

УДК 556.114.7:546.21:543.632.14

ЗНАЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БПК ДЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ (НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ДАНЫХ С РАЗНЫМИ ИНТЕГРАЛЬНЫМИ ПРОБАМИ ВОДЫ ИЗ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА)

А. В. Леонов¹, М. В. Зобкова²

¹ *Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия*

² *Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН»,
Петрозаводск, Россия*

Влияние разных вариантов составления интегральных проб на кинетику биохимического потребления кислорода (БПК) исследовано в длительных экспериментах (до 84–126 сут) на пробах воды, отобранных в центральном глубоководном районе Онежского озера. В этой серии выполнено 32 эксперимента одновременно при 10 и 20 °С в разные сезоны 2012–2017 гг. Использовано пять вариантов отбора проб из разных горизонтов: поверхностного, придонного, с разных глубин толщи воды, из фотического и глубинного слоев. Всего с зимней водой проведено два, с летней – три, с осенней – четыре, а с весенней – семь экспериментов. Наиболее репрезентативны для изучения БПК в длительных опытах пробы, составленные из воды с глубины 0,5–1,0 м или разных горизонтов фотического слоя. Развитие БПК в экспериментах при каждом варианте получения интегральных проб отражено соответствующим кинетическим уравнением, параметры которого используются для характеристики особенностей окисления компонентов органического вещества, имеющегося в исследуемой воде и трансформируемого в длительном БПК-эксперименте. Проведен анализ полученных кинетических параметров БПК в зависимости от факторов, определяющих итоговое окисление компонентов органического вещества. Закономерности формирования типа развития БПК определяются условиями получения/составления интегральной пробы воды и характеризуются средними значениями содержащегося в воде органического вещества, оцениваемого аналитически или по эмпирическим уравнениям, а также температурой экспозиции проб воды в эксперименте. Обобщение полученной информации показало, что в весенней воде значения кинетических параметров БПК в целом ниже в сравнении с полученными для других сезонов. Это связано с тем, что потенциал окисления компонентов органического вещества в весенней воде выше в сравнении с другими сезонами.

К л ю ч е в ы е с л о в а: биохимическое потребление кислорода; константа скорости потребления кислорода; скорость потребления кислорода; органическое вещество; качество воды; Онежское озеро.

**A. V. Leonov, M. V. Zobkova. BOD KINETIC PARAMETER VALUES FROM
LONG-TERM EXPERIMENTS (WITH DIFFERENT INTEGRATED WATER
SAMPLES FROM THE CENTRAL PART OF LAKE ONEGO)**

The effect of different variants of compiling integrated samples for biochemical oxygen demand (BOD) kinetics was studied in long-term experiments (up to 84–126 days) with

water samples taken from the central deep-water region of Lake Onego. It was a series of 32 experiments carried out simultaneously at 10 and 20 °C in different seasons of 2012–2017. Five sampling variants were employed with different horizon combinations: near surface, near bottom, from different depths in the water column, from the photic and profundal layers. Two experiments were performed with winter water, three with summer water, four with autumn water, and seven experiments with spring water. The most representative sample for studying BOD in long-term experiments is an sample composed of water from different horizons of the photic layer (0.5–13 m). For each variant of integrated sample composition, BOD development in the experiments was modeled by a corresponding kinetic equation whose parameters represented the oxidation characteristics of components of the organic matter present in the water and transformed in the long-term BOD experiment. The resultant kinetic parameters of BOD were analyzed in relation to the factors determining the final oxidation of the organic matter components. The patterns in which the type of BOD development is formed depend on the integrated water sample collection/compilation conditions and are characterized by the average values of the organic matter contained in the water, estimated either analytically or from empirical equations, as well as by the temperature of exposure of water samples in the experiment. Synthesis of the resultant information showed that the values of BOD kinetic parameters were generally lower in spring water taken from the central part of Lake Onego as compared with other seasons, since the oxidation potential of organic matter components in spring water is higher.

Key words: biochemical oxygen demand; oxygen demand rate constant; oxygen demand rate; organic matter; water quality; Lake Onego.

Введение

В современных гидрохимических и экологических исследованиях БПК-тест используется в основном для ориентировочной оценки качества водных ресурсов по измеренным значениям биохимического потребления кислорода (БПК) за 5 суток (БПК₅). Однако многими специалистами признана неопределенность и малая информативность показателя БПК₅ для оценки современного состояния водоемов и в целом качества водных ресурсов. Между тем анализ ранее опубликованных результатов по БПК показывает, что эксперименты по кинетике процесса дают полезную информацию при изучении закономерностей окисления органических веществ (ОВ) в природных водах. Примерами служат оцененные значения кинетических параметров для разных типов БПК-кривых при обобщении данных долгосрочных экспериментов с пробами морских и океанических вод [Леонов, 1977], а также результатов исследования особенностей разложения ОВ в водах Ладожского озера (в 30-суточных экспериментах в 1976–1979 гг.) [Трегубова, Кулиш, 1982], Можайского водохранилища (в двух сериях краткосрочных, продолжительностью до 5–10 сут, опытов по БПК в 1984 г.) [Леонов, Бердавецва, 1986, 1990; Леонов и др., 1991], Рыбинского водохранилища (1987–1988 гг., продолжительность 30–47 сут) [Бикбулатов, Бикбулатова, 1993] и данных, полученных при исследовании Нарочанских озер (1979–1980 гг., продолжительность 20–25 сут) [Ostapenia et al., 2009].

Исследования 2012–2017 гг. разнообразных по состоянию и трофическому статусу водоемов Карелии ставили своей целью получение информации по долгосрочной кинетике БПК и по содержанию компонентов ОВ в этих водоемах, чтобы на основе совместных показателей характеризовать качество воды в природных водных объектах. На первом этапе этих исследований проведено около 230 экспериментов одновременно при 10 и 20 °C с водой из более 30 разных водоемов Карелии. Выявленное в этих экспериментах разнообразие типов БПК-кривых связано с присутствием в воде разных форм ОВ, а также с различным антропогенным воздействием на природные водоемы (например, сбросом жидких хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод непосредственно в водные объекты) [Леонов, Зобкова, 2019]. Второй этап исследований был связан с обработкой всей серии экспериментов (методика обработки БПК-кривых приведена в [Леонов и др., 2018]) и с получением количественной информации – значений кинетических уравнений и параметров БПК для всей серии выполненных экспериментов. По значениям этих параметров могут быть охарактеризованы условия окисления в различных по концентрациям и составу компонентов ОВ водах разнотипных водоемов Карелии. Таким образом, второй этап исследований – сравнение и анализ типов экспериментальных кривых БПК, а третий этап – детальное сравнение значений параметров БПК, получаемых при обработке БПК-кривых для разных водоемов.

В настоящее время идет третий этап исследований, суть которого в анализе значений и изменений кинетических параметров БПК во взаимосвязи с изменениями концентраций ОВ в исследованных водоемах Карелии. По сравнимым параметрам БПК для разных экспериментов определяются их характерные значения в зависимости от ряда факторов среды, которые могут влиять на кинетику процесса БПК и окисления ОВ. К таким главным факторам относятся:

– **характеристики самого водоема** – его особенности, морфометрия, трофический статус, состав компонентов, интенсивность естественных процессов образования ОВ в самом водоеме, тип донных отложений, степень антропогенного влияния, характерное качество воды;

– **сезон отбора проб воды** – определяет смену условий по возможному влиянию природных процессов регионального масштаба, подчеркивает особенности климата и разное влияние на характеристики качества воды в отдельные сезоны года;

– **условия компоновки интегральной пробы воды** для эксперимента – вода из разных горизонтов, из одного горизонта, из фотического или глубинного слоев может по-разному влиять на развитие БПК;

– **температурные условия проведения эксперимента** – должны выявить специфику развития процесса БПК и окисления имеющихся в исследуемой воде разных форм ОВ в зависимости от суммарного влияния всех действующих факторов.

В природной воде ОВ постоянно преобразуется в ходе различных внутриводоемных процессов, в результате чего биота обеспечивается необходимыми химическими веществами и энергией для жизнедеятельности. В зависимости от способности ОВ к разложению микроорганизмами оно подразделяется на легкоокисляемое (разлагается за период от нескольких часов до суток) и трудноокисляемое (разлагается значительно дольше). Первое – автохтонное ОВ, его компонентами являются углеводы, липиды, белки, образуемые в самом водоеме фитопланктоном, а второе – аллохтонное ОВ, поступающее в водоемы с водосборных территорий (представлено гумусовыми веществами) и со сточными водами. Данные по долгосрочным БПК-наблюдениям могут использоваться для классификации природных вод при установлении взаимосвязи с содержанием ОВ (или его компонентами) и в целом для характеристики качества воды.

Одна из задач первых экспериментов по БПК, начатых при исследовании водоемов

Карелии с 2012 г., состояла в получении наиболее репрезентативной интегральной пробы, которую можно рекомендовать для долгосрочного изучения БПК как одного из показателей содержания компонентов ОВ в изучаемой воде из разнотипных водоемов Карелии. Важно знать, как составить интегральную пробу воды из водоема, чтобы она была репрезентативна и служила основой долгосрочных работ по изучению развития БПК при наличии в воде компонентов ОВ. Такие исследования были проведены с водой из центральной части Онежского озера, и их результаты представлены в данной работе.

Объекты и методы исследования

Онежское озеро – второй по площади водоем Европы с водосбором в 66 300 км² и площадью зеркала 9720 км² [Швец, 1977]. В формировании его вод участвуют 6765 рек общей длиной 22741 км и 9516 озер общей площадью 13441 км². Средняя глубина озера 31 м, а наибольшая – 120 м [Онежское..., 2010], озеро относится к большим стратифицированным водоемам, его удельный водосбор составляет 5,5, а условный водообмен – 16 год⁻¹.

Онежское озеро расположено в зоне сочленения Балтийского кристаллического щита и Русской платформы, поэтому южная его часть имеет довольно плавную береговую линию и ровный рельеф дна с мощной толщей озерных отложений, а северная и центральная характеризуются очень сложным рельефом с большими перепадами глубин, обилием заливов, губ и островов [Экосистема..., 1990].

Формирование химического состава вод Онежского озера происходит в основном за счет речного стока с водосборной территории – он составляет 17,3 км³ (73 %) за многолетний период [Балаганский и др., 2015], при этом на реки Водлу, Шую, Суну и Андому приходится свыше 60 % всего речного притока [Sabylina et al., 2010]. Из озера вытекает р. Свирь, которая впадает в Ладожское озеро, являясь его основным притоком. Уровень воды в Онежском озере зарегулирован плотиной Верхне-Свирской ГЭС.

В зависимости от гидрологических, гидрохимических, гидробиологических показателей и степени антропогенного воздействия Онежское озеро можно подразделить на отдельные районы. Центральная его часть меньше других районов подвержена изменчивости: она относительно изолирована от загрязненных губ, имеет большой объем водной массы, который перемешивается дважды в год, и кроме того,



Рис. 1. Карта-схема отбора проб в центральном плесе Онежского озера в 2012–2017 гг.

Fig. 1. Sampling map in the central part of Lake Onego in 2012–2017

сохраняет олиготрофный характер за счет дефицита Р, сдерживающего развитие фитопланктона [Сабылина, Рыжаков, 2007]. Акватория Центрального Онега отличается низкими температурами воды (средняя 7–8 °С), глубоководностью (средняя глубина 35,1 м) и высокой прозрачностью. Среднее многолетнее содержание ОВ в этом районе озера составляет 6,2 мг С/л [Сабылина, 2015].

Бассейн Онежского озера характеризуется неравномерным распределением источников

загрязнения, основные из которых расположены в северной его части. Крупными источниками загрязнения служат большие промцентры (города Петрозаводск, Кондопога и Медвежьегорск).

В текущем исследовании использованы данные по 32 долгосрочным кинетическим БПК-экспериментам с водой из центрального плеса Онежского озера (станции С1 и С3) за различные сезоны в период 2012–2017 гг. (рис. 1).

Изучение БПК в водных объектах, как правило, проводится с использованием так назы-

Таблица 1. Схема отбора проб воды в сериях опытов из центрального плеса Онежского озера в различные гидрологические сезоны 2012–2017 гг.

Table 1. Plan of the water sampling in a series of experiments from the central part of Lake Onego in different hydrological seasons of 2012–2017

Серия опытов Series of experiments	Станция (глубина, м) Station (depth, m)	Сезон, год Season, year	Тип пробы (горизонт, м) Sample type (horizon, m)
1	С1 (57,0)	весна, 2012 spring, 2012	поверхностный (1,0) surface
			придонный (56,0) bottom
2	С1 (62,0)	зима, 2013 winter, 2013	интегральная (1,0 + 30,0 + 60,0) integral
	С1 (62,0)	весна, 2013 spring, 2013	поверхностный (1,0) surface
	С1 (62,0)	лето, 2013 summer, 2013	интегральная (1,0 + 33,0 + 63,0) integral
	С1 (62,0)	осень, 2013 autumn, 2013	интегральная (1,0 + 24,0 + 57,0) integral
3	С1 (64,0)	весна, 2014 spring, 2014	интегральная – фотический слой (0,5 + 1,7 + 3,4 + 5,1 + 6,8 + 9,5 + 10,2 + 12,0) integral – photic layer
			интегральная – глубинные слои (12,0 + 20,0 + 28,0 + 36,0 + 44,0 + 52,0 + 60,0) integral – deep layer
4	С1 (62,0)	лето, 2014 summer, 2014	интегральная – фотический слой (0,5 + 5,0 + 10,0 + 15,0) integral – photic layer
			интегральная – глубинные слои (15,0 + 30,0 + 45,0 + 65,0) integral – deep layer
	С1 (57,0)	осень, 2014 autumn, 2014	интегральная – фотический слой (0,5 + 3,5 + 7,0 + 10,0 + 13,5) integral – photic layer
			интегральная – глубинные слои (13,5 + 25,0 + 42,0 + 55,0) integral – deep layer
5	С3 (46,5)	весна, 2016 spring, 2016	интегральная (1,0 + 23,0 + 46,0) integral
	С1 (58,0)	осень, 2016 autumn, 2016	поверхностный (1,0) surface
	С3 (47,0)	зима, 2017 winter, 2017	поверхностный (1,0) surface
	С3 (45,5)	весна, 2017 spring, 2017	поверхностный (1,0) surface

ваемых интегральных проб воды. Такая проба составляется при отборе воды из разных горизонтов с целью, с одной стороны, уменьшить затраты времени и средств на такие исследования, а с другой, охватить больший объем водных масс изучаемого водного объекта и получить наиболее эффективный результат. В табл. 1 приводится информация о том, как в данном исследовании составлялись при отборе из водоема итоговые порции воды для экспериментов по БПК.

