

НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии.
2013. – Т. 23, № 3 – С. 160-166.

УДК 574.632

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ВОДОЕМОВ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

© 2014 Е.Е. Баранов

Институт экологии волжского бассейна, г. Тольятти (Россия)

Проведен литературный обзор отечественной и зарубежной литературы за последних 30 лет по вопросу механизмов трансформации соединений фосфора в естественном водоёме, который подвержен антропогенной эвтрофикации. Составлена модель объединяющая быстрый и медленный круговорот минеральных и органических форм фосфорных соединений. Выявленные основные принципы трансформации фосфорных соединений.

Ключевые слова: трансформация, цианобактерии, фосфор, эвтрофирование.

Baranov Y.Y. Phosphorus compounds transformation observation evidence from water ponds of the Volga river basin – The theoretical part of this research was obtained from survey of national and foreign scientific literature for the last 30 years, covering the topic of phosphorus compounds transformation in natural reservoir subject to anthropogenic eutrophication. It resulted in working out a model that unified the fast and slow circuit of mineral and organic forms of phosphorus compounds. Furthermore, the principles underlying the phosphorus compounds transformation were discovered and formulated.

Key words: transformation, cyanobacteria, phosphorus, eutrophication.

ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения трансформации фосфора интересна прежде всего со стороны нарушения баланса фосфора в водоёмах и как следствие эвтрофирование данных объектов. В общий биохимическом круговорот фосфор вовлекается из источников, формирующихся под действием как природной, так и антропогенной составляющей. Это – коммунальные стоки и промышленные сбросы, сельскохозяйственная деятельность человека, эрозия почв, сезонная регенерация фосфора из донных отложений (Даценко и др., 2012).

На наш взгляд повлиять на ситуацию можно лишь воздействуя на точечные источники загрязнения, а именно промышленные и коммунальные стоки. Ещё в 1910 г. учёный Лаутерборн наблюдал, что осадки от сточных вод, выбрасываемых в Цюрихское озеро, вызвали бурное развитие растительных планктонных организмов, обычно растущих в озере. Такие вспышки популяций, вызывающее «цветение» водоёмов с тех пор начали встречаться

чаще, всё в более внушительных масштабах по всему миру. За это время мировым сообществом учёных была проделана колоссальная работа относительно проблемы эфтрофирования, было опубликовано огромное количество научных трудов, анализ которых мы попытались выполнить в данной статье, ибо на данный момент остается еще много белых пятен, особенно когда идёт речь о трансформации фосфорных соединений в гидросфере.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Общий цикл трансформации фосфора в водоёме можно изобразить следующей схемой (рисунок):

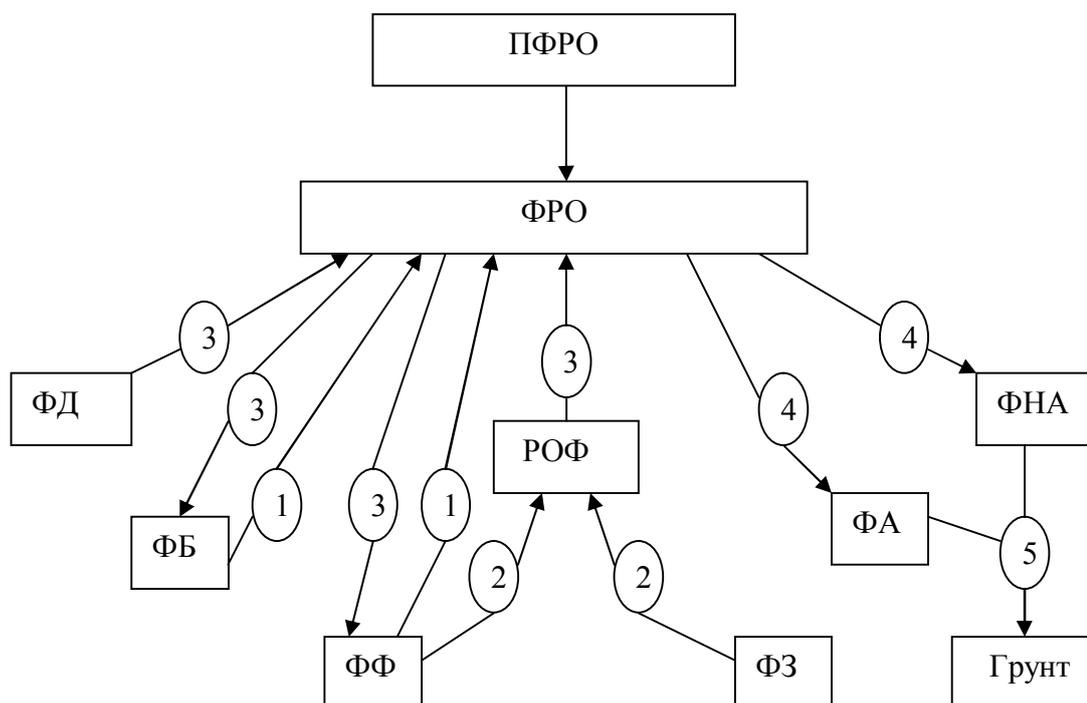


Рисунок. Схема круговорота фосфора в природных водах:

