

УДК 556.114.7: 546.21: 543.632. 14

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗВИТИЯ БПК В ДЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ВОДОЙ ИЗ РАЗНОТИПНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ

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*

Представлены данные длительных экспериментов (продолжительностью 84–126 сут) по изучению кинетики биохимического потребления кислорода (БПК) в пробах воды, отобранных из более чем 30 водоемов Карелии, а также в Белом море в 2012–2017 гг. Эксперименты проводились в условиях двух различных температур (10 и 20 °С, а в ряде случаев – при 2 и 10 °С) для оценки температурного коэффициента реакции. Для описания динамики развития БПК использованы два подхода: первый основан на обобщении данных, ранее полученных в результате экспериментов с естественными, загрязненными природными и сточными водами, а второй – путем визуальной классификации типов кривых БПК в серии опытов с пробами воды из разнотипных водоемов Карелии. Выявлено, что особенностью длительных экспериментов, проведенных в этой работе, является развитие БПК по «кажущейся экспоненте» (КЭ) в течение 30–80 сут с начала эксперимента в ряде исследованных проб воды. Это отличается от классического случая, когда окисление автохтонного органического вещества проходит за первые 15–20 сут с начала эксперимента по экспоненциальной кривой. Проведено сравнение значений кинетических параметров развития кривых БПК, рассчитанных как по КЭ, так и по экспоненте за 15–20 сут. По результатам представленных в статье экспериментов определены и объяснены условия формирования КЭ. Объяснен процесс образования характерных типов кривых БПК с приостановлением его развития при различных температурных условиях. Выявлено, что в дальнейшем кинетические параметры длительных БПК-тестов могут быть использованы совместно с характеристиками органического вещества воды для оценки особенностей ее качества.

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.

A. V. Leonov, M. V. Zobkova. GENERAL CHARACTERISTICS OF BOD KINETICS IN LONG-TERM EXPERIMENTS WITH WATER FROM KARELIAN WATERBODIES OF VARIOUS TYPES

Long-term experiments (84–126 days long) on biochemical oxygen demand (BOD) were conducted to study the BOD kinetics in water samples from more than 30 waterbodies of the Karelian region and from the White Sea in different seasons of 2012–2017. The experiments were conducted under two incubation temperatures (10 and 20 °C or 2 and 10 °C) to estimate the temperature coefficient. Two approaches were applied to de-

scribe the BOD kinetics. The first one originated from a compilation of the data previously obtained for natural, contaminated and waste waters. The second one was based on visual classification involving BOD curves plotted for different waterbodies of Karelia. The distinctive feature of the long-term BOD test conducted here is that the BOD curve developed by the "apparent exponent" (APE) model during 30–80 days from the beginning of the experiments in some studied cases. This situation is completely different from the classical case, where autochthonous organic matter oxidation follows the exponential model in the first 15–20 days. BOD curve kinetic parameters were compared for epy APE and exponential models. The origins of APE curve formation were identified and described. The suspension of BOD development under various temperature conditions was explained. In the future, long-term BOD tests can be applied for water quality assessment together with the characteristics of organic matter content.

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

*Памяти
Петра Александровича Лозовика*

Введение

Особенности кинетики биохимического потребления кислорода (БПК) часто используют для характеристики окислительной трансформации компонентов органического вещества (ОВ) в природных водах (относительно чистых и загрязненных), развития продукционно-деструкционных процессов, а также при изучении проблем качества водных ресурсов. Кроме того, актуальная задача современных исследований состояния водных объектов и качества воды – выявление соответствия между показателями БПК, фиксируемого в пробах воды, и концентрациями различных компонентов ОВ в этих водах.

Значения БПК оценивают в опытах разной продолжительности: за одни сутки (БПК₁) – для характеристики продукционно-деструкционных процессов; за 5 сут (БПК₅) – для ориентировочной оценки качества воды; за 20 сут (БПК₂₀) – для оценки расходования O₂ на окисление лабильной фракции ОВ в исследуемой воде.

В большинстве случаев для описания кинетики БПК в отечественных и зарубежных исследованиях традиционно используется уравнение 1-го порядка Стритера – Фелпса:

$$[\text{БПК}_t] = [\text{БПК}_n] \times (1 - e^{-k \times t}), \quad (1)$$

где БПК_t – значения БПК в разные моменты времени *t*, мг O₂/л; БПК_n – значения полного БПК на окисление лабильной фракции ОВ (часто за БПК_n принимается значение БПК₂₀), мг O₂/л; *k* – константа скорости БПК, сут⁻¹. По значениям *k* и БПК_n оценивается начальная скорость процесса – $v_1 = k \times [\text{БПК}_n]$, мг O₂/(л × сут).

Уравнение (1) описывает развитие БПК в эксперименте по экспоненциальной зависимости (характерное для относительно чистых

природных вод). Кинетические параметры процесса оценивают по результатам измерений БПК в разные моменты времени *t*. Однако можно оценить значения параметров БПК по двум отдельным измерениям за время *t*₁ и *t*₂ [Бикбулатов, Бикбулатова, 1993]. Комбинация уравнения (1) для двух сроков времени *t*₁ и *t*₂ позволяет получить уравнение (2):

$$\frac{[\text{БПК}_{t_2}]}{[\text{БПК}_{t_1}]} = \frac{1 - e^{-k \times t_2}}{1 - e^{-k \times t_1}}. \quad (2)$$

При *t*₂ = 2 *t*₁ уравнение (2) преобразуется в линейный тип:

$$[\text{БПК}_{t_2}] / [\text{БПК}_{t_1}] = (1 - e^{-k \times t_1}), \quad (3)$$

из которого легко найти значения *k* и БПК_n:

$$k = 1/t \times \ln \{[\text{БПК}_{t_1}] / (2 \times [\text{БПК}_{t_1}] - [\text{БПК}_{t_2}])\}, \quad (4)$$

$$[\text{БПК}_n] = ([\text{БПК}_{t_2}] / (2 \times [\text{БПК}_{t_1}] - [\text{БПК}_{t_2}])). \quad (5)$$

Если *t*₂ = 3 *t*₁, то уравнение (2) преобразуется в квадратное уравнение:

$$[\text{БПК}_{t_1}] / [\text{БПК}_{t_1}] = 1 - e^{-k \times t_1} + e^{-2 \times k \times t_1}, \quad (6)$$

из которого также можно установить значение $e^{-k \times t_1}$ и после его логарифмирования вычислить значение *k*, а затем и [БПК_n]:

$$[\text{БПК}_t] = [\text{БПК}_{t_1}] \times (1 - e^{-k \times t_1}). \quad (7)$$

Значение *k* отражает степень лабильности ОВ: чем выше значение *k*, тем более биохимически лабильно ОВ, и при этом предельное значение БПК_n будет достигнуто намного быстрее. Основной смысл взаимосвязи значений БПК_n и *k* состоит, по-видимому, в оценке скорости окисления ОВ. В отечественной литературе этот факт не обсуждается и нет конкретных рекомендаций по определению кинетических параметров процесса БПК, важных именно для характеристики окисления и преобразования ОВ. В соответствии со значениями *k* ОВ подраз-

деляется по степени биоразлагаемости на: биологически мягкие ОВ ($k \geq 0,3 \text{ сут}^{-1}$); промежуточные ОВ ($0,06 \leq k < 0,3 \text{ сут}^{-1}$) и биологически жесткие ОВ ($k < 0,06 \text{ сут}^{-1}$) [Каплин, 1979].

