

АИНИ ЛИНДПЕРЕ, ХЕЛЛЕ СИММ

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОЗЕРНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕФАДЕКСА

Решение теоретических и практических проблем познания водоемов требует изучения всей совокупности взаимосвязанных физических, химических и биологических процессов, непрерывно протекающих в поверхностных водах. Для решения экологических вопросов немаловажное значение имеет гидрохимическое исследование водоемов. Так, в результатах комплексного лимнологического исследования водоемов Эстонии отчетливо выявляется зависимость видового состава и количественного развития водных организмов от гидрохимических и гидрологических условий водоемов — явление, хорошо известное в лимнологической литературе. Обобщение материалов 150 озер республики (Симм, 1963) показывает, что выделенные нами гидрохимические районы озер хорошо согласуются с районированием территории по качественным особенностям флоры и фауны водоемов (Мяэметс, 1962; Порк, 1962; Кываск, 1969). Предложенная нами гидрохимическая типизация, учитывающая особенности формирования химического состава озерных вод (Симм, 1971), отражает и закономерные различия в качественном составе и биопродукции сообществ озер (Мяэметс, 1969).

Взаимосвязь между водными организмами и условиями среды обитания проявляется и во влиянии жизнедеятельности и продуктов распада водных организмов на гидрохимический режим водоемов. При изучении закономерностей этих взаимосвязей в водоемах особое внимание заслуживают органические вещества как автохтонного, так и аллохтонного происхождения. Присутствие органических веществ, в особенности автохтонного происхождения, в природных водах является основным условием существования большинства организмов водоемов.

Автохтонные органические вещества водоемов, являющиеся результатом жизнедеятельности гидробионтов и распада отмерших водных организмов, подвергаются при благоприятных условиях, как правило, распаду на простейшие неорганические соединения, из которых снова воссоздается органическое вещество.

В составе аллохтонных органических веществ, формирующихся в физико-географических условиях Эстонии, преобладают гумусовые соединения болотного и лесного происхождения. Эти соединения общеизвестны как устойчивые к распаду в естественных условиях, поэтому они большей частью выпадают из круговорота веществ водоемов. Как показывают результаты комплексного изучения озер Эстонии (Eesti jägved, 1968), высокое содержание гумусовых веществ в озерных водах создает неблагоприятную для большинства организмов среду обитания.

Изучению генезиса, состава и свойств органических веществ природных вод уделено отечественными и зарубежными исследователями в течение последних десятилетий много внимания. Разнообразие и сложность строения природных органических веществ, их малая концентрация в естественных водоемах, возможные превращения в составе веществ при их выделении и анализе являются серьезным препятствием при выяснении состава органического вещества природных вод, который до сих пор еще не выяснен. Исходя из сказанного, представляется целесообразным продолжить сравнительное изучение фракционного состава органического вещества различного происхождения, что и осуществляется в лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР (Симм, 1956, 1958, 1962; Simm, 1958, 1961, 1969).

Одним из сравнительно новых подходов к разделению смесей органических веществ является применение гель-хроматографии (Детерман, 1970). Так как этот метод характеризуется чрезвычайной простотой технических приемов и мягкими условиями разделения, он успешно применяется также и при исследовании органических веществ природных вод (Хайлов, Бурлакова, 1965; Хайлов и др., 1969; Хайлов, 1971; Ghassemi, Christman, 1968; Gjessing, 1965; Gjessing, Lee, 1967; и др.).

Результаты, полученные при фракционировании органических веществ различных типов озерных вод Эстонии на сефадексе, приведены ниже.

Объекты и методика исследования

Объектами сравнительного исследования служили воды водоемов различного, не только в гидрохимическом, но и в гидробиологическом отношении, типа (Мяэметс, 1969; Симм, 1971). Изучены воды озера на болоте Эндла, озер Мустъярв (№ 1298)* и Валгеярв (№ 1297) в Нохипалу, озер Вийтна Сууръярв (№ 39), Вийтна Выйкеярв (№ 38), Пангоди (№ 1006) и Кыртсиярв (№ 531), расположение которых приведено на рис. 1.