Для выяснения общих закономерностей потребления O_2 и соответствия кинетики БПК содержанию $ОВ$ в природных водах проведены опыты продолжительностью до 84–126 сут. По-

сле доставки проб в лабораторию проводилась их аэрация в термостатах при соответствующих температурах для достижения равновесного содержания O_2 . Аэрация воды способствовала тому, что в кислородных склянках за время их экспозиции не образовывались пузырьки газа. Затем пробы разливались по склянкам и термостатировались в темноте при 10 и 20 °С. Для экспериментов использовались склянки из толстого стекла с притертой пробкой, объемом ~ 100 мл.

При отборе проб воды ставилась кислородная склянка для определения БПК за время транспортировки пробы в лабораторию. В дальнейшем эта величина добавлялась к зна-

чению полного БПК (БПК_{полн}). В опытных склянках O₂ фиксировался в начальный момент и далее на 3, 7, 14, 21, 35, 49, 70, 91 и 126-е сутки. Определение O₂ осуществлялось по Винклеру [РД 52.24.420–2006].

Для характеристики ОВ в пробах воды проводилось определение химического потребления кислорода (ХПК) [РД 52.24.421–2012]: в исходной воде перед началом эксперимента (ХПК₀), на 49-е сут (ХПК₄₉) и по его окончании (ХПК₁₂₆). В исходных пробах воды также было определено содержание органического углерода (C_{орг}) согласно методике [Зобков, Зобкова, 2015]. Для оценки значений ряда параметров ОВ использованы следующие эмпирические уравнения связей между основными его показателями: содержание лабильного С (C_{лаб} = 0,3 · [O₂]^l); содержание стабильного С (C_{стаб} = C_{орг} – C_{лаб}); содержание C_{орг} в зависимости от общего содержания ОВ (ОВ_Σ) или его доли в стойкой фракции (ОВ_{стаб}) (C_{орг}, мг С = 2,15 · ОВ мг) [Бульон, 1983]. В этих зависимостях использованы такие же обозначения параметров, как и в данной работе.

В долгосрочных экспериментах по БПК в зависимости от состава и свойств компонентов ОВ, содержащихся в исходных пробах воды, и от условий проведения теста обнаруживается, как правило, мультистадийное развитие БПК, описываемое уравнениями следующих типов [Леонов, 1977]:

экспоненциальный (E):

$$\text{БПК} = [\text{O}_2]^l (1 - e^{-kt});$$

автокаталитический (A):

$$\text{БПК} = [B_{01} (e^{w_1 t} - 1)] / (1 + \eta_{01} (e^{w_1 t} - 1));$$

экспоненциально-автокаталитический (EA):

$$\text{БПК} = [\text{O}_2]^l (1 - e^{-kt}) + [B_{02} (e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t});$$

полиавтокаталитический (AA):

$$\text{БПК} = [B_{01} (e^{w_1 t} - 1)] / (1 + \eta_{01} e^{w_1 t}) + [B_{02} (e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t});$$

экспоненциально-линейный (EL):

$$\text{БПК} = [\text{O}_2]^l (1 - e^{-kt}) + \omega_s t;$$

автокаталитически-линейный (AL):

$$\text{БПК} = [B_{01} (e^{w_1 t} - 1)] / (1 + \eta_{01} (e^{w_1 t} - 1)) + \omega_s t;$$

экспоненциально-автокаталитически-линейный (EAL):

$$\text{БПК} = [\text{O}_2]^l (1 - e^{-kt}) + [B_{02} (e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t}) + \omega_s t;$$

полиавтокаталитически-линейный (AAL):

$$\text{БПК} = [B_{01} (e^{w_1 t} - 1)] / (1 + \eta_{01} e^{w_1 t}) + [B_{02} (e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t}) + \omega_s t.$$

В этих уравнениях t – время, сутки; k – константа скорости БПК I-го порядка, сут⁻¹; k_k, w₁, w₂ – константы скорости БПК II-го порядка, (л·мг⁻¹·сут⁻¹); v₁, ω_s – соответственно скорости БПК на I-й стадии и на линейном участке БПК, мг O₂/(л·сут); [O₂]^l, [O₂]^{ll} – предельные значения БПК соответственно на I-й и II-й стадиях, мг O₂/л; B₀₁, B₀₂, h₀₁, h₀₂ – параметры, определяемые при обработке БПК-кривых ([B_{0i}] = k / k_k; [h_{0i}] = [B_{0i}] / [O₂]^l). Значения указанных кинетических параметров процесса БПК оцениваются при обработке экспериментальных БПК-кривых, и они служат количественными показателями для характеристики свойств исследуемых вод по отношению к окислению компонентов ОВ, имеющих в исследуемых водах.

Общий анализ всей информации должен упорядочить весь спектр полученных данных о развитии БПК в конкретных условиях эксперимента и подойти к систематизации полученной информации для характеристики особенностей процесса в конкретных водных объектах и в целом в масштабах Карельского региона. Сравнение значений кинетических показателей БПК позволяет подойти к такой систематизации информации на завершающем этапе ее анализа. Развитие БПК может быть охарактеризовано на каждой стадии набором показателей. По этому набору показателей для каждого водоема могут быть оценены средние их значения, и по ним исследуемые водоемы могут быть подразделены на разные группы в зависимости от ряда факторов/причин, которые формируют тот или иной режим развития процессов окисления ОВ в воде изучаемого водоема. Это особенно важно для анализа данных длительных БПК-опытов.

Результаты и обсуждение

Информативность кинетических данных по БПК не вызывает сомнения [Лозовик, 2012]. Значения кинетических параметров БПК можно использовать для характеристики свойств компонентов ОВ, содержащихся в исследуемой воде: констант скорости (k, w₁, w₂) – для характеристики общих условий окисления форм ОВ на рассматриваемой стадии процесса; значений предельного БПК ([O₂]^l, [O₂]^{ll}, ω_s·t) – для сравнения потребления O₂ на окисление компонентов ОВ на рассматриваемой стадии или суммарно ([O₂]^l + [O₂]^{ll} + ω_s · t) за весь период эксперимента; скоростей БПК на I-й и линей-

ной стадиях (v_1 и ω_s) – при общей оценке интенсивности потребления O_2 на разных этапах окисления форм ОВ в зависимости от исходного их состояния (лабильности и трансформированности при отборе пробы воды и во время эксперимента).

Вся группа исходных данных по БПК, полученных в экспериментах с водой из центрального плеса Онежского озера, при анализе результатов обработки экспериментальных БПК-кривых условно подразделена на пять серий (табл. 1), которые рассматриваются ниже.

На рис. 2–6 приведены БПК-кривые, построенные по кинетическим уравнениям в сравнении с экспериментальными данными при 10 и 20 °С. В табл. 2 приведены значения кинетических параметров БПК по всем анализируемым в статье экспериментам с водой из центральной части Онежского озера, выполненным при 10 и 20 °С. Судя по сравниваемым расчетным и экспериментальным значениям, БПК-уравнения достаточно подробно воспроизводят результаты за весь период экспериментов.

Серия 1: данные экспериментов с водой из поверхностного и придонного горизонтов (ст. С1, 2012 г., весна)

Развитие БПК в пробах воды из поверхностного (0,5 м) и придонного (56 м) горизонтов (табл. 1) показано на рис. 2. При 10 и 20 °С кинетика БПК в воде из горизонтов 0,5 и 56 м воспроизводится соответственно уравнениями AL- и EL-типа. Это основное отличие, выявленное в особенностях развития БПК в этих водах. Здесь, как и во многих других опытах, значения констант БПК при 20 °С выше значений, полученных при 10 °С.

При разных температурах в экспериментах выявлены небольшие отличия в значениях на I-й стадии ряда кинетических параметров БПК: при 20 и 10 °С в воде из поверхностного горизонта оцененные по уравнению А-типа значения w_1 составляют соответственно 0,418 и 0,390 (средняя 0,404) л·мг⁻¹·сут⁻¹, а из придонного вычисленные по уравнению Е-типа значения k равны 0,102 и 0,118 (0,110) сут⁻¹ (табл. 2). При 20 °С значения $[O_2]'$ в этих водах составляют 0,40 и 0,37 (среднее 0,385) мг O_2 /л, v_1 – 0,0140 и 0,0377 (0,0259), ω_s – 0,0108 и 0,0083 (0,0094) мг O_2 /(л·сут). При 10 °С близкими оказались значения $[O_2]'$ – 0,220 и 0,200 (0,210) мг O_2 /л. Таким образом, при 20 °С на I-й стадии большие скорости БПК (по Е-типу) отмечены в воде из придонного горизонта ($v_1 = 0,0377$ мг O_2 /(л·сут)), а в воде из по-

верхностного (по А-типу) эта скорость ниже ($v_1 = 0,0140$ мг O_2 /(л·сут)). Иная ситуация для L-стадии: скорость БПК в воде из поверхностного горизонта выше при 20 °С ($\omega_s = 0,0108$ мг O_2 /(л·сут)), а в воде из придонного она при 10 и 20 °С мало отличается (составляет соответственно 0,00207 и 0,00175 мг O_2 /(л·сут)) (табл. 2).

Указанные отличия в типах БПК-кривых и в значениях скоростных параметров БПК служат основанием для предположения о наличии в этот сезон в исследованной воде из поверхностного и придонного горизонтов данной акватории разных по свойствам компонентов ОВ, которые подвержены окислению на различных стадиях процесса.

Серия 2: данные экспериментов с интегральными пробами воды (ст. С1, 2013 г., зима, весна, лето, осень)

Исследования по кинетике БПК в 2013 г. выполнялись с пробами воды, отобранными в разные сезоны. Зимой, летом и осенью интегральные пробы воды взяты из горизонтов трех слоев – поверхностного (1 м), промежуточного (24–33 м) и придонного (57–63 м), а весной – только из поверхностного горизонта (1 м) (табл. 1). Развитие БПК в зимней воде воспроизведено при 10 и 20 °С уравнениями EA- и AA-типа, в весенней воде – EAL- и EA-типа, в летней воде – AL- и EL-типа и в осенней воде – EAL- и EL-типа соответственно.

Сравнение развития БПК при 10 и 20 °С в пробах в разные сезоны показывает существенные отличия по формам БПК-кривых в экспериментах с зимней и весенней водой и сходные по формам БПК-кривые – в летней и осенней воде (рис. 3). Весной в пробе, представленной только водой из поверхностного горизонта (1 м), I-я стадия БПК при 10 и 20 °С развивается без каких-либо значимых отличий, а летом и осенью такие отличия более выражены.

Можно отметить следующие особенности развития БПК в серии экспериментов, выполненных в 2013 г., которые связаны со значительными отличиями в типах БПК-кривых. Так, в зимней и весенней воде при 10 и 20 °С отмечены очень близкие (по Е-типу) значения $[O_2]'$ на I-й стадии (в диапазоне 0,83–0,94 мг O_2 /л). В весенней воде близки для I-й стадии (по Е-типу) значения $[O_2]'$ (0,89 и 0,83 мг O_2 /л) и для II-й стадии (по А-типу) $[O_2]''$ (0,83 и 1,04 мг O_2 /л) при разных температурах. В летней и осенней воде эти значения были схожи отдельно при 10 °С (0,410 и 0,373 мг O_2 /л) и при 20 °С (0,667 и 0,650 мг O_2 /л). Близкие