Экспоненциальное уравнение, как правило, используется для описания развития БПК за первые 20 сут эксперимента. При этом все наблюдаемые значения БПК на участках кривых свыше 20 сут не отражаются этим уравнением. Наличие в испытываемой воде загрязняющих веществ оказывает влияние на кинетику БПК, и его развитие во времени может отступать от классического экспоненциального закона (в динамике БПК появляется задержка развития с начала эксперимента). Несмотря на то, что экспоненциальное уравнение не может описать развитие БПК в длительных экспериментах, оно часто применяется как в отечественных, так и в зарубежных исследованиях БПК без должной корректировки его развития на разных стадиях.

Предложены разные типы кинетических уравнений для описания экспериментов по БПК, включая случаи, когда развитие БПК отстает от экспоненты [Леонов, 1974; Айзатуллин, Леонов, 1977]. Эти уравнения могут быть применимы к обработке разнообразных данных по БПК независимо от вида кривых и продолжительности экспериментов. Более 40 лет назад для характеристики развития БПК были предложены двенадцать типов уравнений (классификация 1) [Леонов, 1974], из них наиболее часто используются следующие:

экспоненциальный (E):

$$\text{БПК} = [O_2]_l (1 - e^{-kt});$$

автокаталитический (A):

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

экспоненциально-автокаталитический (EA):

$$\text{БПК} = [O_2]_l (1 - e^{-kt}) + [B_{02}(e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t});$$

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):

$$\text{БПК} = [O_2]_l (1 - e^{-kt}) + \omega_s t;$$

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):

$$\text{БПК} = [O_2]_l (1 - e^{-kt}) + [B_{02}(e^{w_2 t} - 1)] / (1 + \eta_{02} e^{w_2 t}) + \omega_s t;$$

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, сут; k_i – константа скорости БПК I-го порядка, сут^{-1} ; k_{ki} , w_1 , w_2 – константы скорости БПК II-го порядка ($\text{л} \times \text{мг} O_2^{-1} \times \text{сут}^{-1}$); v_1 , ω_s – соответственно скорости БПК на I-й стадии и на линейном участке БПК, $\text{мг} O_2 / (\text{л} \times \text{сут})$; $[O_2]_l$, $[O_2]_l''$ – предельные значения БПК соответственно на I-й и II-й стадиях, $\text{мг} O_2 / \text{л}$; B_{01} , B_{02} , η_{01} , η_{02} – параметры, определяемые при обработке БПК-кривых ($[B_{0i}] = k_i / k_{ki}$; $[B_{01}] = k_1 / k_{k1}$; $[B_{02}] = k_2 / k_{k2}$; $[\eta_{01}] = [B_{01}] / [O_2]_l'$; $[\eta_{02}] = [B_{02}] / [O_2]_l''$).

В природных, загрязненных и сточных водах могут присутствовать вещества, которые ингибируют окисление ОВ или характеризуются совершенно разными значениями констант скорости окисления ОВ. Независимо от сложности получаемых в экспериментах типов БПК-кривых необходимо проводить кинетический анализ данных экспериментов, оценивать значения кинетических констант процесса и на их основе выявлять особенности кинетики процесса окисления компонентов ОВ в пробах воды из разных водных объектов.

Идея совместного использования информации по долгосрочной кинетике БПК и содержанию ОВ для характеристики водных объектов была предложена Петром Александровичем Лозовиком, который много лет посвятил исследованию ОВ и его компонентов, а также продукционно-деструкционных процессов на основе кинетики БПК. Поэтому авторами было принято решение продолжить эту работу. В связи с имеющимся большим массивом данных по долгосрочным экспериментам БПК, которые в дальнейшем могут быть использованы для классификации природных вод, установления взаимосвязи с органическим веществом и его компонентами, а также оценки качества воды, необходимо было первоначально подобрать подход к анализу данных БПК-кривых. Поэтому в задачи исследования на этом этапе обобщения экспериментальных данных входило:

- установление и характеристика особенностей типов БПК-кривых;
- выявление оптимального подхода к анализу типов БПК-кривых для определения значений кинетических параметров БПК.

Материалы и методы

Всего за 2012–2017 гг. было проведено свыше 200 экспериментов по БПК с пробами воды, отобранными из более чем 30 разнотип-

ных водоемов Карелии. В 2012 г. исследования проводились на озерах Урос, Вендюрское, Вегарусъярви, Салонъярви, Крошнозеро, Святозеро, Валгомозеро, Яндомозеро, Урозеро; в 2013 г. – на Белом море, Онежском озере (в Петрозаводской и Кондопожской губах, центральном плесе), р. Шуе, озерах Сямозеро, Шотозеро, Каменное (центральном плесе и губе Камалаhti); в 2014 г. – на озерах Ладожском и Онежском (эпилимнион и гиполимнион), Верхнем и на р. Нева (от истока до устья); в 2015 г. – на озерах Онежском (Петрозаводская губа, центральный плес) и Ладожском (около о. Валаам, на выходе из шхер Сортавалы); в 2016 г. – на оз. Онежском (Петрозаводская губа, центральный плес), р. Шуе и оз. Ладожском (около о. Валаам, на выходе из шхер Сортавалы, в зал. Хиденселькя); в 2017 г. – на оз. Онежском (Петрозаводская губа, центральный плес) и р. Шуе. Для ряда водных объектов отбор проб проводился в различные сезоны для получения данных, характеризующих внутри- и межгодовые отличия в кинетике БПК.