В качестве представителей дистрофных водоемов были исследованы озеро болота Эндла и оз. Мустъярв. В составе органических веществ воды этих водоемов преобладают аллохтонные гумусовые вещества, происходящие из верхового болота. Хотя оз. Мустъярв (площадь зеркала 21,9 га, максимальная глубина 3,9 м) расположено на задровой равнине южной Эстонии недалеко от оз. Валгеярв (расстояние между ними всего 0,5 км), в питании его важную роль играют приточные с верхового болота гумусовые воды. Вода озера имеет буровато-желтый цвет, и содержание органических веществ велико (таблица). Минерализация воды крайне низка (менее 20 мг/л), так как питающие озеро грунтовые и приточные воды формируются в бедной карбонатами среде.

Сходную с оз. Мустъярв гидрохимическую характеристику имеет озеро болота Эндла. Это небольшой (площадь зеркала 0,25 га) и мелководный (максимальная глубина 2,0 м) бессточный водоем, окруженный верховым болотом. Минерализация воды озера не превышает 20 мг/л. Содержание темноокрашенных гумусовых веществ велико (таблица). Вода как оз. Мустъярв, так и озера болота Эндла характеризуется кислой реакцией. Оба водоема причисляются к гидрохимическому типу E. Гидрохимические условия в озерах этого типа создают неблагоприятную для большинства организмов среду обитания. Гидробиологически эти дистрофные озера характеризуются бедностью видов и крайне низкой продуктивностью.

Из олиготрофных озер (гидрохимический тип C) были исследованы оз. Валгеярв и оз. Вийтна Сууръярв. Это непроточные (глухие) озера на песчаных водосборах. Оз. Валгеярв расположено в богатой хвойным лесом задровой равнине южной Эстонии, оз. Вийтна Сууръярв — в камовом ландшафте северной Эстонии. Озера небольшие (площади зеркала соответственно 6,3 и 16,3 га) с максимальной глубиной 6,2 и 12,5 м.

Оба озера питаются грунтовыми водами, формирующими свой химический состав путем инфильтрации атмосферных осадков через песчаные отложения, бедные карбонатами. Скучное органическое вещество в воде имеет автохтонное происхождение. Озерам этого типа характерна крайне низкая концентрация солей, биогенных и органических веществ (минерализация менее 20 мг/л, бихроматная окисляемость менее

* Номера озер по Х. Рийкоя (Kask, 1964).