Таблица 2. Значения кинетических параметров при 10 и 20 °С для разных БПК-кривых

Table 2. Kinetic parameter values at 10 and 20 °C for different BOD-curves

Год, сезон, глубина отбора пробы, рисунок Year, season, depth sampling, figure	20 °C	10 °C
2012 (B) 0,5 м Рис. 2, а 2012 (Sp) 0.5 m Fig. 2, а	AL: $[O_2]'$ = 0,40; w_1 = 0,418; B_{01} = 0,0836; v_1 = 0,014; ω_s = 0,0108 БПК ₈₄ : расч. – 1,31, эксп. – 1,31 BOD ₈₄ : calc. – 1.31, exp. – 1.31	AL: $[O_2]'$ = 0,22; w_1 = 0,390; B_{01} = 0,00438; v_1 = 3,76·10 ⁻⁴ ; ω_s = 0,0207 БПК ₈₄ : расч. – 0,36, эксп. – 0,35 BOD ₈₄ : calc. – 0.36, exp. – 0.35
2012 (B) 56 м Рис. 2, б 2012 (Sp) 56 m Fig. 2, б	EL: k = 0,102; $[O_2]'$ = 0,37; v_1 = 0,0377; ω_s = 0,00833 БПК ₈₄ : расч. – 1,07, эксп. – 1,05 BOD ₈₄ : calc. – 1.07, exp. – 1.05	EL: k = 0,118; $[O_2]'$ = 0,200; v_1 = 0,0236; ω_s = 0,00175 БПК ₈₄ : расч. – 0,35, эксп. – 0,27 (0,35) BOD ₈₄ : calc. – 0.35, exp. – 0.27 (0.35)
2013 (З) 1–60 м Рис. 3, а 2013 (W) 1–60 m Fig. 3, а	EA: k = 0,138; $[O_2]'$ = 0,94; v_1 = 0,130; w_2 = 0,147; B_{02} = 0,00196; $[O_2]''$ = 1,28 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,22, эксп. – 2,33 (2,22) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.22, exp. – 2.33 (2.22)	AA: $[O_2]'$ = 0,90; w_1 = 0,315; B_{01} = 0,0451; v_1 = 0,0128; w_2 = 0,226; B_{02} = 2,33·10 ⁻⁷ ; $[O_2]''$ = 1,387 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,29, эксп. – 2,33 (2,29) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.29, exp. – 2.33 (2.29)
2013 (B) 1 м Рис. 3, б 2013 (Sp) 1 m Fig. 3, б	EAL: k = 0,130; $[O_2]'$ = 0,89; v_1 = 0,116; w_2 = 0,0547; B_{02} = 0,00604; $[O_2]''$ = 0,83; ω_s = 0,0106 БПК ₉₁ : расч. – 2,66, эксп. – 2,77 (2,70) BOD ₉₁ : calc. – 2.66, exp. – 2.77 (2.70)	EA: k = 0,0931; $[O_2]'$ = 0,83; v_1 = 0,0773; w_2 = 0,120; B_{02} = 1,875·10 ⁻⁶ ; $[O_2]''$ = 1,04 БПК ₁₂₆ : расч. – 1,87, эксп. – 1,87 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.87, exp. – 1.87
2013 (Л) 1–63 м Рис. 3, в 2013 (Sm) 1–63 m Fig. 3, в	AL: $[O_2]'$ = 0,667; w_1 = 0,352; B_{01} = 0,0608; v_1 = 0,0143; ω_s = 0,0115 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,12, эксп. – 2,08 (2,12) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.12, exp. – 2.08 (2.12)	EL: k = 0,125; $[O_2]'$ = 0,41; v_1 = 0,0512; ω_s = 0,0059 БПК ₁₂₆ : расч. – 1,15, эксп. – 1,11 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.15, exp. – 1.11
2013 (O) 1–57 м Рис. 3, г 2013 (A) 1–57 m Fig. 3, г	EAL: k = 0,129; $[O_2]'$ = 0,65; v_1 = 0,0839; w_2 = 0,367; B_{02} = 4,73·10 ⁻⁶ ; $[O_2]''$ = 0,094; ω_s = 0,00935 БПК ₁₂₆ : расч. – 1,92, эксп. – 1,93 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.92, exp. – 1.93	EL: k = 0,203; $[O_2]'$ = 0,373; v_1 = 0,0757; ω_s = 0,00457 БПК ₁₂₆ : расч. – 0,95, эксп. – 0,96 BOD ₁₂₆ : calc. – 0.95, exp. – 0.96
2014 (B) 0,5–12 м Рис. 4, а 2014 (Sp) 0.5–12 m Fig. 4, а	AL: $[O_2]'$ = 1,03; w_1 = 0,191; B_{01} = 0,314; v_1 = 0,0618; ω_s = 0,00881 БПК ₉₁ : расч. – 1,83, эксп. – 1,83 BOD ₉₁ : calc. – 1.83, exp. – 1.83	AL: $[O_2]'$ = 0,91; w_1 = 0,249; B_{01} = 0,0627; v_1 = 0,0142; ω_s = 0,00595 БПК ₉₁ : расч. – 1,45, эксп. – 1,54 (1,45) BOD ₉₁ : calc. – 1.45, exp. – 1.54 (1.45)
2014 (B) 12–60 м Рис. 4, б 2014 (Sp) 12–60 m Fig. 4, б	AL: $[O_2]'$ = 0,78; w_1 = 0,315; B_{01} = 0,0434; v_1 = 0,0107; ω_s = 0,0111 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,18, эксп. – 2,46 (2,18) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.18, exp. – 2.46 (2.18)	AL: $[O_2]'$ = 0,78; w_1 = 0,132; B_{01} = 0,0803; v_1 = 0,00827; ω_s = 0,00845 БПК ₁₂₆ : расч. – 1,85, эксп. – 1,84 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.85, exp. – 1.84
2014 (Л) 0,5–15 м Рис. 5, а 2014 (Sm) 0.5–15 m Fig. 5, а	AAL: $[O_2]'$ = 0,853; w_1 = 0,701; B_{01} = 0,116; v_1 = 0,0694; w_2 = 0,0971; B_{02} = 0,175; $[O_2]''$ = 1,106; ω_s = 0,00943 БПК ₁₂₆ : расч. – 3,15, эксп. – 3,15 BOD ₁₂₆ : calc. – 3.15, exp. – 3.15	EL: k = 0,120; $[O_2]'$ = 0,686; v_1 = 0,0823; ω_s = 0,0135 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,39, эксп. – 2,30 BOD ₁₂₆ : calc. – 2.39, exp. – 2.30
2014 (Л) 15–65 м Рис. 5, б 2014 (Sm) 15–65 m Fig. 5, б	EL: k = 0,120; $[O_2]'$ = 0,67; v_1 = 0,0804; ω_s = 0,0127 БПК ₁₂₆ : расч. – 2,27, эксп. – 2,22 BOD ₁₂₆ : calc. – 2.27, exp. – 2.22	AAL: $[O_2]'$ = 0,44; w_1 = 0,427; B_{01} = 0,00823; v_1 = 0,00155; w_2 = 0,422; B_{02} = 8,55·10 ⁻⁷ ; $[O_2]''$ = 0,208; ω_s = 0,0102 БПК ₉₁ : расч. – 1,94, эксп. – 1,59 (1,91) BOD ₉₁ : calc. – 1.94, exp. – 1.59 (1.91)

Окончание табл. 2

Table 2 (continued)

Год, сезон, глубина отбора пробы, рисунок Year, season, depth sampling, figure	20 °C	10 °C
2014 (O) 0,5–13,5 м Рис. 5, в 2014 (A) 0.5–13.5 m Fig. 5, в	EL: $k = 0,150$; $[O_2]' = 0,53$; $v_1 = 0,0795$; $\omega_s = 0,00956$ БПК ₁₂₆ : расч. – 1,74, эксп. – 1,73 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.74, exp. – 1.73	EL: $k = 0,180$; $[O_2]' = 0,15$; $v_1 = 0,0270$; $\omega_s = 0,00629$ БПК ₁₂₆ : расч. – 0,94, эксп. – 0,94 BOD ₁₂₆ : calc. – 0.94, exp. – 0.94
2014 (O) 13,5–55 м Рис. 5, г 2014 (A) 0.5–13.5 m Fig. 5, в	EL: $k = 0,0634$; $[O_2]' = 1,08$; $v_1 = 0,0685$; $\omega_s = 0,00675$ БПК ₁₂₆ : расч. – 1,93, эксп. – 1,93 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.93, exp. – 1.93	EL: $k = 0,140$; $[O_2]' = 0,17$; $v_1 = 0,0238$; $\omega_s = 0,00571$ БПК ₁₂₆ : расч. – 0,89, эксп. – 0,89 BOD ₁₂₆ : calc. – 0.89, exp. – 0.89
2016 (B) 1–46 м Рис. 6, а 2016 (Sp) 1–46 m Fig. 6, а	AL: $[O_2]' = 0,31$; $w1 = 1,405$; $B_{01} = 0,071$; $v_1 = 0,0309$; $\omega_s = 0,0143$ БПК ₁₂₆ : расч. – 2,11, эксп. – 1,94 (2,11) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.11, exp. – 1.94 (2.11)	AL: $[O_2]' = 0,70$; $w1 = 0,341$; $B_{01} = 0,0403$; $v_1 = 0,00962$; $\omega_s = 0,00751$ БПК ₁₂₆ : расч. – 1,65, эксп. – 1,67 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.65, exp. – 1.67
2016 (O) 1 м Рис. 6, б 2016 (A) 1 м Fig. 6, б	AAL: $[O_2]' = 1,20$; $w1 = 0,330$; $B_{01} = 0,773$; $v_1 = 0,306$; $w2 = 0,537$; $B_{02} = 4,12 \cdot 10^{-6}$; $[O_2]'' = 0,31$; $\omega_s = 0,0106$ БПК ₁₂₆ : расч. – 2,85, эксп. – 2,82 (2,85) BOD ₁₂₆ : calc. – 2.85, exp. – 2.82 (2.85)	AL: $[O_2]' = 0,26$; $w1 = 0,403$; $B_{01} = 0,129$; $v_1 = 0,0135$; $\omega_s = 0,00829$ БПК ₁₂₆ : расч. – 1,30, эксп. – 1,30 BOD ₁₂₆ : calc. – 1.30, exp. – 1.30
2017 (З) 1 м Рис. 6, в 2017 (W) 1 м Fig. 6, в	EL: $k = 0,254$; $[O_2]' = 0,65$; $v_1 = 0,165$; $\omega_s = 0,0161$ БПК ₄₉ : расч. – 1,44, эксп. 1,44 BOD ₄₉ : calc. – 1.44, exp. – 1.44	AL: $[O_2]' = 0,31$; $w1 = 0,400$; $B_{01} = 0,00301$; $v_1 = 3,73 \cdot 10^{-4}$; $\omega_s = 0,0167$ БПК ₄₉ : расч. – 1,13, эксп. – 1,13 BOD ₄₉ : calc. – 1.13, exp. – 1.13
2017 (B) 1 м Рис. 6, г 2017 (Sp) 1 м Fig. 6, г	AL: $[O_2]' = 0,245$; $w1 = 0,371$; $B_{01} = 0,0309$; $v_1 = 0,00281$; $\omega_s = 0,0126$ БПК ₁₂₆ : расч. – 1,83, эксп. – 1,86 (1,83) BOD ₁₂₆ : calc. – 1.83, exp. – 1.86 (1.83)	AL: $[O_2]' = 0,58$; $w1 = 0,259$; $B_{01} = 0,0481$; $v_1 = 0,00722$; $\omega_s = 0,0047$ БПК ₉₁ : расч. – 1,01, эксп. – 1,01 BOD ₉₁ : calc. – 1.01, exp. – 1.01

Примечание. Цифра в круглых скобках – уточненное конечное экспериментальное значение БПК, учитываемое при обработке эксперимента. (З), (B), (Л), (O) – соответственно зима, весна, лето, осень.

Note. Number in parentheses is adjusted final experimental value of the BOD taken into account when processing the experiment. (W), (Sp), (Sm), (A) – respectively winter, spring, summer, autumn.

значения констант скорости БПК, k (в среднем $0,132 \text{ сут}^{-1}$) получены при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ зимой, весной и осенью, а при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ – в периоды открытой воды (в среднем $0,140 \text{ сут}^{-1}$), что также справедливо и для значений скорости БПК (средняя для зимней и весенней воды скорость v_1 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ составила $0,123 \text{ мгO}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$, а для весенней, летней и осенней воды при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,0681 \text{ мгO}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$). Близкие скорости на I-й стадии БПК при 10 и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ отмечены только в осенней воде (соответственно $0,0839$ и $0,0757$, в среднем $0,0798 \text{ мгO}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$).

Развитие II-й стадии БПК по А-типу фиксируется при 10 и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в зимней и весенней воде, а в осенней – только при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом значения $[O_2]''$ при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ зимой и весной были выше,

чем при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2). Осенью в воде при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ значение $[O_2]''$ составляло $0,094 \text{ мгO}_2/\text{л}$, и оно более чем на порядок ниже среднего значения $[O_2]''$ для зимней и весенней воды при той же температуре ($1,06 \text{ мгO}_2/\text{л}$).

Следует отметить, что при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ оцененные значения скорости БПК, ω_s , на линейной стадии примерно близки в весенней, летней и осенней воде – они составляют соответственно $0,0106$, $0,0115$ и $0,00935$ (среднее $0,0105$) $\text{мгO}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$. В экспериментах летом и осенью при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ скорости БПК на L-стадии были одного порядка ($0,0059$ и $0,00457$, в среднем $0,00523 \text{ мгO}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$) (табл. 2). Зимой при 10 и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и весной при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ при наличии в воде растворенного O_2 не происходило его потребления на линей-

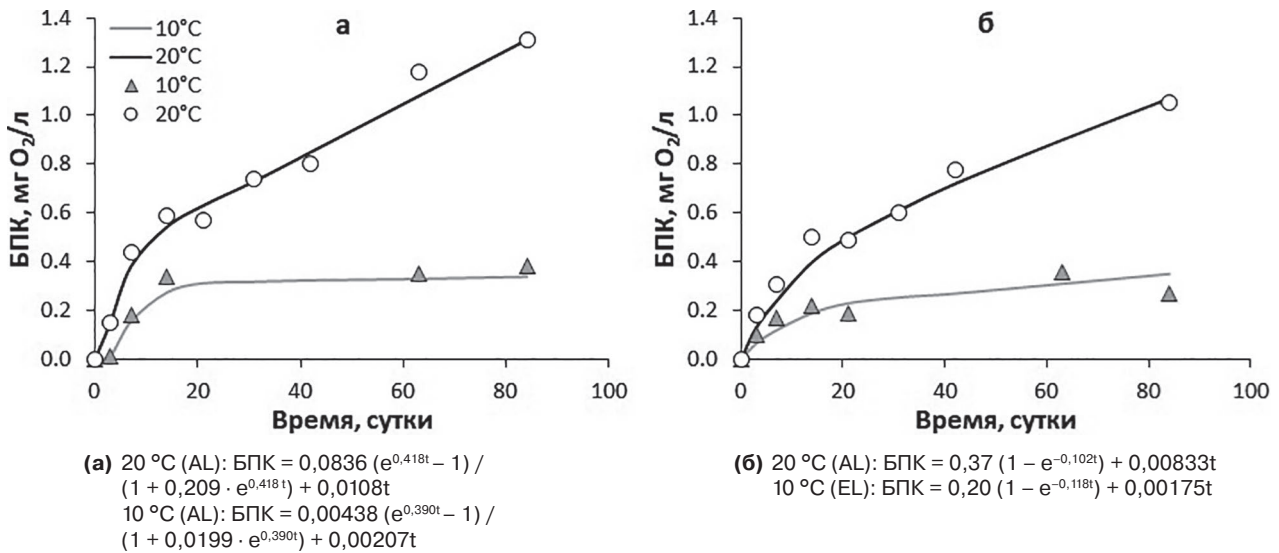


Рис. 2. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20 °С (вода со ст. С1, 2012 г.): (а) – поверхностный и (б) – придонный горизонты.