Постановка опытов по кинетике БПК осуществлялась по следующей схеме. После доставки в лабораторию пробы воды помещались в термостаты для установления соответствующей температуры и аэрировались для достижения равновесного содержания O_2 в воде. После чего они разливались по склянкам и термостатировались в темноте (при 2, 10 и 20 °С). Содержание O_2 в склянках фиксировалось в начальный момент времени и через 3, 7, 14, 21, 35, 49, 70, (84), 91 и 126 сут инкубации проб воды (в ряде экспериментов эти сроки определения менялись). В течение пробоотбора дополнительно ставилась контрольная кислородная склянка для определения БПК при транспортировке пробы в лабораторию. В дальнейшем эта величина добавлялась к значению BPK_n . Для продолжения экспериментов, в которых наблюдалось значительное снижение концентрации O_2 , проводилась повторная их постановка с использованием воды, сохраняемой в термостате параллельно с исследуемой водой. Эта вода дополнительно насыщалась O_2 , затем разливалась по склянкам. В них продолжали проследивать остаточные концентрации O_2 , что позволяло получить полную картину изменений концентрации растворенного O_2 в пробах воды. Растворенный в воде O_2 определяли по методу Винклера [РД..., 2006]. Перед постановкой опытов в пробах воды также определялись значения химического потребления кислорода (ХПК) воды [РД..., 2012].

Серия опытов (продолжительностью до 84–126 сут) выполнялась одновременно

при температурах 10 и 20 °С, а также при 2 и 10 °С. Известны примеры продолжительных исследований кинетики БПК для изучения особенностей трансформации ОВ в природных водах, выполненных на основе экспериментов с пробами воды, – длительностью 5–10 сут (на примере Можайского водохранилища [Леонов, Бердавцева, 1986, 1990]) и ~ 30 сут (для разных притоков Рыбинского водохранилища [Бикбулатов, Бикбулатова, 1993]). Подобные исследования проводятся и в других странах [Ostapenia et al., 2009; Sullivan et al., 2010]. Следует сказать, что полученная в 2012–2017 гг. серия данных по кинетике БПК в пробах воды из водоемов Карелии существенно отличается от выполненных ранее исследований по масштабам одновременных долгосрочных исследований водных объектов, по продолжительности экспериментов, а главное, по разнообразию выявленных сезонных особенностей развития процесса в природных водах.

Результаты и обсуждение

В процессе выполнения экспериментов по БПК были выделены характерные основные типы БПК-кривых. Их предварительная классификация (далее – классификация 2) была предложена П. А. Лозовиком задолго до завершения экспериментальных исследований и включала три типа кривых – экспоненциальный, линейный и каскадный (в последнем были отмечены две модификации, 3а и 3б, с отличиями развития II-й стадии БПК при 10 и 20 °С) (рис. 1).

Несмотря на то, что классификации БПК-кривых 2 и 1 не связаны друг с другом, между ними

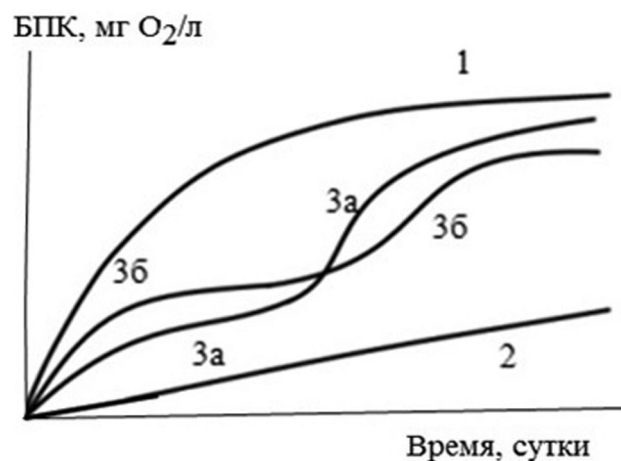


Рис. 1. Типы кинетических кривых БПК: (1) – экспоненциальный, (2) – линейный, (3а) – каскадный при 10 °С, (3б) – каскадный при 20 °С

Fig. 1. BOD curve kinetic types: (1) – exponential, (2) – linear, (3а) – multistage at 10° C, (3б) – multistage at 20° C

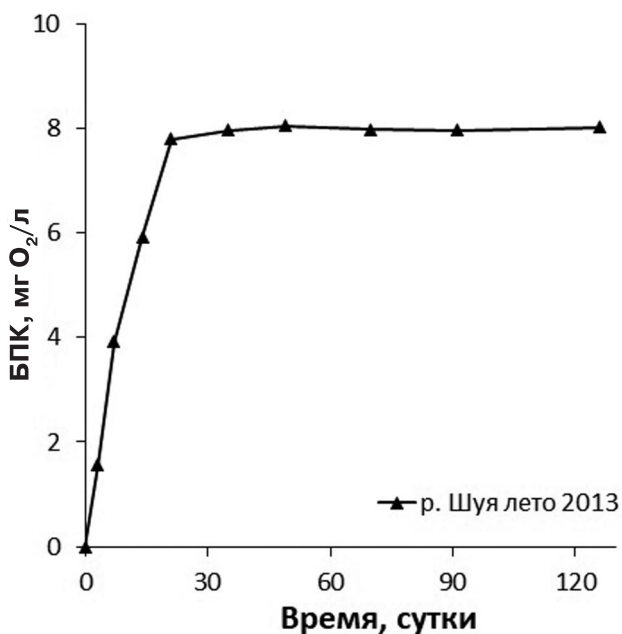


Рис. 2. Развитие БПК в одну стадию (по E-типу) при 20 °C в р. Шуя летом 2013 г.

Fig. 2. BOD kinetic by one stage (E-type) at 20 °C in the Shuya river in summer 2013

в названиях типов кривых нет фундаментальных противоречий. Классификация 1 характеризует особенности развития процесса в длительных экспериментах (названия кривых включают функции, используемые для анализа кинетики БПК), а классификация 2 основана на визуальном сравнении развития процесса в пробах воды из разных водоемов Карелии. В целом две классификации дополняют друг друга, что очень полезно для более полного анализа формирования, обозначения и последующей обработки различных типов развития БПК.

Развитие БПК представляется в виде осредненной кривой, проведенной по всем определениям остаточных концентраций O₂. Точки, которые ложатся далеко от средней кривой, отбраковывают. В этих экспериментах было отбраковано ~ 25 измерений (или ~1,2 % общего числа измерений), что свидетельствует о высоком качестве работ.