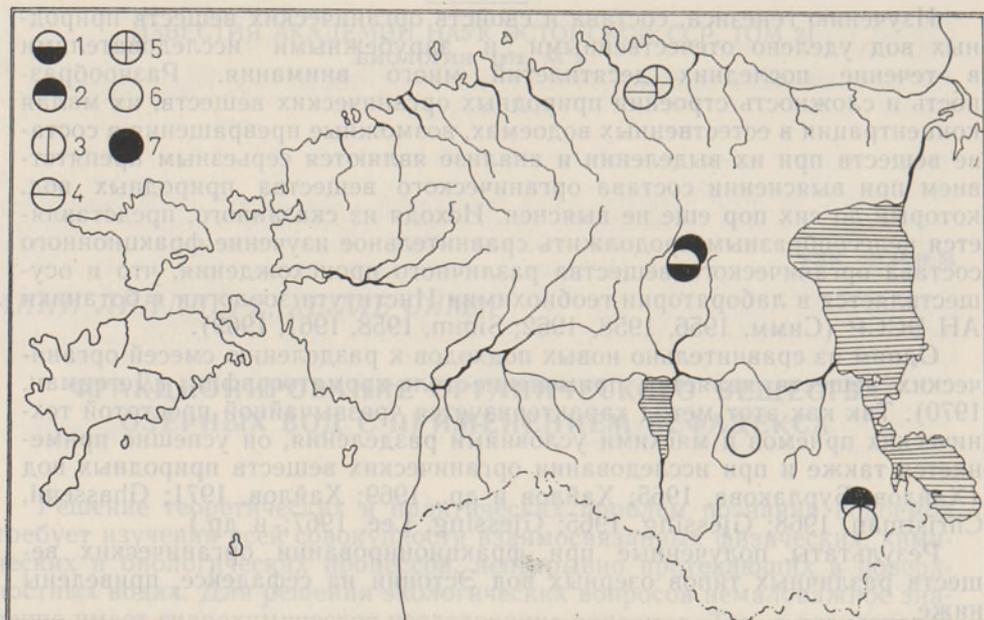


Рис. 1. Расположение обследованных водоемов на территории республики. 1 — озерко болота Эндла (дистрофное), 2 — оз. Мустъярв (дистрофное), 3 — оз. Валгеярв (олиготрофное), 4 — оз. Вийтна Сууръярв (олиготрофное), 5 — оз. Вийтна Вайкеярв (эвтрофированное олиготрофное), 6 — оз. Пангоди (эвтрофное), 7 — оз. Кьртсиярв (дисэвтрофное).

Fig. 1. Distribution of the lakes studied on the territory of the Republic.
1, 2 — dystrophic, 3, 4 — oligotrophic, 5 — eutrophic-oligotrophic, 6 — eutrophic, 7 — dys-eutrophic lakes.

1) мг О/л). Они прозрачноводные, цветность воды не превышает 10°. Дефицит питательных веществ в воде оказывает тормозящее влияние на всю жизнь водоемов, обуславливая низкую биологическую продуктивность.

Оз. Вийтна Вайкеярв, расположенное на расстоянии около 0,5 км от оз. Вийтна Сууръярв, не отличается ни по характеру водосбора, ни по гидрологическим условиям от вышеупомянутых озер. Однако в этом маленьком глухом озере (площадь зеркала 4,5 га, максимальная глубина 5,5 м) отмечаются черты эвтрофирования. Последнее выражается как в биологических, так и гидрохимических признаках и обусловлено деятельностью человека (ранее озеро использовалось для замачивания льна, сейчас на берегу находится кэмпинг). Флора озера богата, «цветение» воды наблюдается почти в течение всего свободного ото льда периода. Вода озера имеет желтовато-зеленый цвет, прозрачность воды не превышает 0,5—1,0 м. Содержание автохтонных органических веществ в воде повышенное (таблица).

По биологическим признакам озеро относится к эвтрофированному олиготрофному, по гидрохимическим — переходному от типа С к типу А.

К гидрохимическому типу А относится оз. Пангоди, расположенное в моренном ландшафте южной Эстонии и окруженное лугами и пашнями с карбонатными почвами. Озеро проточное с площадью зеркала 115 га и максимальной глубиной 11,1 м. Так как химический состав воды этого озера формируется в богатой карбонатами почвенно-грунтовой толще, вода имеет гидрокарбонатно-кальциевый характер и минерализация ее колеблется около 200 мг/л. Органическое вещество воды озера автохтонного происхождения и способствует обогащению озерной воды биогенными веществами. Озеру свойственна высокая биологическая продуктивность, по биологическим признакам оно причисляется к эвтрофным.

Органические вещества воды озер дисэвтрофного типа (типа В) характеризуются на основе данных оз. Кьртсиярв, расположенного на болоте Эндла в средней Эстонии. Озеро небольшое (3 га) и мелководное (средняя глубина 1,2 м, максимальная 2,5 м), окружено переходным болотом и питается в основном приточными водами. Питающие озеро воды богаты карбонатами и органическими веществами гумусового типа, что обуславливает формирование гидрокарбонатно-кальциевых вод при минерализации выше 300 мг/л. Так как в этом озере условия для развития водных растений благо-

приятные, в формировании органических веществ воды принимают участие, кроме аллохтонных, и автохтонные вещества.

Все пробы брались зимой из-под льда с поверхностного слоя воды.

