характеристика // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 99–100.

Методика разработки нормативов допустимых

сбросов веществ и микроорганизмов в водные среды для водопользователей. МПР России от 17.12.2007. 41 с.

Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия / Отв. ред. П. А. Лозовик, С.-Л. Маркканен, Т. И. Регеранд. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. 168 с.

ИНТЕНСИВНОСТЬ НИТРИФИКАЦИИ В ВОДЕ ПЕТРОЗАВОДСКОЙ ГУБЫ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

А. А. Айдинян*, А. В. Рыжак**

* Петрозаводский государственный университет

** Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

ВВЕДЕНИЕ

Азот в природных водах входит в состав как органических ($N_{орг}$), так и минеральных соединений – нитритов (NO_2^-) и нитратов (NO_3^-). По-

следние являются продуктами окисления аммиака (NH_4^+) под влиянием физико-химических и биохимических факторов. Минерализация органических веществ до NH_3 (аммонификация) протекает значительно быстрее, чем их превра-

щение до NO_2^- и NO_3^- (нитрификация). Во втором процессе наименьшую скорость имеет первая фаза – превращение NH_4^+ в NO_2^- , вторая же фаза – окисление NO_2^- в NO_3^- – протекает значительно быстрее. Нитрификация – микробиологический процесс, она связана либо с получением энергии (хемосинтез, автотрофная нитрификация), либо с защитой от активных форм кислорода, образующихся при разложении пероксида водорода (гетеротрофная нитрификация) (Кузнецов, 1970). Нитриты – неустойчивые компоненты природных вод. Наибольшая их концентрация наблюдается во время летней стагнации. При достаточной концентрации кислорода процесс окисления идет дальше под действием бактерий, и нитриты активно окисляются до нитратов. Повышенное содержание нитритов указывает на наличие процессов разложения органических веществ в условиях медленного окисления NO_2^- в NO_3^- , что указывает на загрязнение водного объекта органическими веществами, т. е. является важным санитарным показателем. Для количественной оценки способности воды к самоочищению обычно используют кинетические характеристики реакций биохимического разложения различных веществ в природной воде (Синельников, 1980). Помимо этого рассматриваются и термодинамические (активационные) параметры реакций. Особенно важны активационные характеристики при изучении зависимости скорости реакции от температуры, что дает возможность составить прогноз активности внутриводоемных превращений при изменении условий в окружающей среде (Рыжаков, 2006). Для определения интенсивности нитрификации обычно используют методы лабораторного моделирования: добавление в среду магний-аммонийфосфата (измерение «нитрификационной способности»; Кузнецов и др., 1985) или радиоуглеродный метод с использованием специфического ингибитора литотрофного окисления ионов аммония – нитрапирина (N-serve) (Somville, 1978). В данной работе скорость реакции нитрификации исследовали по методу L. W. Belser, E. L. Mays (1980). Для изучения активности нитрификации брали воду Петрозаводской губы Онежского озера. Ранее в ИВПС проводились подробные исследования содержания азотистых соединений в воде Онежского озера (Сабылина, 1999), однако кинетические и термодинамические аспекты внутриводоемных процессов с их участием не изучались. Работа производилась в рамках договора о сотрудничестве между лабораторией гидрохимии и гидрогеологии ИВПС и кафедрой общей химии ПетрГУ на 2008–2009 гг.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Воду Петрозаводской губы Онежского озера в черте г. Петрозаводска отбирали 19.06.08 г.

В пробу воды добавили ингибитор второй стадии нитрификации хлорат калия (KClO_3) в концентрации 3 ммоль/л. В этих условиях прекращалось окисление нитритов до нитратов. Скорость реакции нитрификации определяли по накоплению ионов NO_2^- во времени.

Для определения нитрит-ионов в водах использовали N-(1-нафтил)-этилендиамин сульфаноислый в сочетании с сульфаниламидом (РД 52.24.381-95..., 1995). Метод предназначен для анализа поверхностных вод с содержанием нитритов от 0,003 до 0,35 мг N/л. В кислой среде HNO_2 реагирует с сульфаниламидом с образованием диазониевого соединения. Последнее реагирует с N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлоридом с образованием сильноокрашенного азосоединения. Оптическую плотность окрашенного раствора определяли на фотоколориметре КФК-3 при длине волны λ 545 нм.

До 30.06 измерения проводили только в пробе, которую хранили при комнатной температуре в темноте ($T_{\text{ком}}$ 21 °C). Затем пробу разделили. Одну часть поместили в холодильник ($T_{\text{хол}}$ 3–4 °C), а другую оставили в прежних условиях. Для обеих проб воды определяли константы скорости реакции нитрификации (k) при различных значениях температуры по кинетическому уравнению первого порядка:

$$\ln C_2/C_1 = k(t_2 - t_1), \quad (1)$$

где C_1 – концентрация нитрит-ионов в момент времени t_1 и C_2 – их концентрация в момент времени t_2 .