В результате исследования были выделены и охарактеризованы особенности типов развития БПК с ориентацией на классификации 1 и 2:

I. Экспоненциальный тип развития БПК (E-тип) – обычно означает активное развитие процесса с начала эксперимента за первые 15–20 сут (продолжительность I-й стадии окисления фракции автотрофного ОВ [Леонов, 1974]). Отличительной особенностью кинетики БПК в водоемах Карелии является его развитие не только по классической экспоненте,

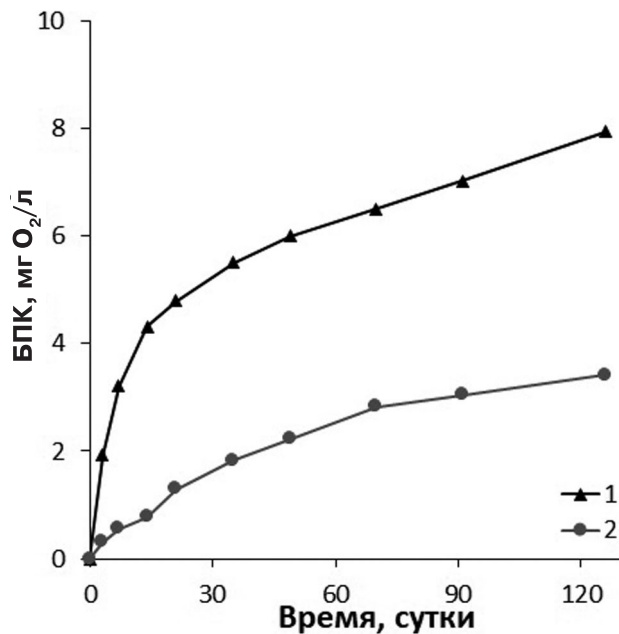


Рис. 3. Развитие БПК по EL-типу в устье р. Невы: (1) – при 20 °C весной и (2) – при 10 °C летом 2014 г.

Fig. 3. BOD kinetic by EL-type in the mouth of the Neva river: (1) – at 20 °C in spring and (2) – at 10 °C in summer 2014

но и по «кажущейся экспоненте» (КЭ) – медленное развитие экспоненты, которое приходится в разных случаях на период 30–80 сут.

Для долгосрочных экспериментов с пробой воды из водоемов Карелии E-тип развития БПК не связан с фиксируемой продолжительностью активного потребления O₂, так как при длительном изучении процесса E-тип характеризует только его начальную стадию. Развитие БПК (по E-типу) завершается после 15–20 сут с выходом БПК на плато (означает завершение окисления ОВ), что связано либо с полным окислением лабильного ОВ, либо с полным расходом растворенного O₂ в исследуемой воде. В анализируемой серии экспериментов развитие только I-й стадии БПК в течение 15–20 сут отмечено при 20 °C в пробе воды из устья р. Шуя летом 2013 г. При этом завершение процесса в рамках одной стадии не означало полного окисления ОВ, а являлось результатом полного исчерпания растворенного O₂ в воде за 20 суток (рис. 2). Однако в большинстве случаев в серии экспериментов при 10 и 20 °C было отмечено мультистадийное развитие БПК: с начала опыта до 15–20 сут отмечен E-тип БПК (период I-й стадии), далее выход на плато, затем при наличии в воде растворенного O₂ процесс БПК не останавливался (и как вариант, продолжался по линейному типу до конца эксперимента с формированием в итоге EL-типа общего развития БПК) (рис. 3).

Опыт применения уравнений, включающих описание двух стадий БПК (совпадает с E-типом БПК по классификации 1), показал свои преимущества перед применением одностадийного уравнения (E-типа). Выделение линейной стадии позволяет более четко определить значение BPK_n для I-й стадии процесса [Бикбулатов, Бикбулатова, 1993] и точнее описывать развитие БПК в экспериментах продолжительностью свыше 20 сут [Sullivan et al., 2010].

II. Линейный тип развития БПК (L-тип).

Обычно линейная стадия следует за I-й стадией, развивающейся по E-типу, или при исходной его задержке – по A-типу (или по автокатализу). Линейное развитие БПК (по L-типу) после его начального участка (по E- или A-типу) регистрируется в долгосрочных экспериментах с относительно чистыми и загрязненными пробами морских вод [Леонов, 1974]. Выявленный в данной серии L-тип развития БПК с начала эксперимента, очевидно, следует признать разновидностью кинетики процесса в пробах воды из водоемов Карелии, причем на выделенных линейных участках отмечается повышенная скорость БПК во многих длительных экспериментах. Эта стадия отсутствует только при полном исчерпании растворенного O_2 в испытываемой воде (либо в ходе I-й стадии процесса, либо после развития следующей, II-й стадии). Случаи фиксирования линейного развития БПК следует рассматривать особенно тщательно для логичного объяснения формирования именно такого типа БПК с начала постановки опыта.

В экспериментах с пробами воды из водоемов Карелии выделяется несколько вариантов осредненного развития БПК по L-типу в разные сезоны (рис. 4). Так, при 10 °C L-тип установлен в воде озер Вендюрское, Вегарусъярви, Салонъярви, Урозера, Урос, Сямозера, Шотозера, Верхнее, а также Петрозаводской губы. При 20 °C высокие скорости БПК отмечены после I-й стадии до полного потребления растворенного O_2 в воде оз. Верхнее в период открытой воды 2014 г. Отметим, что линейное развитие БПК может быть следствием оцениваемого итогового «осредненного» изменения БПК во времени t в ходе всего длительного эксперимента. Линейный тип с начала эксперимента следует воспринимать как особенность кинетики БПК в водных объектах Карелии.

Более тщательный анализ первичных данных таких экспериментов показывает, что в первые 10–15 сут имеется развитие I-й стадии БПК (по E-типу), которая отличается малыми значениями BPK_n ($<0,25$ мг O_2 /л). Изменения значений БПК на этом начальном этапе «теряются»

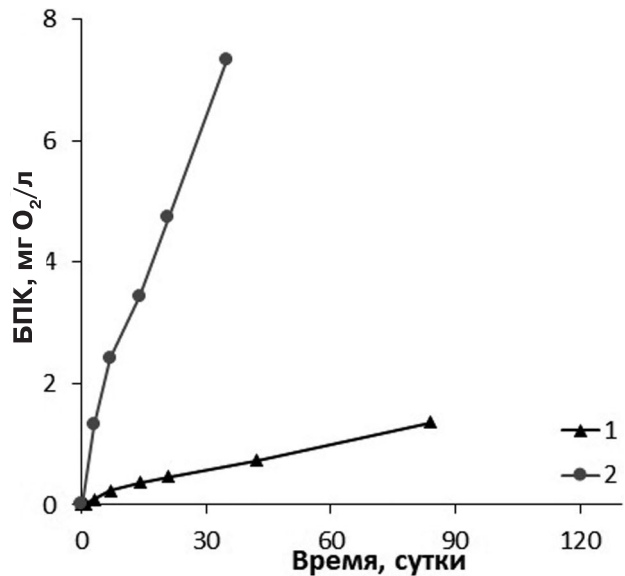


Рис. 4. Условное развитие БПК по L-типу: (1) – при 10 °C в оз. Вендюрское зимой 2012 г. и (2) – при 20 °C в оз. Верхнее летом 2014 г.