1 – потребление, 2 – выделение, 3 – минерализация,
4 – сорбция, десорбция и комплексообразование, 5 – осаждение

Данная схема носит лишь принципиальный характер круговорота фосфора в водоёме. Упрощенно круговорот фосфора можно описать следующим образом: поступившие в водоём из нескольких источников фосфорные соединения (в составе минералов, остатков органических соединений животных остатков, удобрений, синтетических соединений и остатки химической промышленности) «разделяются» на растворимые и нерастворимые. Растворимые втягиваются в биохимический цикл. Нерастворимые оседают на дно. Тот фосфор, который потребляется живыми организмами, используется для внутриклеточного синтеза сложных молекул. Простейшие организмы либо поглощаются другими животными, либо отмирают и в виде детрита оседают на дно. Также соединения фосфора делятся на органические и минеральные, которые играют различную роль в биохимическом круговороте (таблица).

При анализе выявлении закономерности распределения различных форм фосфора в Куйбышевском водохранилище в течении длительного времени наблюдалась следующая картина: весной количество минерального фосфора несколько повышено, летом идёт его снижение, а к концу лета – началу осени оно вновь повышается и достигает максимума в осеннее – зимние месяцы. Эти изменения обусловлены сезонными явлениями в жизни фитопланктона и динамикой вод. С началом вегетации водорослей содержание минерального фосфора снижается с 0,03-0,04 мг/л в декабре – январе до 0,015-0,028 мг/л – в мае, минимум приходится на июнь – июль. Однако, при вспышке популяции сине – зелёных водорослей концентрация фосфатов может снижаться до аналитического нуля. С отмиранием летнего фитопланктона, падением температуры и усилением ветрового перемешивания водных масс происходит довольно быстрое нарастание содержание фосфора, в первую очередь его органических соединений. К сентябрю-октябрю концентрация минерального фосфора уже составляет 0,022-0,055 мг/л, а органического 0,04-0,104 мг/л. В целом во все сезоны года органический фосфор является преобладающей формой этого химического элемента (Монаков, 1983).

Таблица

Форма фосфора и его обозначение на схеме

Форма фосфора	Обозначение на схеме	Характеристика
Р апатитовый	ФА	Фосфор в соединениях с кальцием, нерастворим, не участвует в биологических взаимодействиях, в водоеме осаждается.
Р неапатитовый	ФНА	Неокклюдируемый фосфор, ортофосфат в соединении с железом, алюминием, нерастворим, наиболее значительная доля осаждающегося фосфора, вопрос о биологической доступности пока не получил разрешения.
Р детритный	ФД	Входит в состав отмерших организмов и пеллет. Автотлиз детрита сопровождается образованием фосфатов. Часть остается биологически недоступной и осаждается.
Р бактериопланктона	ФБ	Фосфор в клетках бактериопланктона.
Р фитопланктона	ФФ	Фосфор в клетках фитопланктона. Может запасаться в клетках.
Р зоопланктона	ФЗ	Фосфор в клетках зоопланктона.
Ортофосфаты	ФРО	Ионы ортофосфорной кислоты. Основная форма реактивного, биологически доступного фосфора.
Полифосфаты	ПФРО	Образуются в результате комбинаций ортофосфорных групп. Быстро гидролизуются. Редко встречаются в чистом виде. Основная форма запасания фосфора в клетках водорослей.
Р орг. растворенный	РОФ	Включает: 1) подвижные органические соединения, 2) стойкие органические соединения

Помимо необходимого потребления фосфора для роста и развития, цианобактерии запасают фосфор в своём организме в виде полифосфатов, поэтому жизнедеятельность данных организмов не прекращается даже при достаточно низкой концентрации в водоёме (Леонова, Бобров, 2010). Кроме того, благодаря достаточно простой организации процесс поглощения фосфора и развитие популяции принимает огромные масштабы.

Скорость трансформации фосфатов зависит от температуры и происходит, в глубоководных частях водоёма, главным образом, в верхних водных пластах (порядка нескольких десятков сантиметров). В остальной водной толще водоёма окисляется не более 80% образующегося автохтонного органического вещества и большая часть поступающих со стоком с водосбора аллохтонных органических веществ. Однако, волжский каскад характеризуется большим количеством мелководий, которые в жаркий период времени года практически имеют одинаковую температуру во всей водной толще и процесс превращения фосфорных соединений здесь идёт практически во всей водной толще достаточно интенсивно.