Здесь и далее под рисунками – уравнения для разных БПК-кривых; обозначение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК – см. фрагм. а

Fig. 2. Comparison of BOD calculation curves and experimental data at 10 and 20 °C (water from C1, 2012): (a) – surface and (б) – bottom horizon.

Here in after below the figures – different BOD-curve equations; designation of BOD calculation curves and experimental data is the same as in fragment a

ной стадии после 49–70 сут. Можно предположить, что в зимней воде (смесь проб воды с 1, 24–33 и 57–63 м) содержатся компоненты ОВ, которые в условиях долгосрочного опыта не окисляются при 10 и 20 °С, а в весенней воде (с горизонта 1 м) – при 10 °С. Однако при 20 °С окисление весной в долгосрочных опытах имеет место, подобные случаи требуют дополнительных исследований.

Серия 3: данные экспериментов с интегральными пробами воды из фотического и глубинного слоев (ст. С1, 2014 г., весна)

Все эксперименты этой серии с интегральными пробами воды из фотического (0,5–12 м) и глубинного (12,0–60,0 м) слоев Онежского озера воспроизводятся уравнениями АL-типа (табл. 1, рис. 4).

В экспериментах при 20 °С с пробами весенней воды из фотического и глубинного слоев динамика БПК описывается (по А-типу) следующими значениями параметров: w_1 – 0,191 и 0,315 (среднее 0,253) л·мг⁻¹·сут⁻¹; B_{01} – 0,314 и 0,0434 мг/л; $[O_2]'$ – 1,03 и 0,78 (0,905) мг O₂/л; v_1 – 0,0618 и 0,0107; ω_s – 0,00881 и 0,0111 (0,010) мг O₂/(л·сут), а при 10 °С значения параметров составляют соответственно: w_1 – 0,249 и 0,132 (0,190) л·мг⁻¹·сут⁻¹; B_{01} – 0,0627 и 0,0803

(0,0715) мг/л; $[O_2]'$ – 0,91 и 0,78 (0,845) мг O₂/л; v_1 – 0,0142 и 0,00827 (0,0112); ω_s – 0,00595 и 0,00845 (0,0072) мг O₂/(л·сут) (табл. 2).

Таким образом, анализ полученных данных позволил установить, что значения кинетических параметров на I-й стадии при 10 и 20 °С в воде из фотического слоя выше, чем из глубинного (скорость БПК на I-й стадии v_1 при 20 °С превышала скорость при 10 °С в 4,3 раза, а в воде из глубинного слоя это превышение ниже ~ в 1,3 раза). Обратная зависимость установлена для значений скоростей БПК на линейной стадии (ω_s) – в воде из глубинного слоя значения ω_s при 10 и 20 °С были соответственно в 1,3 и 1,4 раза выше значений скорости в фотическом слое. Такое перераспределение скоростей БПК между стадиями (I-й и линейной) при разных температурах может быть результатом неполного вовлечения ОВ, имеющегося в исследуемой глубинной воде, в процесс окисления на I-й стадии при 10 °С и его более активного окисления на линейной стадии БПК.

Серия 4: данные экспериментов с интегральными пробами воды из фотического и глубинного слоев (ст. С1, 2014 г., лето, осень)

В этой серии проанализированы данные экспериментов с интегральными пробами воды

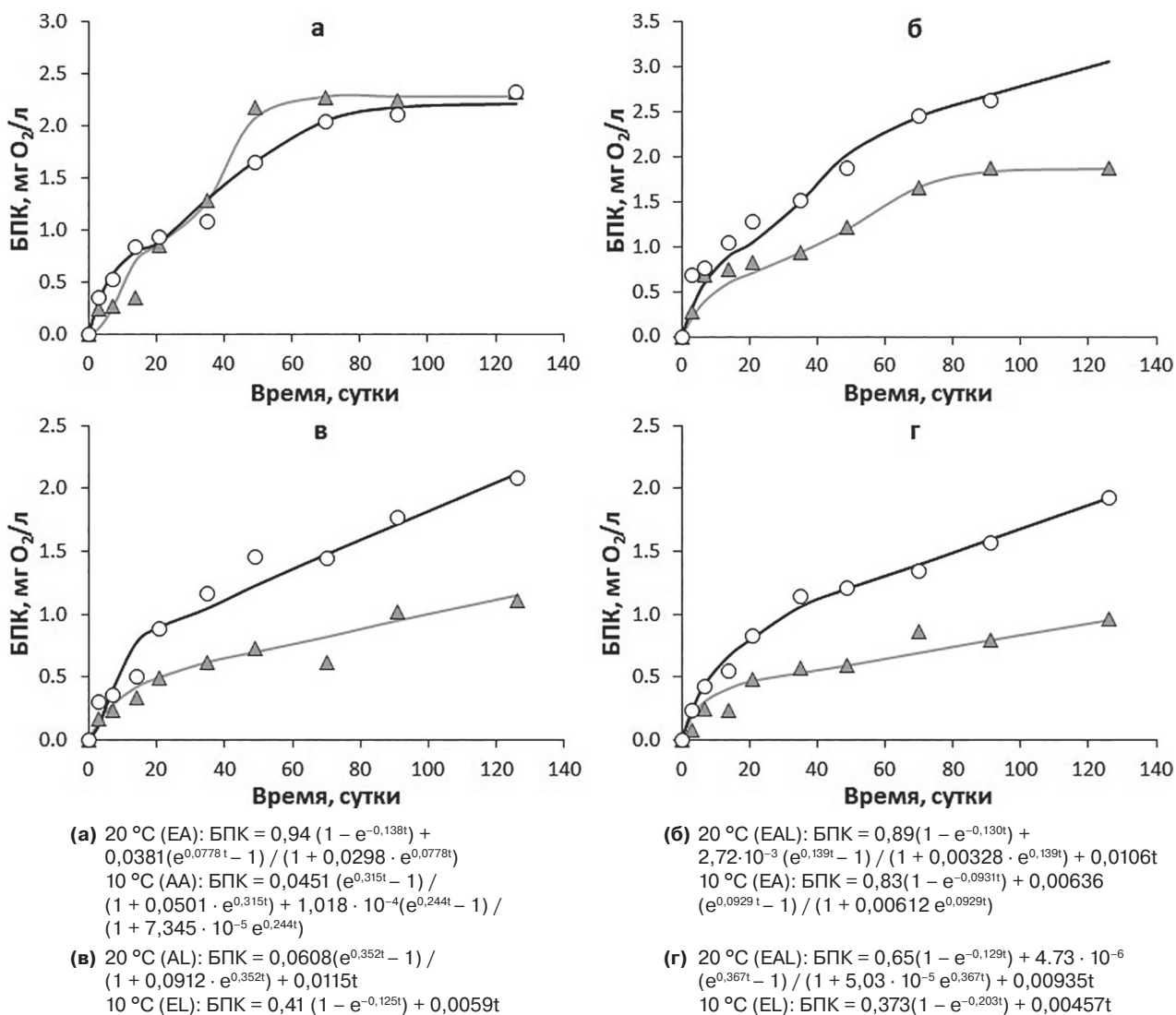


Рис. 3. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20 °С (вода со ст. С1, 2013 г.): (а) – зима; (б) – весна, (в) – лето; (г) – осень.

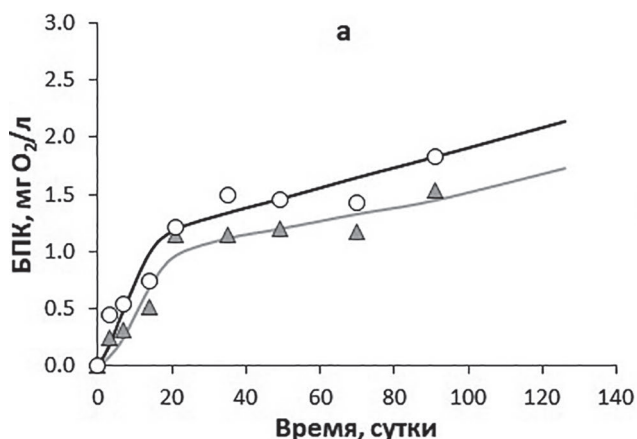
Fig. 3. Comparison of BOD calculation curves and experimental data at 10 and 20 °С (water from C1, 2013): (a) – winter; (б) – spring; (в) – summer; (г) – autumn.

из фотического и глубинного слоев, отобранными летом (0,5–15,0 и 15,0–65,0 м) (рис. 5, а, б) и осенью (0,5–13,5 и 13,5–55,0 м) (рис. 5, в, г) (табл. 1 и 2). В эксперименте при 20 °С с летней водой из фотического и глубинного слоев кинетика БПК на I-й стадии описывается соответственно уравнениями А- и Е-типа, а при 10 °С отмечена обратная картина: развитие БПК по Е-типу характерно для воды из фотического слоя, по А-типу – из глубинного слоя.

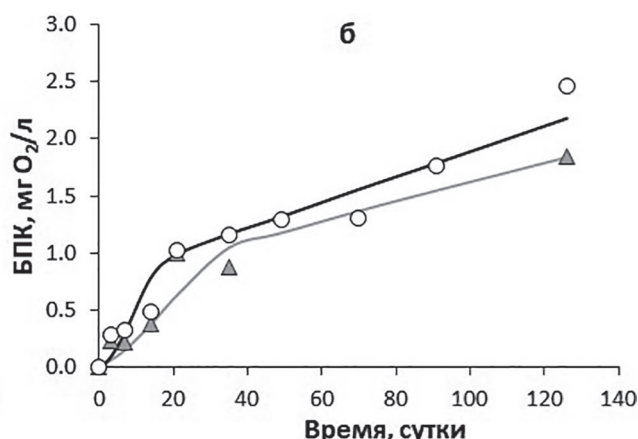
Анализ кинетических параметров в воде из фотического и глубинного слоев при 20 °С (табл. 2) показал, что при отличиях типов кривых БПК близкими для них оказываются значения параметров $[O_2]'$ (соответственно 0,853 и 0,670, среднее 0,762 мг O_2 /л) и скоростей

процесса на I-й стадии, v_1 (0,0694 и 0,0804, среднее 0,0749 мг O_2 /(л·сут)). Также близки скорости потребления O_2 на линейной стадии, ω_s (соответственно равные 0,00943 и 0,0127, среднее – 0,0111 мг O_2 /(л·сут)).

Значения кинетических параметров БПК показывают, что при 10 °С в воде из фотического слоя развитие БПК на I-й стадии происходит активнее (выше значения параметров $[O_2]'$ и v_1), чем в воде из глубинного слоя. Это может означать, что в процессе окисления на I-й стадии в воде из разных слоев участвуют разные формы ОВ и что в воде из фотического слоя лабильность окисляющихся компонентов ОВ выше, чем компонентов ОВ в воде из глубинных слоев. Следует отметить, что отличия скоро-



(а) 20 °С (AL): $BPK = 0,314 (e^{0,191t} - 1) / (1 + 0,305 \cdot e^{0,191t}) + 0,00881 t$
 10 °С (AL): $BPK = 0,0627 (e^{0,249t} - 1) / (1 + 0,0689 \cdot e^{0,249t}) + 0,00595 t$



(б) 20 °С (AL): $BPK = 0,0434 (e^{0,315t} - 1) / (1 + 0,0557 \cdot e^{0,315t}) + 0,0111 t$
 10 °С (AL): $BPK = 0,0803 (e^{0,132t} - 1) / (1 + 0,103 \cdot e^{0,132t}) + 0,00845 t$

Рис. 4. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по BPK при 10 и 20 °С (вода со ст. С1, весна 2014 г.): (а) – из фотического слоя, (б) – из глубинных слоев

Fig. 4. Comparison of BOD calculation curves and experimental data at 10 and 20 °С (water from С1, spring 2014): (а) – from the photic layer, (б) – from the deep layer

стей BPK на линейной стадии, ω_s , в воде из фотического и глубинного слоев не столь существенны – они составляют соответственно 0,0135 и 0,0102 (среднее 0,0119) мг O_2 /(л·сут). Важно и то, что в воде из разных слоев при 10 и 20 °С близки средние значения скоростей BPK на линейной стадии.

В осенней воде развитие BPK при 10 и 20 °С воспроизводится уравнением EL-типа. Значения параметров BPK при 20 °С в воде из разных слоев имеют некоторые отличия. Однако при значительном (почти в 2 раза) превышении параметра $[O_2]'$ в глубинной воде параметры скорости BPK в воде из фотического слоя выше (на I-й стадии, $v_1 = 0,0795$, и на линейной стадии, $\omega_s = 0,00956$ мг O_2 /(л·сут)) (табл. 2). При 10 °С для исследованных слоев не выявлено существенных отличий в значениях параметров BPK, что свидетельствует о выравнивании условий окисления компонентов ОВ при меньшей температуре в сравнении с режимом эксперимента при 20 °С. Можно предположить, что при 10 °С в развитии окислительных процессов роль фактора отбора пробы (конкретно из фотического или глубинного слоя) незначима в последующем развитии BPK и, очевидно, для окисления компонентов ОВ в осенний период.