Для характеристики общего содержания органических веществ воды определялась бихроматная, а для установления содержания только легкоокисляемых веществ — перманганатная окисляемость всех исследуемых вод (таблица).

Окисляемость исследованных вод

Озера	Время взятия проб	Окисляемость			
		бихроматная	перманганатная		
			мг O/l	% окисления	
Озерко верхового болота Эндла	22/XII 70	69,5	38,8	56	
Мустъярв	28/I 71	72,0	42,3	59	
Валгеярв	28/I 71	7,62	2,15	35	
Вийтна Сууръярв	30/I 71	5,60	2,11	38	
Вийтна Вийкеярв	30/I 71	21,1	12,6	60	
Пангоди	30/I 71	13,3	5,11	38	
Кыртсиярв	22/XII 70	28,8	11,9	41	

Концентрирование образцов осуществлялось многократным частичным замораживанием в холодильнике при температуре -3°C с последующей фильтрацией через плотный бумажный фильтр.

Для фракционирования органического вещества природных вод применялся сефадекс G-25 (тонкий) фирмы «Фармация» (Швеция). В качестве хроматографической колонки была использована стеклянная трубка длиной 65 см и диаметром 1,8 см, заполненная набухшим в дистиллированной воде гелем до высоты 50 см. Для фракционирования на гель сефадекса наносили 5,0 мл концентрированной пробы воды. Фракции элюировали дистиллированной водой. Скорость протекания воды через колонку 42 мл/ч. Фракции органического вещества вод собирали обычно объемом по 3 мл с помощью автоматического хроматографического коллектора типа ХКОВ-1. В каждой фракции на спектрофотометре СФ-4 измерялась оптическая плотность в ультрафиолете при длине волны 225 мкм.

Результаты и обсуждение

Все данные, полученные при фракционировании органических веществ различных озерных вод на сефадексе G-25, изображены на рис. 2. Кривые поглощения (рис. 2, кривые II—VIII) показывают, что органическое вещество всех исследуемых вод после концентрирования частичным замораживанием и фракционирования на сефадексе G-25 разделяется в основном на три молекулярные фракции. Кривые распределения органического вещества в водах озер одного и того же типа имеют значительное сходство, что свидетельствует о зависимости формы кривых от происхождения и состава органического вещества.

Сходную форму имеют кривые распределения органического вещества, происходящего из верховых болот, в водах оз. Мустъярв и исследуемого озера болота Эндла (кривые II и III). В водах этих дистрофных водоемов доминирующей является вторая фракция органического вещества.

Иная форма кривых получена в случае фракционирования органического вещества воды олиготрофных озер — оз. Валгеярв и оз. Вийтна Сууръярв (рис. 2, кривые IV и V), которым характерно скудное содержание органических веществ автохтонного происхождения.

По форме кривых распределения органического вещества воды эвтрофированного олиготрофного озера Вийтна Вяйкеярв и эвтрофного оз. Пангоди (рис. 2, кривые VI и VII) отличаются от вод олиготрофных озер весьма незначительно. В воде их также преобладает автохтонное органическое вещество, однако содержание его по сравнению с олиготрофными озерами повышенное. Аллохтонного органического вещества поступает как с песчаных склонов водосбора оз. Вийтна Вяйкеярв, так и с окультуренных почв водосбора оз. Пангоди мало. Как показывают результаты изучения М. Смирнова и др. (1969), в окультуренных почвах качественный состав органического вещества изменяется и общее его поступление в воды сильно уменьшается.