В процессе жизнедеятельности простейших и в результате их гибели происходит высвобождение сложных органических соединений фосфора в водную толщу, в которой происходит трансформация данных соединений до более простых. В основном до ортофосфатов. Как известно, круговорот фосфора делится на быстрый (биологический) и медленный (гидролого-геохимический). Судя по скорости оборота, определяемой с применением $^{32}\text{PO}_4$, летом, присутствующие в воде фосфаты оборачиваются 2-6 раз в сутки (Былинкина и др., 1982). Скорость оборота увеличивается с увеличением трофности водоёма. Минеральный фосфат следует всегда считать промежуточным соединением. Так, например, в эвтрофированных водохранилищах Волжского бассейна буквально за несколько минут через бактериальные клетки проходят огромные количества фосфора. Поэтому практический интерес представляет именно быстрый, т.е. биологический круговорот фосфора.

Оставшийся неразрушенным в водной массе детрит, богатый фосфором, оседает и накапливается на поверхности дна водоёма. Здесь его разрушение продолжается организмами бентоса. Органическое вещество планктонного детрита по мере погружения на дно разрушается не полностью, что способствует при определенных условиях образованию залежей. Важно, что процессы осаждения фосфора в гораздо большей степени связаны с внешней нагрузкой фосфора и его внешним балансом, поскольку скорости осаждения намного меньше скоростей метаболических превращений фосфора в процессе биологического круговорота (Даценко, 2007).

Когда происходит увеличения содержания органического фосфора в воде и, соответственно, в донных отложениях интенсифицируются процессы его деструкции, усиливается расход растворенного в воде кислорода, изменяются окислительно-восстановительные условия среды (снижается рН воды и поровых растворов), увеличивается содержание в донных отложениях лабильных (подвижных) минеральных форм фосфора. Усиливается поток этих соединений из дна в воду. Минеральная форма фосфора здесь является до-

минирующей, например для Куйбышевского водохранилища высвобождается органического фосфора всего 12%, а минерального 88%. В эвтрофных волжских водохранилищах этот поток становится важным источником дополнительного (вторичного) загрязнения вод, к примеру выделение Р из донных осадков для относительно чистого Учинского водохранилища составляет 1,2%, а для Куйбышевского около 20% от общего поступления фосфора. В таких водоемах роль аллохтонного (приносимого с водосбора) вещества в общем балансе органического вещества по сравнению с автохтонным, создаваемым экосистемой в процессе фотосинтеза, становится крайне малой. Преобладание детрита в экосистеме, с окислением которого не могут справиться бактерии, резко увеличивает поток неразложившегося органического вещества в донные отложения, в результате чего последние становятся едва ли не ключевым звеном в дальнейшем развитии эвтрофирования (Даценко, 2007).

Ключевой момент в трансформации фосфора, с позиции проблемы эвтрофирования, является в каком виде соединения фосфора потребляются цианобактериями. Здесь нет однозначного ответа. Некоторые исследователи рассматривают все растворённые соединения фосфора в качестве биологически доступных. Другие, что в круговороте фосфора в водоёме принимает участие только фосфор в неорганических формах, образующийся в результате деятельности бактерий. В любом случае трансформация фосфора определяется двумя типами реакций – неорганическими, зависящими от окислительно-восстановительных потенциалов, и органическими, которые определяются деятельностью бактерий.

Скорее всего именно минеральные фосфорные соединения являются питательной средой бактерий и цианобактерий в частности. Это также подтверждает факт изменения концентрации полифосфатов, которые в периоды интенсивного развития водорослей может достигнуть крайне низкого уровня – вплоть до аналитического нуля (Былинкина, Трифонова, 1982). Однако, в волжских водохранилищах концентрация фосфатов в водной массе и естественное поступление их с водосбора могут обеспечить лишь небольшую часть общей потребности гидробионтов в этом элементе. Одним из путей пополнения запасов усвояемого фосфора является энзимная регенерация фосфатов из фосфорорганических соединений. Далеко не все из них могут быть подвергнуты фосфатазному гидролизу и выделять фосфор в доступной для водных организмов форме. Важным потенциальным источником растворённого минерального фосфора, непрерывно участвующего в процессах круговорота органического вещества и создания первичной продукции, служит фосфор, выделяемый гидробионтами в процессе обмена, а также фосфаты, освобождаемые в результате энзимного гидролиза фосфорорганических соединений. Определение содержания соединений, обладающих фосфоэфирной связью и способных подвергаться гидролизу природными ферментами с отщеплением PO_4^{3-} , а также оценка скорости этого процесса – одна из основных проблем изучения круговорота данного элемента в водоёме.