Энтальпию, энтропию и свободную энергию активации рассчитывали по уравнениям (Гордон, Форд, 1976):

$$\Delta H^\# = R \ln k_2/k_1 (1/T_1 - 1/T_2)^{-1} - RT, \quad (2)$$

$$\Delta S^\# = 4,576 \lg(k/T) + (\Delta H^\#/T) - 47,22, \quad (3)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#, \quad (4)$$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно, а T – среднее значение температуры в интервале от T_1 до T_2 (K), R – газовая постоянная (8,31 Дж/моль · град).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента по накоплению нитрит-ионов в пробах воды, инкубированной при разной температуре, приведены в табл. 1. Согласно представленным в таблице данным были построены графические зависимости концентрации NO_2^- от времени для каждого значения температуры (рис.). Изменение концентрации NO_2^- начиналось только на 20-е сут.

Таблица 1. ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ВОДЫ ВО ВРЕМЕНИ

Дата	t, сут	Оптическая плотность $D_{\text{ср.}} - D_{\text{H}_2\text{O}}$	Концентрация (С), мг N/л
20.06.08	0	0,008	0,001
07.07.08	16	0,058 ($T_{21^\circ\text{C}}$) 0,063 ($T_{3-4^\circ\text{C}}$)	0,003 0,004
11.07.08	20	0,364 ($T_{21^\circ\text{C}}$) 0,260 ($T_{3-4^\circ\text{C}}$)	0,020 0,015
14.07.08	23	0,629 ($T_{21^\circ\text{C}}$) 0,378 ($T_{3-4^\circ\text{C}}$)	0,040 0,020
16.07.08	25	0,638 ($T_{21^\circ\text{C}}$) 0,445 ($T_{3-4^\circ\text{C}}$)	0,040 0,025
18.07.08	28	0,645 ($T_{21^\circ\text{C}}$) 0,455 ($T_{3-4^\circ\text{C}}$)	0,040 0,025

В период с начала эксперимента до этого времени не происходило видимых изменений концентрации нитрит-ионов. Причиной этого можно считать наличие длительного инкубационного периода, связанного с недостаточно благоприятными температурными условиями, небольшой активностью нитрифицирующих бактерий. Время 16 сут можно взять как начальное t_0 . Рост концентрации при 21°C продолжался до 23 сут, при $3-4^\circ\text{C}$ – до 25 сут, затем концентрация установилась на одном уровне.

Как видно из графика, более значительный рост концентрации нитрит-ионов наблюдался при комнатной температуре, следовательно, активность нитрификации растет с увеличением температуры. Однозначно определить порядок реакции исходя из представленного рисунка сложно. Скорее всего, он меняется от 0 до 1. Однако литературные данные для нитрификации (Леонов, Айзатуллин, 1977)

позволяют рассматривать ее как реакцию первого порядка, что мы и использовали в наших расчетах.

Для каждой из температур были рассчитаны константы скорости реакции и активационные параметры по уравнениям (1), (2), (3) и (4). Скорость реакции нитрификации можно выразить как прирост концентрации NO_2^- за определенный временной интервал. Так, при $3-4^\circ\text{C}$ возрастание концентрации нитрит-ионов в период с 16 по 28 сут составило $0,021$ мг N/л, т. е. за одни сутки – $0,002$ мг N/л-сут. Аналогичный показатель для реакции при 21°C равен $0,034$ мг N/л за 7 сут, или $0,005$ мг N/л-сут. Следовательно, при повышении температуры на $17-18^\circ\text{C}$ скорость нитрификации возрастает в 2,5 раза. Примерно такое же соотношение наблюдается и для констант скоростей реакции (табл. 2).

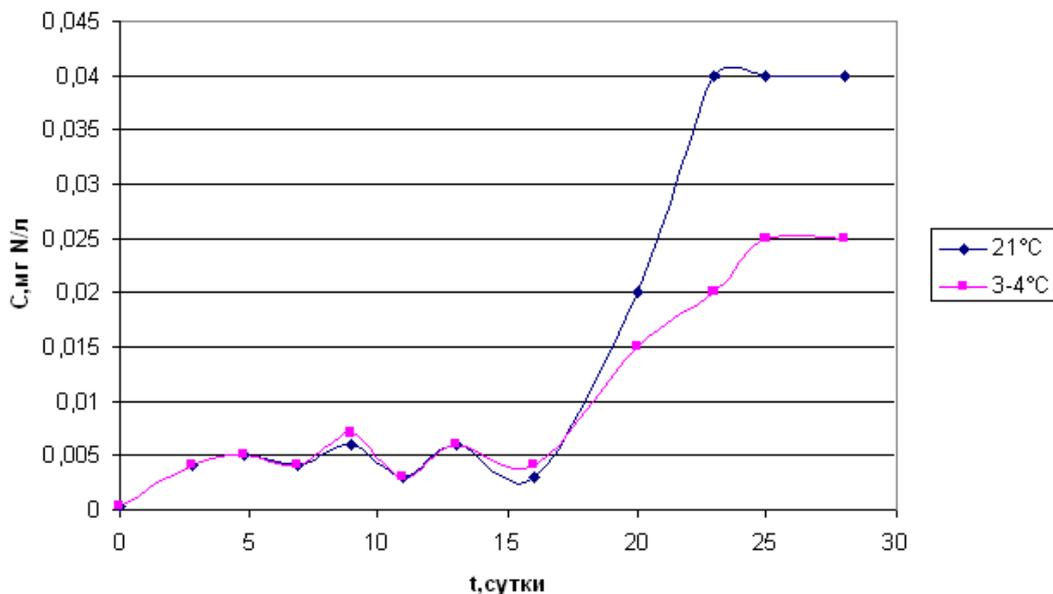
Таблица 2. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ НИТРИФИКАЦИИ, сут^{-1}