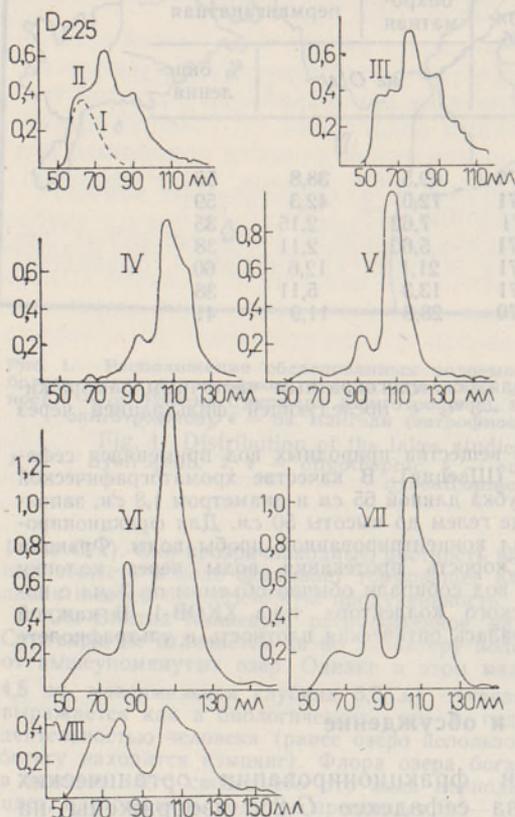


Рис. 2. Кривые распределения органического вещества озерных вод на сефадексе G-25.

Воды: I, II — озеро болота Эндла (I — неконцентрированная проба), III — оз. Мустъярв, IV — оз. Валгеярв, V — оз. Вийтна Сууръярв, VI — оз. Вийтна Вяйкеярв, VII — оз. Пангоди, VIII — оз. Кыртсиярв.

Fig. 2. Elution profiles for coloured organic matter of lake waters on Sephadex G-25.

Lakes: I, II, III — dystrophic (I — non-concentrated sample), IV, V — oligotrophic, VI — eutrophic-oligotrophic, VII — eutrophic, VIII — dyseutrophic.

Органическое вещество вод исследованных олиготрофных, эвтрофированного олиготрофного и эвтрофного озер характеризуется доминированием третьей молекулярной фракции, тогда как первая фракция представлена в наименьшем количестве (рис. 2, кривые IV—VII). Это указывает, по-видимому, на сходный состав органического вещества автохтонного происхождения как в воде олиготрофных, так и эвтрофных озер.

Химическая природа воды оз. Кыртсиярв отличается от химической природы всех ранее рассмотренных озерных вод, что четко выражается и при сравнении кривой VIII с другими кривыми на рис. 2. Анализ кривых показывает, что в состав органического вещества воды оз. Кыртсиярв входят компоненты, характерные веществам как болотного (кривые II и III), так и автохтонного происхождения (кривые IV—VII). Результат этот хорошо согласуется с действительностью, так как в формировании состава органического вещества воды оз. Кыртсиярв, кроме аллохтонных гумусовых соединений, важную роль играют и автохтонные вещества.

Полученные при фракционировании органического вещества на сефадексе данные позволяют сделать и некоторое заключение о величине молекулярного веса исследуемых веществ. Поскольку компоненты органического вещества выходят из колонки в порядке уменьшения их молекулярного веса, то по полученным кривым можно прийти к выводу,

что в водах болотного происхождения доминируют органические вещества с большим молекулярным весом по сравнению с веществами, химический состав которых формируется на песчаных или минеральных почвах и на базе автохтонных веществ. Это положение подтверждается и данными литературы (Gjessing, Lee, 1967), согласно которым малоокрашенные воды содержат вещества с меньшим молекулярным весом, а в более окрашенных водах преобладают вещества с большим молекулярным весом.

Установлено (Детерман, 1970), что на сефадексе *G-25* разделяются пептиды и глобулярные белки, молекулярный вес которых от 1000 до 5000. В настоящей работе в качестве эталона при определении молекулярного веса органического вещества вод был использован витамин B_{12} , молекулярный вес которого 1357. Максимум светопоглощения имеет витамин B_{12} в объеме выхода, равном 101 мл. Исходя из представленных данных, можно предположить, что молекулярный вес органического вещества болотных вод превышает 1300. Молекулярный вес доминирующей фракции органического вещества олиготрофных и эвтрофных озер (кривые IV—VII), имеющего автохтонное происхождение, — меньше 1300. Две другие фракции органического вещества вод этих же озер имеют молекулярный вес выше 1300. Следует все же отметить, что точное установление молекулярного веса выделенных фракций затруднительно, так как в наших опытах наблюдался сдвиг максимумов элюируемых с сефадекса фракций в сторону более высоких молекулярных весов с уменьшением концентрации органического вещества в исследуемом растворе.