Fig. 4. Relative BOD kinetic by L-type: (1) – in Lake Vendurskoe in winter 2012 at 10 °C and (2) – in Lake Verkhnee in summer 2014 at 20 °C

на фоне повышенных значений БПК, фиксируемых в последующие периоды на линейном участке. Очевидно, в экспериментах, где в воде много аллохтонного ОВ, при низкой температуре процесс его окисления развивается довольно медленно. При таких условиях имеющееся в воде ОВ не может активно окисляться, и поэтому в начальные сроки оно не обнаруживается (или при среднем общем изменении БПК не фиксируется). Однако в таких водах при 20 °C в экспериментах отмечается более выраженное развитие БПК на I-й стадии по E-типу.

III. Каскадный тип развития БПК.

В экспериментах продолжительностью более 100 сут независимо от особенностей исследуемых вод регистрируется несколько стадий БПК. Каскадное (или мультистадийное) развитие БПК визуально отмечается, как правило, при исследовании процесса в пробах загрязненных природных, а также сточных вод. В экспериментах с водой из водоемов Карелии было выделено два типа развития каскадного БПК с вариациями развития I-й стадии процесса при температурах 10 и 20 °C (рис. 5).

Каскадный тип развития часто отмечается в экспериментах при 20 °C с пробами относительно чистой морской воды [Леонов, 1977]. Вода поверхностного слоя Белого моря – это речной сток, разбавленный морской водой. Данные эксперимента с водой из Белого моря (рис. 5) показывают, что в поверхностных водах при 20 °C развитие БПК описывается уравне-

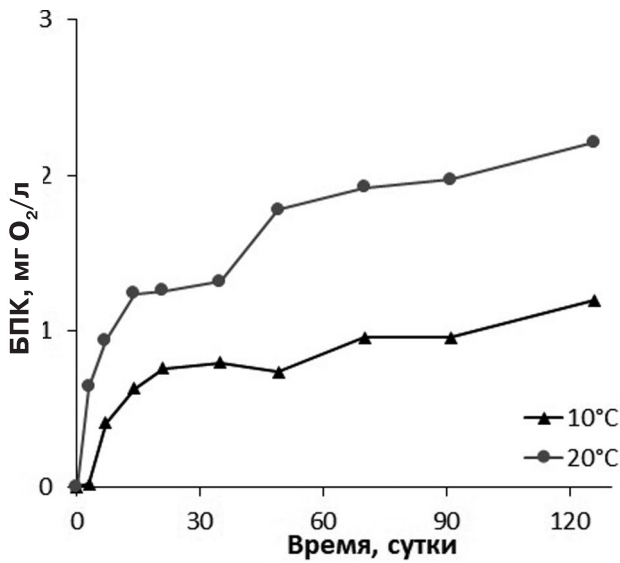


Рис. 5. Развитие БПК при 10 и 20 °С в воде из Белого моря летом 2013 г.
 Fig. 5. BOD kinetic at 10 and 20 °C in the White Sea water in summer 2013

нием ААL-типа (две стадии по А-типу + линейная составляющая):

$$\text{БПК} = 0,357 \times (e^{0,436t} - 1) / (1 + 0,313 \times e^{0,436t}) + 4,87 \times 10^{-10} \times (e^{0,493t} - 1) / (1 + 1,32 \times 10^{-9} \times e^{0,493t}) + 0,0056 \times t,$$

со значениями параметров БПК на I-й стадии: $[O_2]'$ = 1,14; w_1 = 0,436; B_{01} = 0,357; v_1 = 0,117; ω_s = 0,0056. При 10 °С развитие БПК описывается уравнением AL-типа (фиксируется одна стадия А-типа с линейным продолжением до конца эксперимента):

$$\text{БПК} = 0,0506 \times (e^{0,338t} - 1) / (1 + 0,0767 \times e^{0,338t}) + 0,0042 \times t,$$

при значениях кинетических параметров: $[O_2]'$ = 0,66; w_1 = 0,338; B_{01} = 0,0506; v_1 = 0,0113; ω_s = 0,0042 (рис. 5). Отметим, что в длительных экспериментах с пробами относительно чистых морских и океанических вод развитие БПК, как правило, соответствовало EL- и AL-типам с предельными значениями $[O_2]'$ на I-й стадии, близкими к наблюдаемым в экспериментах с водой из Белого моря (0,66–1,14 мг O_2 /л) и с очень близкими значениями скорости БПК на линейных участках (ω_s = 0,0042–0,0056 мг O_2 /(л × сут)) [Леонов, 1977].

В относительно чистых природных водах при длительной экспозиции проб воды развитие БПК прослеживается в две стадии: I-я стадия может развиваться довольно активно (по E-типу) или с некоторой задержкой во времени (по А-типу), а II-я развивается линейно (по L-типу). Комбинация этих вариаций дает

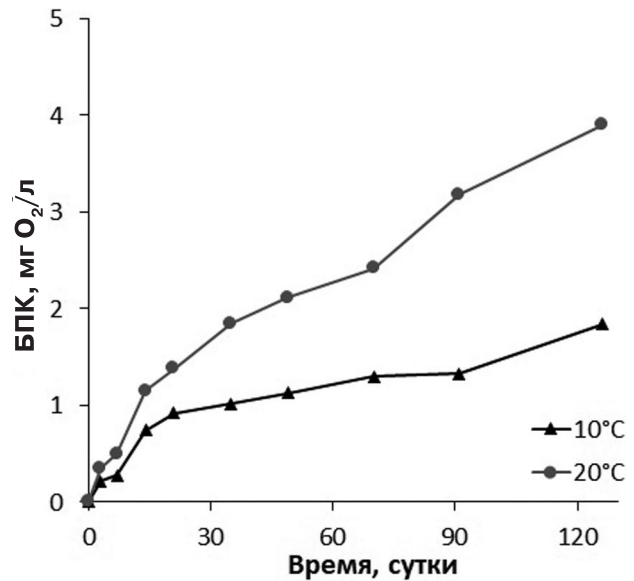


Рис. 6. Развитие БПК (по AL-типу) в оз. Каменное летом 2013 г. при 10 и 20 °С
 Fig. 6. BOD kinetic (AL-type) in Lake Kamennoe in summer 2013 at 10 and 20 °C