Анализ значений параметров I-й стадии BPK при 20 °С во все периоды открытой воды из фотического слоя показал тенденцию снижения значения параметра $[O_2]'$ от весны к лету (в 1,2 раза) и далее к осени (в 1,6 раза), а также од-

новременного возрастания (на ~ 10 %) от весны к лету и осени скоростных параметров BPK – на I-й (v_1) и линейной (ω_s) стадиях (табл. 2). При 10 °С сохраняется тенденция, выявленная при 20 °С, по снижению значений $[O_2]'$ от весны к лету (в 1,3 раза) и далее к осени (в 4,6 раза), а возрастание скоростных параметров BPK отмечено только при переходе от весны к лету (v_1), осенью скоростные параметры снижаются из-за существенного уменьшения значения $[O_2]'$.

Для установления влияния температуры на кинетические параметры BPK были оценены отношения значений параметров при 20 °С к значениям при 10 °С. В результате установлено, что в экспериментах весной и осенью сравниваемые значения параметров при 20 °С выше значений при 10 °С ($[O_2]'$ – в 1,1–3,5 раза, v_1 – в 4,4–2,9, ω_s – в 1,5 раза). В летней воде превышение значения сохраняется только у $[O_2]'$ (оно выше при 20 °С в 1,2 раза), а значения скоростных параметров v_1 и ω_s сокращаются (соответственно до 0,8 и 0,7 раза).

Для вод глубинного слоя тенденции сезонных изменений значений параметров BPK отличаются. Значения $[O_2]'$ от весны к лету снижаются в 1,2, а от лета к осени возрастают в 1,6 раза. Скорость BPK v_1 на I-й стадии увеличивается от весны к лету в 7,5 раза и далее к осени немного снижается (в 0,8 раза). Такая же динамика наблюдается и для скорости на линейной стадии, ω_s , которая от весны к лету возрастает в 1,1, а от лета к осени падает в 1,9 раза.

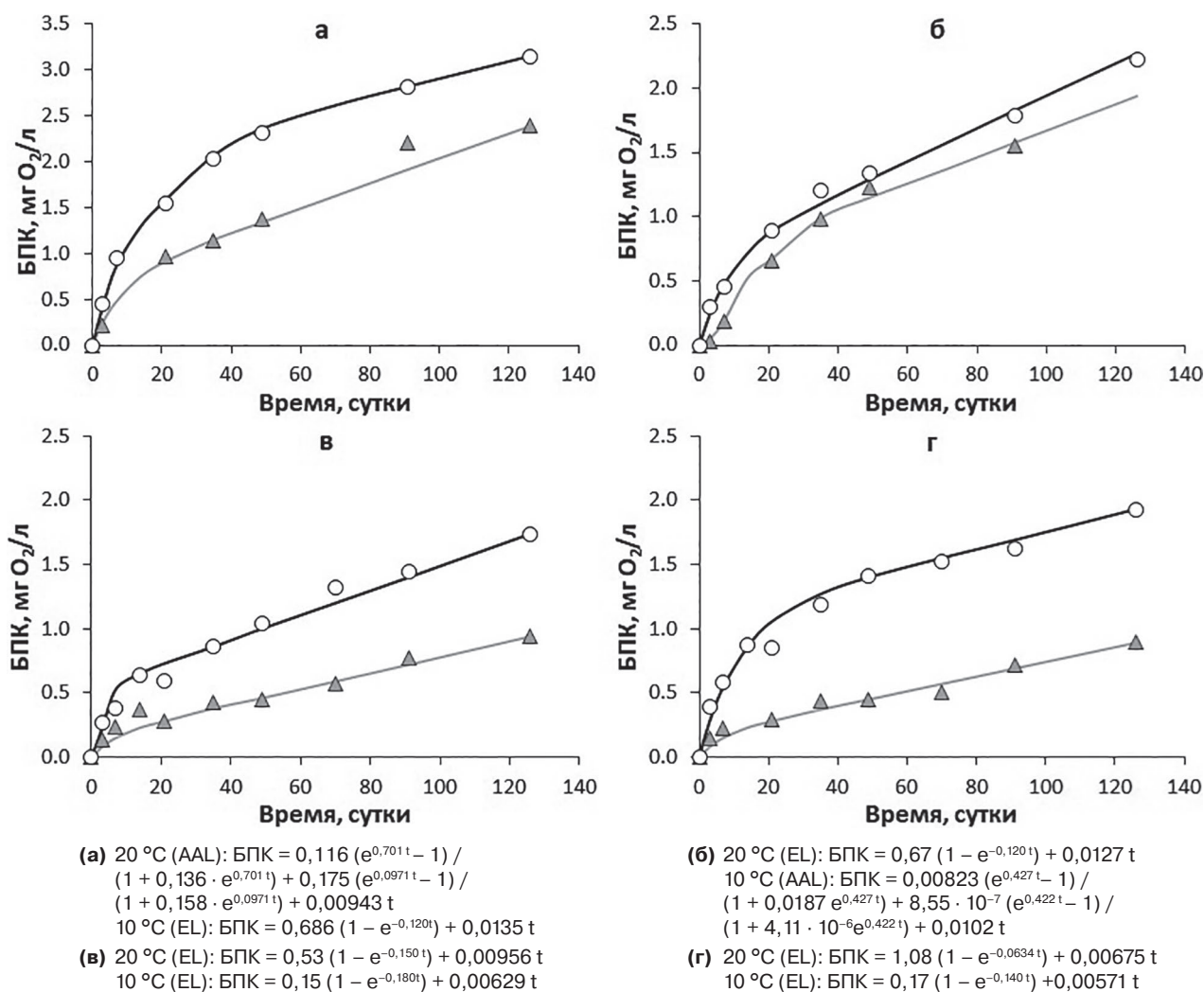


Рис. 5. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20 °С (вода со ст. С1, 2014 г.) – лето: (а) – из фотического слоя (0,5–15 м), (б) – из глубинного слоя (15–65 м); осень: (в) – из фотического слоя (0,5–13,5 м), (г) – из глубинного слоя (13,5–55 м)

Fig. 5. Comparison of BOD calculation curves and experimental data at 10 and 20 °C (water from C1, 2014) – summer: (а) – from the photic layer (0.5–15 m), (б) – from the deep layer (15–65 m); and autumn: (в) – from the photic layer (0.5–13.5 m), (г) – from the deep layer (13.5–55 m)

Тенденции сезонных изменений параметров БПК отличаются: значения $[O_2]'$ от весны к лету и от лета к осени снижаются соответственно в 1,8 и 2,9 раза; v_1 – от весны к лету снижаются в 5,3, а к осени возрастают в 15,4 раза; значения ω_s от весны к лету возрастают в 1,2, а к осени снижаются в 1,8 раза.

Как и в ранее сравниваемых случаях, оцененные значения параметров для глубинного слоя при 20 °С выше значений при 10 °С, и только в весенней воде отмечено равенство при 10 и 20 °С значений $[O_2]'$ на I-й стадии БПК. Анализ других случаев показывает, что отношение значений $[O_2]'$ при 20 и 10 °С возрастает от весны к лету и далее к осени соответствен-

но от 1 до 1,5 и далее до 6,4 раза. Отношение значений скоростей БПК на I-й стадии при двух температурах сначала возрастает от 1,3 до 36,2 и затем снижается до 2,9 раза, а скорости на линейном участке ω_s показывают стабильное превышение в 1,3–1,2 раза.

Серия 5: данные экспериментов с интегральными пробами воды из разных горизонтов (ст. С3 и С1, 2016 г., весна, осень; 2017 г., зима, весна)

Для экспериментов интегральные пробы отбирали на ст. С3 от поверхности до дна весной 2016 г. и зимой 2017 г., а из поверхност-

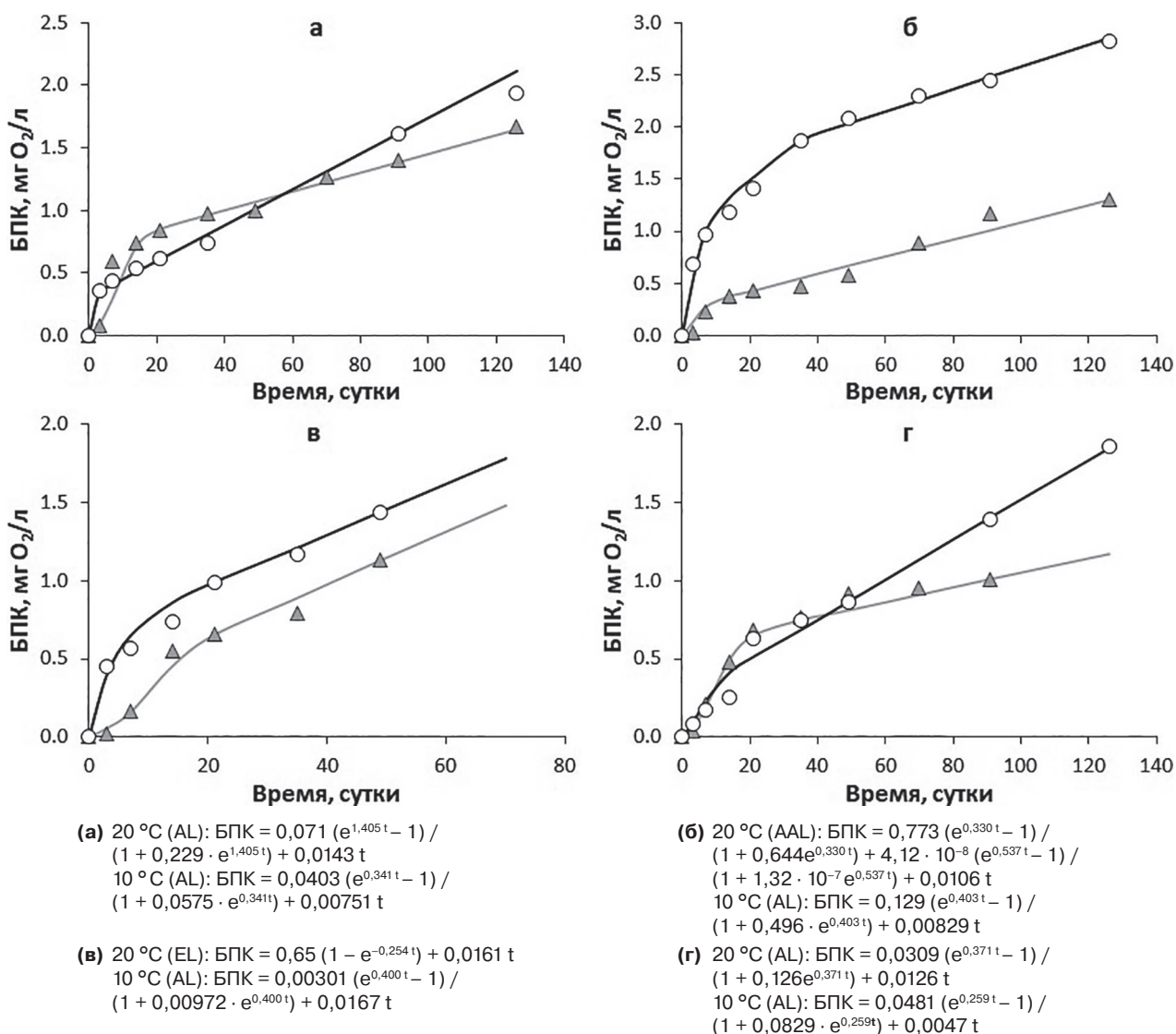


Рис. 6. Сравнение расчетных кривых и экспериментальных данных по БПК при 10 и 20 °С (вода со ст. С1 и С3) – 2016 г.: (а) – весна, (б) – осень; 2017 г.: (в) – зима, (г) – весна

Fig. 6. Comparison of BOD calculation curves and experimental data at 10 and 20 °C (water from C1 and C3), 2016: (a) – spring, (б) – autumn; 2017: (в) – winter, (г) – spring

ного горизонта (1 м) – на ст. С1 осенью 2016 г. и на ст. С3 весной 2017 г. (табл. 1). Отличия в развитии БПК обнаруживаются в экспериментах при 20 °С – в осенней воде 2016 г. оно следует по AAL-уравнению, а в зимней воде 2017 г. – по EL-уравнению; в этих экспериментах при 10 °С, а также в весенней воде при 10 и 20 °С развитие БПК описывалось уравнениями AL-типа (рис. 6).

Значения кинетических параметров БПК при 10 и 20 °С выше в экспериментах 2016 г. с весенней водой. При этом пока не ясно, как объяснить, что при 20 °С средние предельные значения $[O_2]'$ оказываются в 2,3 раза ниже значений при 10 °С. По логике, должна быть обратная тенденция, как, например, отмечено для

значений ω_s , где средние скорости в 2,2 раза выше при 20 °С (табл. 2).

В интегральной пробе (весна 2016 г.) и в воде из горизонта 1 м (весна 2017 г.) кинетика БПК при 10 и 20 °С обнаруживает определенное сходство, что подтверждено одинаковым типом А-уравнения. В экспериментах при 20 °С с весенней водой в 2016 и 2017 гг. на I-й стадии БПК значения параметра $[O_2]'$ были близки между собой (0,31 и 0,245, среднее 0,278 мг O_2 /л), однако при 10 °С установлены значительно большие значения (соответственно 0,75 и 0,58 мг O_2 /л). Таким образом, значения $[O_2]'$ при 10 °С в среднем в 2,3 раза выше фиксируемых при 20 °С. С другой стороны, в этих экспериментах значения констант скоро-

сти I-й стадии, w_1 , были выше при 20 °С (1,405), чем при 10 °С (0,371 л·мг⁻¹·сут⁻¹) (табл. 2).