Фосфор попадает внутрь клетки в виде неорганического фосфата в результате активного переноса; оказавшись в клетке, он включается в различ-

ные органические соединения и в конденсированные неорганические фосфаты (полифосфаты). Общую реакцию продуцирования органического вещества в водоёме (протекающее в клетке) можно записать следующим образом:
 $106 \text{CO}_3^{2-} + 16 \text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 202 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{106}\text{H}_{175}\text{O}_{50}\text{N}_{16}\text{P} + 146 \text{O}_2 + 230 \text{OH}^-$.

Соответственно реакция слева – направо показывает синтез органических соединений (рост фитопланктона), а в обратном направлении деструкция данных соединений (гибель и разложение организмов) (Савенко, 2012). Поступая в водоём, органические соединения фосфора расщепляются под действием биологических и (или) химических факторов и в итоге превращаются в ортофосфаты, причем скорость зависит от природы соединений. Например, органический фосфор торфов и гумуса чрезвычайно устойчив в отношении микробного разложения. Возможно, это связано с образованием комплексных соединений, однако об этом мало известно.

На самом деле вопрос о трансформации фосфора в клетке не является основополагающим. Ключевым моментом, заключается в том, что именно минеральные соединения фосфора являются наиболее доступными для простейших. Возможно, что когда весь минеральный фосфор заканчивается в водоёме, то в роль вступают органические соединения. Установлено, что для поддержания максимального роста фитопланктона в естественном озере вполне достаточно 20 мкг неорганического фосфата на 1 л воды, а по данным других авторов, в водоемах, содержащих не более 10 мкг/л растворенных фосфатов в верхнем слое воды толщиной примерно 10 м, наблюдается по крайней мере одно цветение за год.

Однако, в данный момент происходит такое мощное антропогенное воздействие на водоём, что в него попадает огромное количество как органического так и минерального фосфора в результате сброса сточных вод. Например полифосфаты, применяемые при производстве моющих средств и для умягчения воды, а также орто- и полифосфаты кальция и аммония, применяемые в удобрениях. А также триполифосфат натрия, который используется в составе стирального порошка для устранения жесткости воды. Фосфаты запрещены для использования во многих Азиатских и Европейских странах начиная с 1983 г. В странах СНГ при производстве стиральных порошков фосфаты пока используются без ограничений.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что питательной средой для развития популяции цианобактерий вполне могут служить соединения фосфора поступающего в водоём вследствие антропогенного загрязнения.

2. Именно антропогенное воздействие является причиной всплеска популяции цианобактерий, т.е. поступивший фосфор в результате основного природного притока данного элемента в водоём – абразии берегов, является уже далеко не доминирующим агентом загрязнения бассейна.

3. Воздействовать можно только на точечные источники загрязнения, например за счет полного отказа от фосфоросодержащих компонентов в со-

ставе СМС и детергентов, т.к. стопроцентной технологии очистки сбрасываемых стоков от фосфора на сегодняшний день не существует.

4. Природоохранные мероприятия необходимо проводить немедленно. В данный момент даже того количества фосфора, который аккумулирован в донных отложениях Волжского каскада, при условии полного прекращения поступления фосфора в водоем, хватит для сезонных всплесков популяций цианобактерий еще на многие годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Былинкина А.А., Трифонова Н.А., Кудрявцева Н.А., Калинина Л.А., Генкал Л.Ф. Гидрохимический режим Шекснинского водохранилища и водоемов Северо-Двинской системы // Экологические исследования водоемов Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем. Тр. ИБВВ АН. Л.: Наука, 1982. С. 72-73. – **Былинкина А.А., Трифонова Н.А.** Круговорот биогенных элементов и проблемы качества воды водохранилищ Волги // Экологические исследования водоемов Волго-Балтийской и Северо-Двинской водных систем. Тр. ИБВВ АН. Л.: Наука, 1982. С. 260-269.

Даценко Ю.С. Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты // М.: ГЕОС, 2007. 252 с. – **Даценко Ю.С., Ерина О.Н., Пуклаков В.В.** Моделирование режима фосфора в стратифицированном водохранилище // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах (Материалы V Всерос. симпоз. с междунар. участием). Петрозаводск, 2012. С. 379-382.

Леонова Г.А., Бобров В.А. Геохимическая роль планктона как универсального представителя живого вещества гидросферы // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов (Материалы Третьей всерос. конф. с междунар. участием). Барнаул: АРТ, 2010. 168 с.

Монаков А.В. Куйбышевское водохранилище. Л.: Наука, 1983. С. 21, 62-64.

Савенко В.С. Продукционно-деструкционные процессы как ведущий фактор химической стратификации водоемов // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах (Материалы V Всерос. симпоз. с междунар. участием). Петрозаводск, 2012. С. 366-369.