Наконец, следует еще отметить, что большинство из исследуемых вод не содержало желто-коричневого органического вещества в количестве, позволяющем измерить оптическую плотность фракций без предварительного концентрирования проб. Только воды оз. Мустъярв и озера болота Эндла характеризуются высоким содержанием интенсивно окрашенных гумусовых соединений, что дало возможность измерить оптическую плотность элюированных через сефадекс вод без предварительного концентрирования. Однако, как видно из рис. 2 (кривая I), разделить гумусовые вещества неконцентрированных вод на сефадексе не удалось. Разделение органического вещества происходило только после концентрирования (2,5—25 раз, в зависимости от содержания органического вещества) всех исследуемых вод частичным замораживанием. Кроме того, такие же результаты, как и при замораживании, удалось получить после упаривания проб на водяной бане при температуре 40° под вакуумом. Можно предположить, что такое поведение гумусовых веществ связано с их свойствами как коллоидных систем и что в результате концентрирования нативный коллоидный агрегат гумусового вещества распадается на отдельные компоненты с меньшим молекулярным весом.

Выводы

1. Органическое вещество предварительно концентрированных вод всех исследуемых озер разделяется на сефадексе *G-25* на три фракции, различающиеся между собой по молекулярному весу.
2. Воды озер одного и того же типа дают при фракционировании на сефадексе *G-25* сходные по форме кривые распределения органического вещества. Кривые, характеризующие воды озер различного типа, отличаются друг от друга по форме. Это указывает на различие в составе органических веществ вод различного происхождения.

3. В органическом веществе вод болотного происхождения доминируют компоненты с большим молекулярным весом, чем в водах озер олиготрофного и эвтрофного типа, органическое вещество вод которых преимущественно автохтонное.