В осенней воде обнаруживаются наибольшие отличия в развитии БПК при 10 и 20 °С с учетом почти подобных типов уравнений для описания кинетики процесса. Сравнение значений параметров I-й стадии БПК показывает, что в этой серии получены экстремальные значения $[O_2]'$: наибольшее (1,2 мг O₂/л) при 20 °С и близкое к наименьшему (0,26 мг O₂/л) при 10 °С. Максимальная скорость БПК, v_1 , фиксируется в осенней воде из горизонта 1 м (0,306 мг O₂/(л·сут)), при 10 °С она значительно ниже и составляет 0,0135 мг O₂/(л·сут).

Зимой, как и осенью, в экспериментах при 10 °С кинетика БПК развивается по EL-типу, а при 20 °С – по AL-типу. Однако эти отличия не так сильно выражены, как в осенней воде. По-видимому, это связано с тем, что зимой лабильного ОВ в водоемах мало и его новообразование практически отсутствует. Поэтому значение $[O_2]'$ на I-й стадии при 20 °С в зимней воде в 1,9 раза ниже в сравнении с осенней, а при 10 °С значения $[O_2]'$ очень близки (см. табл. 2).

Оцененные в разных сезонных экспериментах значения скоростей БПК на линейной стадии показывают, что весной в интегральной пробе при 20 °С значение ω_s в 1,9 раза выше, чем при 10 °С (рис. 6, а), а в поверхностной воде – выше в 2,7 раза (рис. 6, г). Эти соотношения дают основание для предположения, что реакция ОВ, имеющегося в интегральной и поверхностной пробах воды, различна на разные температурные условия эксперимента. Также очевидно, что в интегральной пробе воды подобные свойства ОВ менее контрастны в сравнении со свойствами компонентов ОВ в воде из поверхностного слоя. Более высокое соотношение значений ω_s в весенней воде из поверхностного слоя должно быть как-то по-своему выражено, и оно может служить показателем отличий в концентрациях ОВ в испытываемых пробах воды. Отметим, что осенью и зимой в пробах из поверхностного слоя порядок соотношений значений ω_s при 20 и 10 °С был ниже и составил 1,30 (рис. 6, б) и 0,96 (рис. 6, в) соответственно.

Таким образом, значения ω_s в исследуемых водах и их соотношения можно применять для характеристики свойств компонентов ОВ, исходный состав которых меняется в природных условиях в разные сезоны, а в процессе длительных БПК-экспериментов подвержен окислительной трансформации и преобразованиям, которые определяются природными их свойствами и условиями проведения эксперимента.

Анализ особенностей развития БПК в весенних пробах воды (ст. С1 в 2012–2014 гг. и ст. С3 в 2016–2017 гг.)

Весна – наиболее важный период года, когда совокупность факторов среды перестраивается и оказывает существенное влияние на условия функционирования водной экосистемы. Важный действующий фактор – концентрация биогенных веществ (БВ) и ОВ весной повышены за счет накопления за зимний период, когда активность организмов понижена, а естественный круговорот веществ замедлен из-за неблагоприятных для роста биомасс условий среды обитания. Весенний прогрев вод поверхностного слоя активизирует развитие сообщества организмов, участвующих в трансформации БВ и ОВ, а также фитопланктона – основного продуцента автохтонного ОВ во внутренних водоемах. Также в этот период в большинстве озер содержание растворенного O₂ близко к насыщению, а при фотосинтезе фитопланктона может даже быть выше на 20–30 %. Весной в водоемы поступает наибольшее в году количество речного стока, с которым с водосбора привносятся значительные массы растворенных и взвешенных веществ, при этом в озерах резко возрастает запас БВ и аллохтонного ОВ и вследствие этого может существенно измениться соотношение стабильной и лабильной фракций ОВ.

Активная вертикальная циркуляция водных масс, охватывающая весной всю водную толщу от поверхности до дна, выравнивает вертикальное распределение компонентов в водной среде. Учитывая важность весеннего периода в перестройке гидроструктуры водоема и в формировании запасов ОВ в водной среде, акцент был сделан на изучении потенциальных условий развития потребления O₂ именно в весенней воде при разных режимах составления для экспериментов интегральных проб воды из разных горизонтов (табл. 1).

Сравнение расчетных (по уравнению А-типа) значений предельного потребления O₂ показало, что на I-й стадии в летней и осенней воде они в среднем равны 0,762 и 1,410 мг O₂/л, а вычисленных по Е-уравнению в зимней, летней и осенней воде – соответственно 0,795, 0,670 и 0,753 мг O₂/л. В весенней воде эти значения для А- и Е-типов БПК-кривых близки к минимальным значениям (соответственно 0,614 и 0,687 мг O₂/л). Значения константы скорости потребления O₂ в зимней, летней и осенней воде составили в среднем 0,196, 0,120 и 0,107 сут⁻¹, а в весенней воде отмечено значение k , близкое к минимальному (0,116 сут⁻¹).

Скорости потребления O_2 на линейной стадии мало отличаются в разные сезоны и характеризуются значениями 0,0109–0,0161 мг O_2 / (л·сут). Однако в значениях общего количества O_2 , потребляемого на линейной стадии, есть отличия: в итоге оно повышено в зимней и летней воде (соответственно 2,029 и 1,412 мг O_2 / (л·сут)) и ниже в весенней и осенней воде (соответственно 1,219 и 1,142 мг O_2 / (л·сут)).

В результате подробного исследования развития БПК в экспериментах с весенней (июньской) водой из центрального плеса Онежского озера для 2012–2017 гг. составлена серия БПК-кривых, которая характеризует различия в кинетике процесса в долгосрочных экспериментах в зависимости от сроков и горизонтов отбора проб воды, а также от условий их сохранения. В полученных экспериментальных БПК-кривых при 10 и 20 °С в весенней воде в разные годы есть различия, что видно по отличающимся типам БПК-кривых (табл. 2, рис. 2–6).

В указанных экспериментах установлены максимальные и минимальные значения кинетических параметров БПК. Наименьшие значения кинетических параметров БПК при 10 и 20 °С – $[O_2]'$ в пределах 0,20–0,31 мг O_2 /л, $v_1 = 3,76 \cdot 10^{-4}$ – 0,00722 и $\omega_s = 0,00175$ –0,00833 мг O_2 / (л·сут) – получены в экспериментах с интегральными пробами воды из разных слоев (от поверхности до дна, из поверхностного и глубинного горизонтов) в период 3–8 июня 2012, 2016 и 2017 гг. Наибольшие значения параметров БПК – $[O_2]'$ в пределах 0,83–1,03 мг O_2 /л; $v_1 = 0,0142$ –0,116 и $\omega_s = 0,00845$ –0,0143 мг O_2 / (л·сут) – отмечены в интегральных пробах воды, составленных из порций воды из фотического слоя или поверхностного горизонта (0,5–1 м), в экспериментах, выполненных в период 12–18 июня 2013 и 2014 гг. (табл. 1, 2).

Таким образом, оцененные минимальные и максимальные значения кинетических параметров БПК ($[O_2]'$, v_1 и ω_s) характеризуют особенности отбора воды при составлении для экспериментов интегральных проб, а даты проведения весенних экспериментов оказывают непосредственное влияние на итоговые результаты экспериментальных работ по БПК.

Характеристика содержания ОВ в исследуемых пробах воды

Наряду с проведением экспериментов по кинетике БПК в пробах воды проводилась оценка содержания ОВ – по аналитическим измерениям ($C_{орг}$, ПО, ХПК) и расчетам по эмпирическим взаимосвязям ($C_{лаб}$, $C_{стаб}$, OB_{Σ} , $OB_{стаб}$)

(табл. 3). Вода в центральной части Онежского озера относится к олиготрофному и олигогумусному типу, поэтому концентрация ОВ менялась слабо в течение всего периода наблюдений – 6,2–8,0 (в среднем 7,2) мг С/л.

Для весеннего периода большинство средних значений оцененных параметров, характеризующих содержание в исследуемых водах ОВ, оказываются в целом наименьшими или близкими к минимальным, наблюдаемым в другие сезоны. Так, концентрации $C_{орг}$ в зимней, летней и осенней воде составили в среднем 7,3; 7,6 и 7,1 мг С/л, а ХПК₀ – 18,4; 18,3 и 17,6 мг О/л соответственно. Содержание этих показателей в весенней воде оказалось наименьшим или близким к таковому ($C_{орг}$ – 7,0 мг С/л, ХПК₀ – 17,9 мг О/л).

Расчетные значения C лабильной и стабильной фракций ОВ составили соответственно в зимней воде 0,23 и 7,07, в летней воде – 0,22 и 7,41 и в осенней воде – 0,28 и 6,80 мг С/л. Содержание C в этих фракциях в весенней воде близко к минимальным значениям – соответственно 0,19 и 6,84 мг С/л. Оцененные значения суммарного содержания OB_{Σ} и в стабильной его фракции $OB_{стаб}$ составили соответственно в зимней воде 3,40 и 3,29, в летней воде – 3,55 и 3,45, в осенней воде – 3,29 и 3,16, а в весенней воде – 3,27 и 3,18 мг/л. Концентрации показателей в весенней и осенней воде часто близки к минимальным значениям.

На фоне всех перечисленных выше показателей, характеризующих в среднем сезонные изменения ОВ в воде из Онежского озера, обращаем внимание на повышенное в весенней воде значение $\Delta ХПК$ (разность между измеренными значениями ХПК₀ – ХПК₁₂₆). В зимней, летней и осенней воде эта разность составляет соответственно 3,5; 3,1 и 1,9 мг О/л, а в весенней воде она равна 5,3 мг О/л (то есть в 1,5–2,8 раза выше в сравнении с другими сезонами). Эта разность характеризует повышенный потенциал окисления компонентов ОВ в весенний период в сравнении с другими сезонами.

В первую декаду (3–8 июня) повышенные значения показателей содержания ОВ и, в частности, его стойкой фракции (ХПК, $C_{орг}$, $C_{стаб}$, OB_{Σ} , $OB_{стаб}$) наблюдались в воде из придонного горизонта, что объясняет невысокие скорости потребления O_2 на I-й стадии ($v_1 = 0,0377$ мг O_2 / (л·сут)) и общего БПК на линейной стадии ($\omega_s \cdot t = 0,700$ мг O_2 /л). В поверхностном горизонте и в воде из разных слоев водной толщи установлена обратная зависимость: повышены значения общего БПК ($\omega_s \cdot t = 1,59$ и 1,802 мг O_2 /л соответственно) и понижены значения показателей содержания ОВ.

Таблица 3. Показатели органического вещества при 20 °С в различные сезоны 2012–2017 гг.

Table 3. Organic matter concentrations at 20 °C in different seasons of 2012–2017

Сезон Season	Год (тип отбора проб) Year (sampling type)	Аналитические измерения Analytical measurements					Расчетные параметры ОВ Calculated characteristics			
		C_{opr} мг С/л TOC, mg/l	ПО, мг О/л COD_{Mn} mg O/l	ХПК ₀ COD_{Cr0}	ХПК ₄₉ COD_{Cr49}	ХПК ₁₂₆ COD_{Cr126}	C_{lab} мг С/л mg C/l	C_{stab} мг С/л mg C/l	OM_{Σ} мг/л mg/l	OM_{stab} мг/л mg/l
Зима Winter	2013 (4)	7,4	7,8	17,0	16,3	14,9	0,28	7,12	3,44	3,31
	2017 (1)	7,2	8,7	19,8	15,7*	14,9	0,18	7,02	3,35	3,26
Среднее Mean		7,3	8,3	18,4	16,0	14,9	0,23	7,07	3,40	3,29
Весна Spring	2012 (1)	6,8**	7,1	18,1	–	–	0,12	6,68	3,16	3,11
	2012 (5)	7,4**	7,1	19,6	–	–	0,11	7,29	3,44	3,39
	2013 (1)	7,2	8,2	16,0	13,9	13,4	0,27	6,93	3,35	3,26
	2014 (2)	7,3	8,0	17,7	–	11,2	0,31	6,99	3,40	3,25
	2014 (3)	7,0	7,7	21,7	–	13,3	0,23	6,77	3,26	3,15
	2016 (4)	6,7	6,5	16,2	–	–	0,24	6,46	3,12	3,01
2017 (1)	6,8	6,8	16,1	–	–	0,07	6,73	3,16	3,13	
Среднее Mean		7,0	7,3	17,9	–	12,6	0,19	6,84	3,27	3,18
Лето Summer	2013 (4)	7,5	7,6	17,6	14,8	11,0	0,20	7,30	3,49	3,40
	2014 (2)	7,4	6,6	18,0	17,5	16,4	0,26	7,14	3,44	3,32
	2014 (3)	8,0	6,6	19,2	18,6	18,2	0,20	7,80	3,72	3,63
Среднее Mean		7,6	6,9	18,3	17,0	15,2	0,22	7,41	3,55	3,45
Осень Autumn	2013 (4)	7,4	7,0	16,2	14,3	13,6	0,20	7,21	3,44	3,35
	2014 (2)	7,3	7,4	18,7	17,0	16,0	0,32	7,08	3,40	3,29
	2014 (3)	7,4	7,2	19,2	18,2	17,4	0,16	7,14	3,44	3,32
	2016 (1)	6,2	7,5	16,2	–	–	0,42	5,78	2,88	2,69
Среднее Mean		7,1	7,3	17,6	16,5	15,7	0,28	6,80	3,29	3,16

Примечание. Показатели ОВ – см. текст; ПО – перманганатная окисляемость. Тип отбора проб: (1) – из поверхностного горизонта (0,5 или 1 м); (2) – из фотического слоя (0,5/1,0–12,0/15,0 м); (3) – из глубинных слоев (12,0/15,0 – придонный горизонт); (4) – из разных горизонтов водной толщи; (5) – придонный горизонт (56 м); * – соответствует времени $t = 35$ сут; ** – оценено по эмпирическому уравнению $C_{opr} = 0,375$ ХПК [Скопинцев, 1950]. Прочерк означает отсутствие данных.