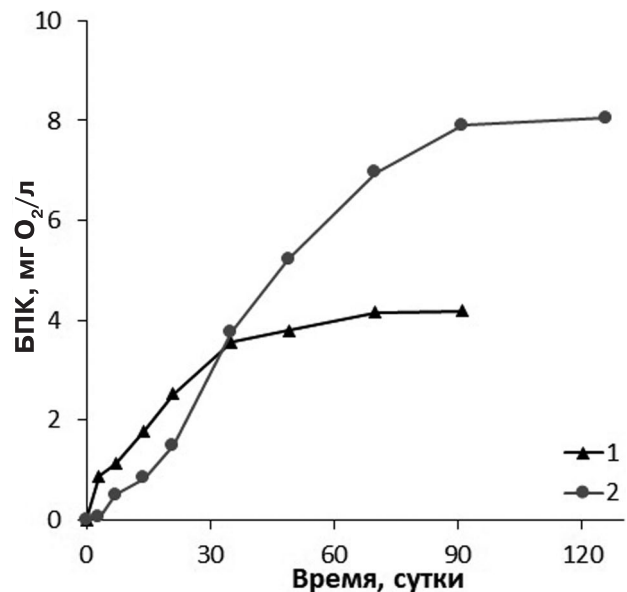


Рис. 7. Развитие БПК при 20 °С в р. Шуя: (1) – по EA-типу зимой и (2) – по AA-типу весной 2017 г.
 Fig. 7. BOD kinetic at 20 °C in the Shuya river: (1) – by EA-type in winter and (2) – AA-type in spring 2017

соответственно EL- или AL-типы развития БПК, как, например, в воде из оз. Каменное при 20 и 10 °С (рис. 6). При активизации потребления O_2 , отмечаемого на 30–50-е сут эксперимента, имеет место развитие II-й стадии БПК (по А-типу). При исчерпании в воде растворенного O_2 (или при полном окислении имеющегося в воде OB) для всего периода фиксируется либо EA-, либо AA-тип развития БПК (рис. 7). Если в исследуемой воде по завершении двух стадий

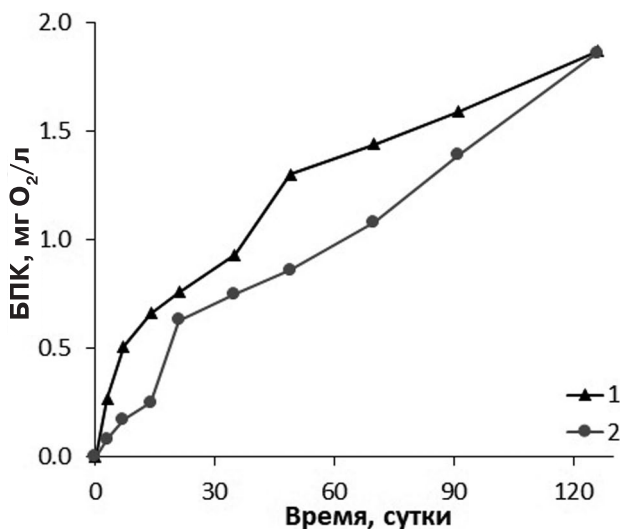


Рис. 8. Развитие БПК при 20 °С: (1) – по EAL-типу в фотическом слое оз. Ладожское осенью 2014 г. и (2) – по AAL-типу в центральной части оз. Онежское весной 2017 г.

Fig. 8. BOD kinetic at 20 °C: (1) – by EAL-type in the Lake Ladoga photic zone in autumn 2014 and (2) – by AAL-type in the Lake Onego central part in spring 2017

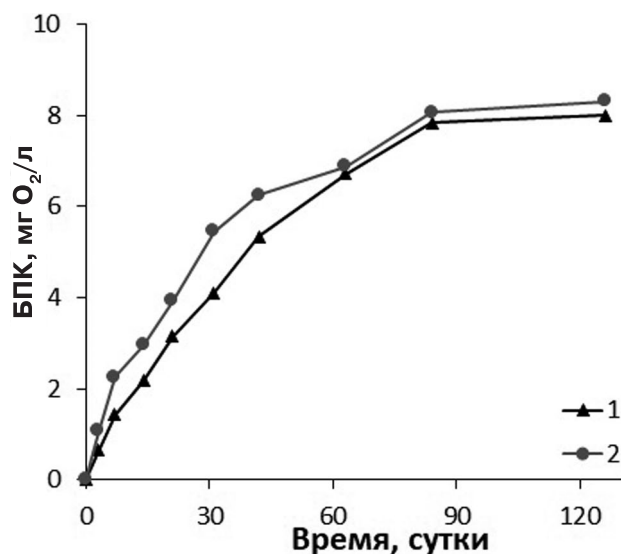


Рис. 9. Развитие БПК по EA-типу при 20 °С с образованием КЭ при истощении растворенного O₂ в воде летом 2012 г.: (1) – оз. Салонъярви; (2) – оз. Яндомозеро

Fig. 9. BOD kinetic by EA-type at 20 °C (development by APE at dissolved O₂ depletion in water in summer 2012): (1) – Lake Salonyarvi and (2) – Lake Yandomozero

остается растворенный O₂, то процесс БПК продолжается, как правило, с развитием линейной стадии, в целом формируя мультистадийное развитие БПК (по EAL- или по AAL-типу) для всего длительного периода эксперимента (рис. 8).

Таким образом, типы кинетических БПК-кривых, полученные в экспериментах с водой из водоемов Карелии, полностью согласуются с ранее предложенной классификацией 1, которая существенно уточняет классификацию 2.

В ходе исследования неоднократно наблюдались случаи длительного развития БПК по «кажущейся экспоненте» КЭ (с начала эксперимента до 30–80-х сут). При 20 °С КЭ фиксировались с формированием плато (в связи с истощением растворенного O₂) в озерах Крошнозеро, Яндомозеро, Салонъярви и реке Шуе (рис. 9). При 10 °С формирование плато происходило при сохранении в воде определенного запаса растворенного O₂ и наблюдалось на различных станциях Онежского и Ладожского озер, а также в воде из среднего по течению участка и из устья р. Нева (рис. 10).