ЛИТЕРАТУРА

- Детерман Г., 1970. Гель-хроматография. М.
- Кываск В., 1969. О распространении конъюгат в озерах Эстонии. В сб.: Гидробиология и рыбное хозяйство внутренних водоемов Прибалтики. Таллин : 95—100.
- Мяэметс А., 1962. Зоогеографическая характеристика фауны ветвистоусых рачков (*Cladocera*) Эстонии и районирование территории на основе их распространения. В сб.: Гидробиологические исследования III. Тарту : 122—135.
- Мяэметс А. Х., 1969. Гидробиологическая характеристика озер Эстонии. В сб.: Гидробиология и рыбное хозяйство внутренних водоемов Прибалтики. Таллин : 13—24.
- Порк М., 1962. О географическом распространении и экологии диатомовых водорослей (*Bacillariophyta*) озер Эстонии. В сб.: Гидробиологические исследования III. Тарту : 71—78.
- Симм Х. А., 1956. Сезонные изменения гуминовых веществ в воде болотных озер Эстонской ССР. Изв. АН ЭССР, сер. биол. 5 (2) : 167—175.
- Симм Х., 1958. О сезонной динамике содержания гумусовых веществ в воде болотных озер Эстонской ССР. Гидробиологические исследования I. Тарту : 18—53.
- Симм Х. А., 1962. О взаимоотношениях гуминовых и минеральных веществ в воде озер болотных массивов Эстонии. В сб.: Биология внутренних водоемов Прибалтики. М.-Л. : 213—217.
- Симм Х. А., 1963. Гидрохимическая характеристика озер Эстонии. В сб.: Гидробиология и ихтиология внутренних водоемов Прибалтики. Рига : 25—30.
- Симм Х. А., 1971. Изучение формирования химического состава поверхностных вод Эстонии в свете современных гидробиологических задач. Автореф. дисс. докт. биол. н. Таллин.
- Смирнов М. П., Тарасов М. Н., Иванцова А. В., 1969. Связь между почвами и органическим веществом поверхностных вод как показатель геохимического сопряжения компонентов ландшафта. Материалы XXIII гидрохимического совещания. (Тезисы докладов.) Новочеркасск : 129—130.
- Хайлов К. М., 1971. Экологический метаболизм в море. Киев.
- Хайлов К. М., Бурлакова З. П., 1965. О возможности применения метода гели-фльтрации в химической океанографии. Океанография 5 (4) : 739—748.
- Хайлов К. М., Семенов А. Д., Бурлакова З. П., Семенова И. М., 1969. Некоторые сведения о химической природе и свойствах макромолекул органических веществ, растворенных в морской воде и входящих в состав пены. Гидрохимические материалы 52 : 82—91.
- Ghassemi M., Christman R. F., 1968. Properties of the yellow organic acids of natural waters. *Limnol. and Oceanogr.* 4 : 583—597.
- Gjessing E. T., 1965. Use of Sephadex gel for the estimation of molecular weight of humic substances in natural waters. *Nature* 208 : 1091—1092.
- Gjessing E. T., Lee G. F., 1967. Fractionation of organic matter in natural waters on Sephadex columns. *Environ. Sci. Technol.* 1 : 631—638.
- Eesti järved, 1968. Tallinn.
- Kask I., 1964. Eesti järvede nimestik. Tallinn.
- Simm H., 1958. Soojärvede hüdrokeemiast. *Loodusuurijate Seltsi Aastaraamat* 51 : 161—170.
- Simm H., 1961. Humoosuselt erinevate järvede hüdrokeemiast. *Kogumikus: Hüdrobioloogilised uurimused II. Tartu* : 9—62.
- Simm H., 1969. Zur Humusforschung der Seen Estlands. *Archiv für Hydrobiologie* 66 (3), Stuttgart : 273—282.

AINI LINDPERE, HELLE SIMM

JÄRVEVEE ORGAANILISE AINE FRAKTSIONEERIMINE
SEPHADEXGEELIGA

Resümee

Erinevat tüüpi järvede (joon. 1) vee orgaaniline aine fraktsioneeriti geelfiltratsiooni teel. Veeproofid koguti talvel, kontsentreeriti temperatuuril -3°C , fraktsioneeriti Sephadexiga G-25 ja elueeriti destilleeritud veega. Optiline tihedus mõõdeti lainepikkusel 225 nm.

Kõikides proovides jaotus orgaaniline aine Sephadexi toimel kolme omavahel molekulaalu poolest erinevasse fraktsiooni. Jaotumuskõverate kuhu osutus ühte ja samasse tüüpi kuuluvate järvede vete korral sarnaseks, erinevat tüüpi järvede vete puhul aga erines omavahel (joon. 2). Düstroofsete järvede vete orgaaniliste ainete koostises on oligotroofsete ja eutroofsete järvede vetega võrreldes ülekaalus kõrgema molekulaaluga ühendid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Zooloogia ja Botaanika Instituut

Toimetusse saanud
20. X 1971

AINI LINDPERE, HELLE SIMM

USE OF SEPHADEX GEL FOR THE FRACTIONATION OF
ORGANIC MATTER IN LAKE WATER

Summary

Sephadex gel filtration was used for the fractionation of organic colour in the lake water of different types (Fig. 1).

All water samples were collected in winter, concentrated by freezing at -3°C , and fractionated on Sephadex G-25 with distilled water as an eluant. Colour absorption measurements were made at 225 μm .

In each case the organic substances were separated into three peaks, differing in molecular size. The elution profiles of organic matter (Fig. 2) for the same types of lake water were similar, and they appear to contain the same components. The elution profiles for the water of different lake types were different. The organic matter of dystrophic lakes contains larger quantities of compounds of large molecular weight than that of oligotrophic and eutrophic lakes.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Zoology and Botany

Received
Oct. 20, 1971