Note. COD_{Cr0} , COD_{Cr49} , COD_{Cr126} – chemical oxygen demand at 0, 49 and 126 days; COD_{Mn} – permanganate oxidizability; TOC – total organic carbon; C_{lab} – labile carbonate; C_{stab} – stable carbonate; OM_{Σ} – organic matter amount; OM_{stab} – stable organic matter. Sampling type: (1) – surface horizon (0.5 or 1.0 m); (2) – photic layer (0.5/1.0–12.0/15.0); (3) – bottom layer (12.0/15.0 – bottom horizon); (4) – different horizons; (5) – bottom horizon (56 m); * – correspond with time $t = 35$ days; ** – calculated by empirical equation $TOC = 0.375$ COD_{Cr} after [Skopintsev, 1950]. The dash is the absence of data.

Во вторую декаду (12–18 июня), в отличие от первой, в фотическом слое увеличиваются все показатели БПК (k , v_1 , $[O_2]'$ и $\omega_s \cdot t$), при этом фиксируются повышенные концентрации C_{opr} (7,3 мг С/л) и его лабильной фракции C_{lab} (0,31 мг С/л). В глубинных слоях также выявлены повышенные значения общего БПК ($\omega_s \cdot t = 1,399$ мг O_2 /л).

Очевидно, есть определенная взаимосвязь распределения во времени фиксируемых в экспериментах значений параметров БПК и измеренных показателей ОВ с известным классическим распределением температуры в центральной части озера: в первой декаде июня из-за высокого вертикального перемешивания

температура близка по значениям от поверхности до дна. Во второй декаде июня начинается прогрев поверхностных слоев воды, что приводит к активному развитию фитопланктона и интенсификации процессов новообразования ОВ, поэтому значения кинетических параметров БПК повышаются, что отражается косвенно на отмеченном выше увеличенном потенциале окисления компонентов ОВ в весенний период в сравнении с другими сезонами.

При исследовании концентраций ОВ в крупных озерах [Сабылина и др., 2017] установлено, что важно не общее содержание ОВ, а присутствие в его составе легкоокисляемых фракций (белков, углеводов и липидов) – основных

компонентов живых организмов. Концентрации белков меняются от сезона к сезону и в среднем отличаются в разные годы. В эпилимнионе озер содержание белков в 2 раза выше, чем в гиполимнионе. Доля белков от общего содержания ОВ невысока (всего 1,4 %). В ранее проведенных исследованиях установлено, что в вегетационный период концентрации белков в водах Онежского озера колеблются в диапазоне 0,05–0,56 (среднее 0,23) мг/л. В теплый продуктивный период (в 2011 г.) среднее содержание белков составляло 0,21 мг/л, а в холодный дождливый период (в 2014 г.) оно было в 2 раза ниже. В фотическом слое (0–15 м) в вегетационный период 2011 г. максимальное содержание белков составляло 0,28 мг/л, а в 2014 г. – 0,12 мг/л, в гиполимнионе в эти годы – соответственно 0,17 и 0,07 мг/л. В центральном плесе Онежского озера зимой в 2014 и 2016 гг. концентрация белков составляла 0,16 мг/л, а в придонном слое она была ниже в 1,5 раза [Сабылина и др., 2017].

Результаты оцененных скоростей БПК на линейных участках были пересчитаны в общие затраты растворенного O_2 за период экспериментов ($\omega_s \cdot 126$ сут) и полученные значения сопоставлены с концентрациями стойкого $C_{орг}$ ($C_{стаб}$) в пробах исследуемой воды из центральной части Онежского озера в разные сезоны. На окисление именно $C_{стаб}$ на линейных стадиях процесса расходуется растворенный в воде O_2 (рис. 7), и связь между исходным содержанием в исследуемой воде $C_{стаб}$ и расходом O_2 на линейной стадии описывается уравнением:

$$y = 7,4902 - 1,9216x \quad (R^2 = 0,7561).$$

Построенная зависимость характеризует тенденцию снижения потребления O_2 с ростом концентрации $C_{стаб}$ в исследуемой воде, что не противоречит логике развития окислительных процессов, исследуемых с помощью БПК-теста. На графике выделяются лежащие вблизи друг от друга весенние и осенние точки, что, очевидно, может характеризовать сходные условия по окислению ОВ в указанные сезоны (в частности, в эти периоды отмечено интенсивное перемешивание водных масс). Также видно отдельное положение на графике зимней точки, что вполне логично.

Заключение

Рассмотрены результаты обработки первичных данных по кинетике БПК в длительных, продолжительностью до 84–126 сут, экспериментах при 10 и 20 °С с пробами воды из центральной части Онежского озера. При этом

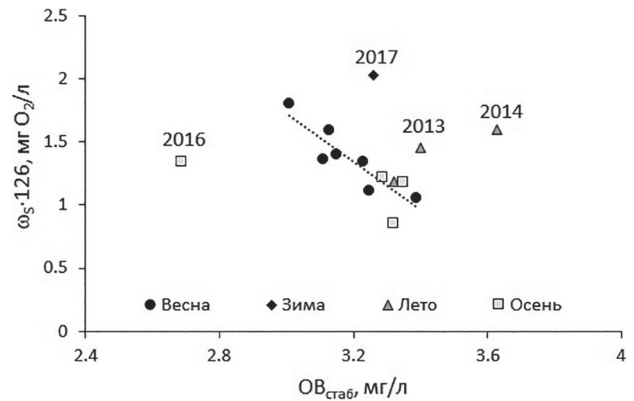


Рис. 7. Взаимосвязь значений БПК на линейной стадии в разные сезоны с содержанием $OM_{стаб}$

Fig. 7. Relationship between BOD values at the linear stage in different seasons and the OM_{stab} content

изучалось влияние на кинетику БПК разных вариантов составления интегральных проб воды, отбираемых в 2012–2017 гг. в разные сезоны: из поверхностного (0,5 или 1 м) и придонного (56 м) горизонтов, из разных горизонтов всей водной толщи, из горизонтов верхнего (фотического) и нижнего (глубинного) слоев. С зимней, весенней, летней и осенней водой в целом проведено соответственно по 2, 7, 3 и 4 эксперимента одновременно при 20 и 10 °С (всего 32 эксперимента). Результаты всех экспериментов обработаны, и получены кинетические уравнения, параметры которых воспроизводят изменения по сезонам значений БПК за весь период эксперимента.

Для долгосрочного изучения кинетики БПК в разные сезоны года рекомендовано использовать интегральные пробы воды из разных горизонтов фотического слоя, обеспечивающие достаточно полную оценку развития БПК в исследуемой природной воде. Как правило, значения кинетических параметров БПК выше при 20 °С в сравнении с их значениями при 10 °С. В ряде экспериментов при разных температурах обнаружено активное развитие БПК, и в одинаковых типах уравнений близки значения кинетических параметров БПК.

Для зимних экспериментов в 2013 и 2017 гг. интегральные пробы составлялись из порций воды из горизонта 1 м. В экспериментах с зимней водой I-я стадия БПК при 20 °С описана уравнением E-типа (со средними значениями $k = 0,196$ сут⁻¹, $[O_2]' = 0,795$ мг O_2 /л и $v_1 = 0,148$ мг O_2 /(л·сут)), а при 10 °С – уравнением A-типа (с параметрами $w_1 = 0,400$ л·мг⁻¹·сут⁻¹, $[O_2]' = 0,605$ мг O_2 /л и $v_1 = 6,58 \cdot 10^{-3}$ мг O_2 /(л·сут)). Развитие II-й стадии БПК (по A-типу) при 20 и 10 °С отмечено в эксперименте 2013 г., а на линейной стадии –

только в эксперименте в 2017 г. (при 20 и 10 °C скорости ω_s близки и равны соответственно 0,0161 и 0,0167 мг O_2 /(л·сут)). Развитие БПК в экспериментах с зимней водой не зависит от условий отбора интегральной пробы и температуры хранения воды, так как полученные значения общего потребления O_2 мало отличаются на I-й и линейной стадиях.

Из семи экспериментов с весенней водой в трех, выполненных в 2012, 2013 и 2017 гг., пробы воды отбирались из горизонта 1 м, для остальных экспериментов – из придонного (56 м) горизонта (в 2012 г.), отдельно из фотического и глубинного слоев (в 2014 г.) и из разных горизонтов водной толщи (в 2016 г.). Для описания динамики БПК при 20 и 10 °C в экспериментах использовались уравнения AL-, EL-, EAL- и EA-типов. Наибольшее потребление O_2 отмечено в экспериментах 2014 г. на I-й стадии БПК в воде из фотического слоя и в 2013 г. в воде из горизонта 1 м. Развитие I-й стадии БПК (по E-типу) в экспериментах с весенней водой при 20 и 10 °C описывается соответственно средними значениями параметров ($k = 0,116$ и $0,107$ сут⁻¹, $[O_2]'$ – 0,630 и 0,593 мг O_2 /л и $v_1 = 0,0769$ и $0,0614$ мг O_2 /(л·сут)), а при развитии по A-типу – соответственно значениями $w_1 = 0,540$ и $0,258$ л·мг⁻¹·сут⁻¹, $[O_2]'$ – 0,553 и 0,610 мг O_2 /л и $v_1 = 0,0240$ и $0,0106$ мг O_2 /(л·сут). Весной при 20 °C средняя скорость потребления O_2 на линейной стадии, ω_s , была в два раза выше, чем при 10 °C.

Эксперименты летом выполнялись в 2013 г. (с интегральной водой из разных горизонтов толщи воды) и дважды в 2014 г. (отдельно с водой из фотического и глубинного слоев). Кинетику БПК при 20 и 10 °C в экспериментах с летней водой характеризуют уравнения AL-, EL- и AAL-типов. Наибольшее потребление O_2 выявлено в воде из фотического слоя. Развитие I-й стадии (по E-типу) при 20 и 10 °C характеризуют близкие средние значения параметров БПК (k соответственно 0,120 и 0,123 сут⁻¹, $[O_2]'$ – 0,670 и 0,548 мг O_2 /л и $v_1 = 0,0804$ и $0,0668$ мг O_2 /(л·сут)). Кинетика БПК в летней воде по A-типу при 20 и 10 °C описывается соответственно параметрами: $w_1 = 0,526$ и $0,380$ л·мг⁻¹·сут⁻¹, $[O_2]'$ – 0,763 и 0,440 мг O_2 /л и $v_1 = 0,0419$ и $0,00222$ мг O_2 /(л·сут). Таким образом, отмечено существенное снижение при 10 °C потребления O_2 при развитии I-й стадии БПК по A-типу в сравнении с развитием по E-типу. Средние скорости БПК на линейном участке при 20 и 10 °C отличаются мало.

Четыре эксперимента осенью выполнялись при разных режимах отбора воды для интегральной пробы: по одному в 2013 г. (со сме-

шанной водой из разных горизонтов водной толщи) и в 2016 г. (с водой из горизонта 1 м) и два в 2014 г. (отдельно с водой из фотического и глубинного слоев). При 20 и 10 °C кинетика БПК в 2013 г. представлена соответственно уравнениями EAL- и EL-типов, в 2016 г. – AAL- и AL-типов, а в 2014 г. – уравнениями EL-типа. Интенсивное потребление O_2 в экспериментах осенью отмечено в воде из горизонта 1 м (2016 г.) и из фотического слоя (2014 г.). При 20 и 10 °C I-ю стадию (по E-типу) характеризуют средние значения параметров (соответственно $k = 0,114$ и $0,174$ сут⁻¹, $[O_2]'$ – 0,753 и 0,231 мг O_2 /л и $v_1 = 0,0773$ и $0,0425$ мг O_2 /(л·сут)), а по A-типу – параметры $w_1 = 0,330$ и $0,403$ л·мг⁻¹·сут⁻¹, $[O_2]'$ – 1,200 и 0,260 мг O_2 /л и $v_1 = 0,306$ и $0,0135$ мг O_2 /(л·сут). Скорости БПК на линейной стадии, ω_s , в экспериментах при 20 и 10 °C составляли 0,00907 и 0,00622 мг O_2 /(л·сут).

Оцененное суммарное БПК за общий период эксперимента 126 сут в зимний период было максимальным (при 20 °C – 4,104, а при 10 °C – 4,096 мг O_2 /л) по сравнению с другими сезонами. Весной суммарное БПК при 20 и 10 °C составляло 3,386 и 2,886 мг O_2 /л соответственно, а летом 3,956 и 2,439 мг O_2 /л при тех же температурах. Минимальные значения установлены в осенний период (при 20 °C – 3,298 и при 10 °C – 1,274 мг O_2 /л).

Доли БПК по сезонам и по стадиям при 20 и 10 °C распределяются по-разному, что свидетельствует о сезонных тенденциях расходования O_2 по отдельным стадиям. При 20 °C происходит постепенное относительное снижение расходования O_2 от зимы к осени на линейной стадии и одновременное возрастание на I-й стадии БПК. При этом на II-й стадии наблюдаются примерно равные относительные потери O_2 в зимней, весенней и летней воде с резким снижением в осенней воде.

Средние значения при 20 °C большинства показателей БПК и ОВ для осеннего и весеннего периодов оказались довольно близки между собой и были ниже, чем зимой и летом. Исключение составляет параметр $\Delta X_{ПК}$, который определяет потенциал окисления компонентов ОВ, и в весенней воде он был в 1,5–2,8 раза выше в сравнении с другими сезонами. Именно с этим связаны и пониженные средние показатели ОВ и БПК для весеннего сезона в сравнении с другими сезонами.