Формирование КЭ объясняется слиянием еще не законченного развития БПК на I-й стадии (по E-типу) с началом II-й стадии (по A-типу) без образования плато на кривой БПК между этими стадиями. Так, фиксация по КЭ при 20 °С наблюдалась в различные сезоны в экспериментах с водой из Кондопожской губы

(EAL-тип); оз. Шотозеро (EA-, AA- и EA-типы, с прекращением процесса из-за полного потребления O₂ за 126 сут); оз. Сямозеро (EAL-, AAL-тип). Наличие разрыва между I-й и II-й стадиями БПК можно увидеть в экспериментах при 10 °С с водой из указанных водоемов (рис. 11). Поэтому есть все основания полагать, что I-ю стадию обязательно следует различать при кинетическом анализе данных в таких экспериментах (иногда даже путем подбора значений БПК_n для этой стадии).

Таким образом, длительное развитие БПК по КЭ (в течение ~ 70 сут) нельзя считать реалистичным результатом окисления однотипного ОВ. Это результат одновременного развития двух стадий процесса БПК вследствие особенностей присутствия или быстро сменяемой последовательной трансформации различных компонентов ОВ в исследуемых водах. Так, содержание автохтонного ОВ в водоемах Карелии меняется мало [Зобкова и др., 2015], поэтому развитие I-й стадии БПК, непосредственно связанной с окислением автохтонного ОВ в водах из разных водоемов, не должно сильно различаться в водоемах одной климатической зоны. Это означает, что окисление автохтонного ОВ на I-й стадии в основном должно осуществляться за первые ~15–20 сут эксперимента. Случаи преобладания автохтонного ОВ отмечались в водоемах с низким удельным водосборным участком ($DF_{уд} < 5$), а также при

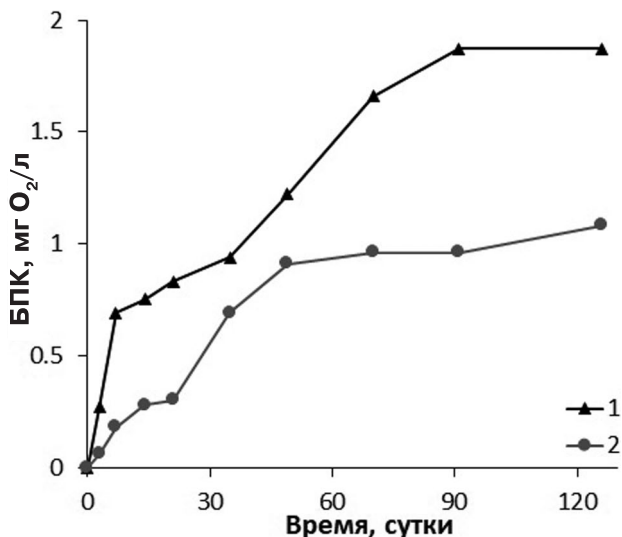


Рис. 10. Развитие БПК при 10 °С с образованием КЭ при наличии в воде растворенного O_2 : (1) – по АА-типу в центральной части оз. Онежское весной и (2) – по ЕА-типу в Кондопожской губе осенью 2013 г.

Fig. 10. BOD kinetic at 10 °C (development by APE at dissolved O_2 presence in water): (1) – by AA-type in the Lake Onego central part in spring and (2) – EA-type in the Kondopoga bay in autumn 2013

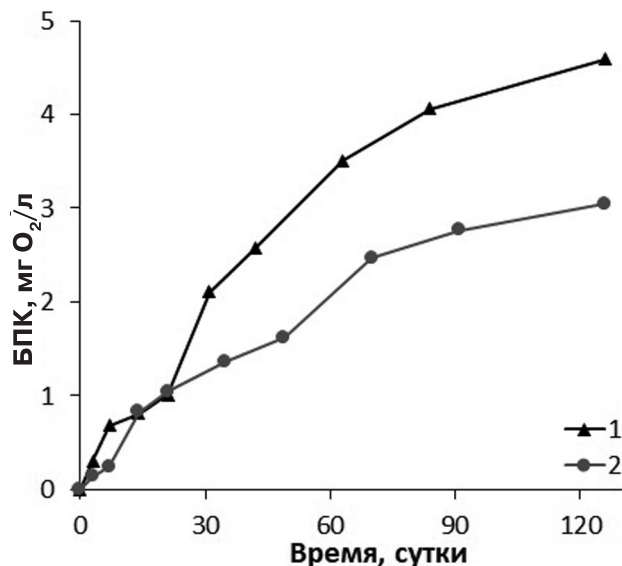


Рис. 11. Развитие БПК при 10 °С с образованием КЭ с сохранением растворенного O_2 в воде: (1) – по ЕАЛ-типу в оз. Валгомозеро осенью 2012 г. и (2) – по ААЛ-типу в воде из истока оз. Ладожское летом 2014 г.

Fig. 11. BOD kinetic at 10 °C (development by APE at dissolved O_2 presence in water): (1) – by EAL-type in Lake Valgomozero in autumn 2012 and (2) – AAL-type in Lake Ladoga in summer 2014

высоком трофическом статусе водоемов [Лозовик и др., 2013; Зобкова и др., 2015]. В поверхностных водных объектах гумидной зоны преобладает аллохтонное ОВ, содержание которого в различных водоемах и водотоках может сильно отличаться [Лозовик и др., 2007; Зобкова и др., 2015]. Это означает, что возможны различия в развитии БПК после I-й стадии: оно может развиваться либо линейно, либо с ускорением при фиксировании II-й стадии БПК. С учетом этих критериев необходимо проанализировать все случаи фиксации развития БПК по КЭ в длительных экспериментах.

Выявленное визуальное развитие БПК по КЭ – это нереальная ситуация, несопоставимая с оцениваемой по БПК картиной окисления ОВ. Согласно классическим понятиям кинетики, БПК-тест оценивает последовательное окисление различных компонентов ОВ, а полученные кинетические характеристики для отдельных стадий процесса характеризуют условия окисления именно различных фракций ОВ (или компонентов, включающих различные соединения биогенных элементов, в частности С и N). Поэтому определение значений кинетических параметров БПК по двум его значениям (ко времени t_1 и $2 t_1$) имеет ограничения: такой метод нельзя применять, если эти значения попадают на участки БПК-кривой, характеризующие разные стадии окисления компонентов ОВ.