№ п/п	Температура, К	
	276	293
1	0,33	0,47
2	0,10	0,23
3	0,11	–
Среднее	0,18	0,35

Исходя из значений k был рассчитан период полупревращения ($\tau_{1/2}$) по формуле для реакций первого порядка:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k. \quad (5)$$

Для температуры 276 и 293 К он составил 3,83 и 1,97 сут, соответственно. Как видно, при низкой температуре период полупревращения практически в 2 раза выше, чем при комнатной.



Зависимость концентрации нитрит-ионов в пробах воды от времени при разной температуре

Далее был проведен расчет активационных параметров: энтальпии, энтропии и свободной энергии активации (табл. 3).

Таблица 3. АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИССЛЕДУЕМОЙ РЕАКЦИИ

T, K	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG^\ddagger , кДж·моль ⁻¹
276	26,8	-265,9	100,7
293		-265,5	104,7

Вычисленные значения ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger для 276 и 293 К приблизительно совпадают между собой. Величина энтропии имеет положительное значение. Из этого следует, что энтропия переходного состояния выше энтропии исходных веществ, а стерические требования при образовании активационного комплекса невелики. Свободная энергия активации исследуемой реакции оказывается близкой при обоих значениях температуры.

Следует отметить, что полученные нами данные об активационных параметрах реакции нитрификации приблизительно соответствуют аналогичным параметрам для реакции аммонификации, приведенным для р. Лососинки (притока Петрозаводской губы) (Рыжаков, 2006). Это может свидетельствовать о схожести механизмов этих двух процессов – биохимическом или ферментативном. Чисто химиче-

ский механизм нитрификации, связанный с окислением ионов NH_4^+ под действием растворенного кислорода, не имеет существенного значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования зависимости интенсивности нитрификации от температуры показали, что константа скорости реакции возрастает при ее увеличении. Соответственно, период полупревращения при более высокой температуре снижается. Это указывает на то, что при повышении температуры первая стадия нитрификации и весь процесс в целом ускоряются. В среднем при увеличении температуры на 17,5 °С интенсивность его возрастает в 2–2,5 раза. Вычисленные значения энтальпии, энтропии и свободной энергии активации свидетельствуют в пользу биохимического (ферментативного) механизма окисления аммиака в воде Онежского озера. Разумеется, что полученные при обработке экспериментальных данных численные значения кинетических и термодинамических параметров реакции нитрификации применимы только для условий, существующих в данном водном объекте.

ЛИТЕРАТУРА

Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 158 с.

Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.

Кузнецов С. И., Саралов А. И., Назина Т. Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. М.: Наука, 1985. 213 с.

Леонов А. В., Айзатуллин Т. А. Кинетика и механизм трансформации соединений биофильных элементов (С, О, N, P, S) в водных экологических системах // Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 4. М.: ВИНТИ, 1977. С. 100–107.

РД 52.24.381-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитритов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. Ростов-на-Дону: Гидрохимический ин-т, 1995. 11 с.

Рыжаков А. В. Активационные параметры реакций разложения азотсодержащих органических соединений в природной воде // Экологическая химия. 2006. Т. 15, вып. 4. С. 243–247.

Сабылина А. В. Современный гидрохимический режим озера // Онежское озеро (экологические проблемы) / Под ред. Н. Н. Филатова. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1999. С. 58–108.

Синельников В. Е. Механизм самоочищения водоемов. М.: Стройиздат, 1980. 11 с.

Belser L. W., Mays E. L. Specific inhibition of nitrate oxidation by chlorate and its use assessing nitrification in solid and sediments // Appl. Environ. Microbiol. 1980. Vol. 39, N 3. P. 505–510.

Somville M. A. A method for the measurement of nitrification rates in water // Water Res. 1978. Vol. 12, N 10. P. 843–849.