Анализ повышенных и пониженных значений показателей БПК и ОВ в весенней воде показал, что значения этих показателей определяются не только особенностями отбора проб воды, но также и конкретной датой отбора в указанный сезон. Установлено, что:

– в период 3–8 июня повышенные значения БПК на линейном участке обнаруживаются в пробах от поверхности до дна, а повышенные значения показателей ОВ фиксируются только в придонном слое воды;

– в период 12–18 июня повышенные значения показателей БПК и ОВ фиксируются в пробах из поверхностного (1 м) и фотического слоя, а в глубинных слоях отмечены только повышенные значения потребления O_2 на линейном участке.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственных заданий КарНЦ РАН (Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН) и Института океанологии им. Ширшова РАН (тема № 0128-2019-0011 «Взаимодействие биосфер в Мировом океане»).

Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

Литература

Балаганский А. Ф., Карпечко В. А., Литвиненко В. А., Сало Ю. А. Ресурсы речного стока и водный баланс // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 31–38.

Бикбулатов Э. С., Бикбулатова Е. М. Кинетические закономерности разложения органического вещества (на примере притоков Рыбинского водохранилища) // Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование / Отв. ред. А. С. Литвинов, Э. С. Бикбулатов. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 111–149.

Бульон В. В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. Л.: Наука, 1983. 150 с.

Зобков М. Б., Зобкова М. В. Устройство для определения органического углерода в воде с фотохимическим персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока и ИК-Фурье спектрометрическим детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 8. С. 10–15.

Леонов А. В. Изучение кинетики биохимического потребления кислорода в пробах атлантической воды // Океанология. 1977. Т. 17, вып. 2. С. 243–252.

Леонов А. В., Бердавцева Л. Б. Оценка процессов разложения органического вещества по кинетическим параметрам БПК (на примере Можайского водохранилища) // Водные ресурсы. 1986. № 4. С. 111–127.

Леонов А. В., Бердавцева Л. Б. Органическое вещество в воде Можайского водохранилища: оценка его трансформации по кинетическим параметрам БПК // Водные ресурсы. 1990. № 3. С. 63–80.

Леонов А. В., Зобкова М. В. Общая характеристика развития БПК в длительных экспериментах с водой из водоемов Карелии // Труды КарНЦ РАН. 2019. № 3. С. 61–79. doi: 10.17076/lim952

Леонов А. В., Лозовик П. А., Икко О. И. Использование экспериментальных данных по биохимическому потреблению кислорода для корректной оценки состояния водных объектов и качества природных вод // Труды КарНЦ РАН. 2018. № 3. С. 11–30. doi: 10.17076/lim726

Леонов А. В., Остащенко М. М., Бердавцева Л. Б. Окислительные процессы в воде Можайского водохранилища: характеристика методом главных компонент // Водные ресурсы. 1991. № 2. С. 76–88.

Лозовик П. А. Органическое вещество и биогенные элементы как показатели функционирования водных экосистем // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: Матер. V Всерос. симп. с междунар. участием (10–12 сентября 2012 г.). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. С. 361–366.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н. Н. Филатов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. 151 с.

РД 52.24.420-2006. Биохимическое потребление кислорода. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону: Госгидромет, 2006. 10 с.

РД 52.24.421-2012. Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону: Госгидромет, 2012. 19 с.

Сабылина А. В. Химический состав воды Онежского озера // Крупнейшие озера-водохранилища Северо-Запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 72–77.

Сабылина А. В., Ефремова Т. А., Рыжаков А. В. Содержание белков в Онежском и Ладожском озерах и реках Свирь и Нева // Экологическая химия. 2017. Т. 28, № 2. С. 79–86.

Сабылина А. В., Рыжаков А. В. Онежское озеро и его притоки. Химический состав воды озера // Состояние водных объектов Республики Карелия по результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 29–40.

Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. ГОИН. 1950. Вып. 17(29). 290 с.

Трегубова Т. М., Кулиш Т. П. Кинетика биохимического потребления кислорода в воде озера // Антропогенное эвтрофирование Ладожского озера / Отв. ред. Н. А. Петрова. Л.: Наука, 1982. С. 106–116.

Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения. Л.: Наука, 1990. 264 с.

Швец Л. Д. Гидрологическая изученность Онежского озера и его бассейна // Исследования режима

и расчеты водного баланса озер-водохранилищ Карелии. Л., 1977. Вып. 2. С. 3–24.

Ostapenia A. P., Parparov A., Berman T. Labili-ty of organic carbon in lakes of different trophic status // *Freshwater Biol.* 2009. Vol. 54(6). P. 1312–1323. doi: 10.1111/j.1365-2427.2009.02183.x

References

Balaganskii A. F., Karpechko V. A., Litvinenko V. A., Salo Yu. A. Resursy rechnogo stoka i vodnyi balans [River runoff resources and water balance]. *Krupneishie ozera-vodokhranilishcha Severo-Zapada evropeiskoi territorii Rossii: sovr. sostoyanie i izm. ekosistem pri klimatich. i antropogennykh vozdeistviyakh* [The largest lakes-reservoirs in the north-west of the European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and anthropogenic impact]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2015. P. 31–38.

Bikbulatov E. S., Bikbulatova E. M. Kineticheskie zakonornosti razlozheniya organicheskikh veshchestv (na primere pritokov Rybinskogo vodokhranilishcha) [Kinetics of organic matter decomposition (case of the Rybinsk Reservoir tributaries)]. *Formirovanie i dinamika polei gidrol. i gidrokhim. kharakteristik vo vnutr. vodoemakh i ikh modelirovanie* [Formation and dynamics of the fields of hydrol. and hydrochem. characteristics in inland waters and their modeling]. St. Petersburg: Gidrometeoizdat, 1993. P. 111–149.

Bul'on V. V. Pervichnaya produktsiya planktona vnutrennikh vodoemov [Primary plankton production of inland waters]. Leningrad: Nauka, 1983. 150 p.

Ekosistema Onezhskogo ozera i tendentsii ee izmeneniya [Lake Onego ecosystem and its trends]. Leningrad: Nauka, 1990. 264 p.

Leonov A. V., Lozovik P. A., Ikko O. I. Ispol'zovanie eksperimental'nykh dannykh po biokhimicheskomu potrebleniyu kisloroda dlya korrektnoi otsenki sostoyaniya vodnykh ob'ektov i kachestva prirodnykh vod [Using experimental data on biochemical oxygen demand for correct assessment of the status of water bodies and the quality of natural waters]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2018. No. 3. P. 11–30. doi: 10.17076/lim726

Leonov A. V. Izuchenie kinetiki biokhimicheskogo potrebleniya kisloroda v probakh atlanticheskoi vody [Studies of kinetics of the biochemical consumption of oxygen in the Atlantic water samples]. *Okeanologiya* [Oceanology]. 1977. Vol. 17, iss. 2. P. 243–252.

Leonov A. V., Berdavsseva L. B. Otsenka protsessov razlozheniya organicheskogo veshchestva po kineticheskim parametram BPK (na primere Mozhaiskogo vodokhranilishcha) [Assessment of decomposition processes of organic matter in the BOD kinetic parameters (on the example of the Mozhaisk Reservoir)]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1986. No. 4. P. 111–127.

Leonov A. V., Berdavsseva L. B. Organicheskoe veshchestvo v vode Mozhaiskogo vodokhranilishcha: otsenka ego transformatsii po kineticheskim parametram BPK [Organic matter in the water of Mozhaisk reservoir: an evaluation of its transformation from the kinetic parameters of BOD]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1990. No. 3. P. 63–80.

Sabylina A. V., Lozovik P. A., Zobkov M. B. Water chemistry in Onega Lake and its tributaries // *Water Resources*. 2010. Vol. 37, no. 6. P. 842–853. doi: 10.1134/S0097807810060102

Поступила в редакцию 19.11.2019

Leonov A. V., Ostashenko M. M., Berdavsseva L. B. Okislitel'nye protsessy v vode Mozhaiskogo vodokhranilishcha: kharakteristika metodom glavnykh komponent [Oxidative processes in the Mozhaisk Reservoir water: description by the method of principal components]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1991. No. 2. P. 76–88.

Leonov A. V., Zobkova M. V. Obshchaya kharakteristika razvitiya BPK v dlitel'nykh eksperimentakh s vodoi iz vodoemov Karelii [General characteristics of BOD kinetics in long-term experiments with water from Karelian waterbodies of various types]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2019. No. 3. P. 61–79. doi: 10.17076/lim952

Lozovik P. A. Organicheskoe veshchestvo i biogen-nye elementy kak pokazatel' funktsionirovaniya vodnykh ekosistem [Organic matter and biogenic elements as an indicator of water ecosystem functioning]. *Organicheskoe veshchestvo i biogennye elementy vo vnutr. vodoemakh i morskikh vodakh: Mat. V Vseros. simp. (10–14 Sent. 2012 g.)* [Organic matter and biogenic elements in inland waters and sea waters: Proceed. V All-Russ. symp (Sept. 10–12, 2012)]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2012. P. 361–366.

Onezhskoe ozero. Atlas [Lake Onego. Atlas]. Ed. N. N. Filatov. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2010. 151 p.

RD 52.24.420-2006. Biokhimicheskoe potreblenie kisloroda v vodakh. Metodika vypolneniya izmerenii sklyanochnym metodom [Biochemical oxygen consumption in waters. The light-and-dark-bottle measurement procedure]. Rostov-on-Don: GKhl, 2006. 19 p.

RD 52.24.421-2012. Khimicheskoe potreblenie kisloroda v vodakh. Metodika izmerenii titrimetricheskim metodom [Chemical consumption of oxygen in waters. The measurement procedure by titrimetric method]. Rostov-on-Don: Rosgidromet, 2012. 19 p.

Sabylina A. V. Khimicheskii sostav vody Onezhskogo ozera [Chemical composition of the Lake Onega water]. *Krupneishie ozera-vodokhranilishcha Severo-Zapada evropeiskoi territorii Rossii: sovr. sostoyanie i izm. ekosistem pri klimatich. i antropogennykh vozdeistviyakh* [The largest lakes-reservoirs in the north-west of the European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and anthropogenic impact]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2015. P. 61–67.

Sabylina A. V., Ryzhakov A. V. Onezhskoe ozero i ego pritoki. Khimicheskii sostav vody ozera [Lake Onego and its tributaries. The chemical composition of the lake water]. *Sostoyanie vodnykh ob'ektov Respubliki Kareliya po rezul'tatam monitoringa 1998–2006 gg.* [The state of the water bodies in the Republic of Karelia according to the monitoring results of 1998–2006]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2007. P. 29–40.

Sabylina A. V., Efremova T. A., Ryzhakov A. V. Soderzhanie belkov v Onezhskom i Ladozhskom ozerakh

i rekakh Svir' i Neva [Protein content in Lakes Onego and Ladoga and the Svir and Neva Rivers]. *Ekol. khim.* [Environmental Chem.]. 2017. Vol. 26, no. 2. P. 79–86.

Shvets L. D. Hidrologicheskaya izuchennost' Onezhskogo ozera i ego basseina [Hydrological study of Lake Onego and its basin]. *Issled. rezhima i raschety vodno-go balansa ozer-vodokhranilishch Karelii* [Regime studies and water balance calculations of the lake-reservoirs in Karelia]. Leningrad, 1977. Iss. 2. P. 3–24.

Skopintsev B. A. Organicheskoe veshchestvo v prirodnykh vodakh (vodnyi gumus) [Organic matter in natural waters (water humus)]. *Tr. GOIN* [SOI Proceed.]. 1950. Iss. 17(29). 290 p.

Tregubova T. M., Kulish T. P. Kinetika biokhimi-cheskogo potrebleniya kisloroda v vode ozera [Biochemical oxygen demand kinetics in lake water]. *Antropogennoe evtrofirovanie Ladozhskogo ozera* [Anthropogenic eutrophication of Lake Ladoga]. Leningrad: Nauka, 1982. P. 106–116.

Zobkov M. B., Zobkova M. V. Ustroistvo dlya opredeleniya organicheskogo ugleroda v vode s fotokhimicheskim persul'fatnym okisleniem v sisteme nepreryvnogo gazovogo potoka i IK-Fur'e spektrometricheskimi detektirovaniem [A device for determining organic carbon in water with photochemical persulfate oxidation in a continuous gas flow system and FTIR spectrometric detection]. *Zavodskaya lab. Diagnostika materialov* [Factory lab. Material diagnostics]. 2015. No. 8. P. 10–15.

Ostapenia A. P., Parparov A., Berman T. Lability of organic carbon in lakes of different trophic status. *Freshwater Biol.* 2009. Vol. 54. P. 1312–1323. doi: 10.1111/j.1365-2427.2009.02183.x

Sabylina A. V., Lozovik P. A., Zobkov M. B. Water chemistry in Onega Lake and its tributaries. *Water Resources.* 2010. Vol. 37, no. 6. P. 842–853. doi: 10.1134/S0097807810060102

Received November 19, 2019

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Леонов Александр Васильевич

главный научный сотрудник, д. х. н., проф.
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
Нахимовский пр., 36, Москва, Россия, 117997
эл. почта: leonov@ocean.ru

Зобкова Мария Валентиновна

младший научный сотрудник лаб. гидрохимии
и гидрогеологии
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185030
эл. почта: rincalika21@yandex.ru
тел.: (8142) 576541

CONTRIBUTORS:

Leonov, Alexander

Shirshov Institute of Oceanology,
Russian Academy of Sciences
36 Nakhimovsky Ave., 117997 Moscow, Russia
e-mail: leonov@ocean.ru

Zobkova, Maria

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
50 Al. Nevsky Ave., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: rincalika21@yandex.ru
tel.: (8142) 576541