Результаты экспериментов, в которых фиксируется развитие БПК по КЭ, можно использовать для проверки адекватности полученных значений кинетических констант по двум точкам [Готовцев, 2016]: для этого сначала следует оценить значения кинетических констант БПК по разным экспериментам и затем сравнить их с параметрами, вычисляемыми на основе традиционного классического анализа, для характеристики окисления ОВ на I-й стадии процесса (по E-типу) [Леонов, 1974]. Поэтому для анализа данных значения кинетических параметров БПК вычислялись по уравнениям (2)–(5) по двум значениям (при времени t_1 и $2 t_1$), снимаемым с БПК-кривых, в которых фиксировалось развитие БПК по КЭ. Затем вычисленные значения кинетических параметров БПК (k , BPK_n и v_1) для многих водоемов Карелии были сгруппированы по сезонам года и рассчитаны средние значения кинетических параметров для каждого из сезонов (табл. 1).

В результате для разных сезонов были установлены следующие диапазоны средних значений параметров: констант скорости процесса, k , в пределах 0,012–0,028 сут⁻¹; BPK_n – 6,7–8,1 мг O_2 /л; начальной скорости, v_1 , – 0,080–0,216 мг O_2 /(л × сут).

Наименьшие значения кинетических параметров БПК (k , BPK_n и v_1) приходились на зимний период, а более высокие наблюдались

Таблица 1. Кинетические параметры процесса БПК и отношения с косвенными показателями содержания ОВ в природных водах (при 20 °С)

Table 1. BOD kinetic parameters and their ratio with parameters of organic matter content in natural waters (at 20 °C)

Сезон Season	ХПК, мг О ₂ /л COD, mg O ₂ /l	БПК _n , мг О ₂ /л BOD _n , mg O ₂ /l	k , сут ⁻¹ k , day ⁻¹	$t_{1/2}^*$, сут $t_{1/2}^*$, day	V_1 , мг О ₂ (л×сут) V_1 , mg O ₂ (l×day)	γ	БПК _n , ХПК мг О ₂ мг О BOD _n COD mg O ₂ mg O	БПК _n ** мг ОВ мг О ₂ мг BOD _n ** мг ОМ ₁ mg O ₂ mg
Зима Winter	24,6	6,7	0,012	58	0,080	1,82	0,25	0,33
Весна Spring	23,5	7,8	0,020	35	0,156	1,93	0,34	0,45
Лето Summer	25,8	7,7	0,028	25	0,216	2,48	0,40	0,53
Осень Autumn	28,5	8,1	0,019	36	0,154	2,36	0,32	0,43
Год Year	25,6	7,6	0,021	33	0,160	2,15	0,33	0,44
Оз. Святозеро, лето, 2012 г. Lake Svyatozero, summer 2012	35,3	48,1	0,032	22	1,539	1,47	1,36	1,81

Примечание. * $t_{1/2}$ – время потребления половины запаса О₂; **среднесезонные значения по всем объектам (за исключением оз. Онежское); γ – температурный коэффициент; m – коэффициент, указывающий тип ОВ.

Note. BOD_n – the ultimate biochemical oxygen demand; k – the rate constant; V_1 – the reaction instant rate, COD – chemical oxygen demand; ОМ – organic matter.

* $t_{1/2}$ – O₂ half-life time; **all water objects (except Lake Onego) seasonal mean values; γ – temperature coefficient; m – organic matter type coefficient.

летом. Этому есть объяснение: зимой ОВ природных вод достаточно трансформировано, не происходит его новообразования за счет фотосинтеза и, как следствие, наблюдаются пониженные скорости окислительной трансформации ОВ и значений его косвенных показателей.

Таким образом, длительное развитие БПК по Е-типу характеризуют относительно низкие значения констант скорости процесса при повышенных величинах О₂, потребляемого за такой период (или значения БПК_n на пределе его фактического содержания в исследуемых водах).

Для экспериментов с водой из оз. Онежское, в которых отмечено развитие БПК по КЭ в течение 0–70 сут, оцененные значения кинетических параметров БПК при 20 °С составляли $k = 0,078$ сут⁻¹, БПК_n = 2,98 мг О₂/л и $v_1 = 0,222$ мг О₂/(л × сут), а при 10 °С – $k = 0,037$ сут⁻¹, БПК_n = 1,47 мг О₂/л, и $v_1 = 0,054$ мг О₂/(л × сут). Время потребления половины запаса О₂ составляло 58 сут для зимы и гораздо меньше для остальных сезонов (25–36 сут). На фоне всех водных объектов значительно выделяется эвтрофное оз. Святозеро. Летом 2012 г., когда в водоеме наблюдалось цвете-

ние воды, были получены самые высокие значения кинетических параметров БПК ($k = 0,032$ сут⁻¹, БПК_n = 48,1 мг О₂/л и $v_1 = 1,539$ мг О₂/(л × сут)) и самое низкое время (22 сут) потребления половины запаса О₂. Одновременно для этого озера были установлены повышенные концентрации в воде общего автохтонного ОВ (9,3 мг С/л), его взвешенной формы (6,3 мг С/л, или 68 %), углеводов (общими и свободными 11,0 и 4,4 мг/л соответственно) и липидов (0,97 мг/л) [Зобкова и др., 2015]. Это указывает на соответствие между оцененными значениями кинетических параметров БПК (k , БПК_n, v_1) и характеристиками ОВ.

По соотношению БПК_n : ХПК можно оценить количество О₂, которое расходуется на окисление единицы массы ОВ. В зимний период отмечено самое низкое соотношение БПК_n : ХПК (0,25 мг О₂/мг О), а в период открытой воды оно колебалось от 0,32 до 0,40 (табл. 1). В водах высокотрофного оз. Святозеро летом 2012 г. это соотношение достигало 1,4, что вызвано ухудшением режима О₂ вследствие цветения воды в водоеме.

С помощью классического метода анализа, основанного на рассмотрении кинетики

процесса [Эммануэль, Кнорре, 1984], были предварительно оценены результаты 33 экспериментов этой серии за 2012–2016 гг. – с пробами воды из озер Яндомозеро, Онежское (центральный плес, Петрозаводская губа), Ладожское (на выходе из шхер Сортавалы, вблизи о. Валаам и зал. Хиденселькя) и р. Шуи в различные сезоны года [Леонов и др., 2018]. Для экспериментов при 20 °С оцененные значения кинетических параметров БПК, развивающегося по Е-типу, составляли: для периода зимы – $k = 0,122 \text{ сут}^{-1}$, $\text{БПК}_n = 2,55 \text{ мг О}_2/\text{л}$ и $v_1 = 0,339 \text{ мг О}_2/(\text{л} \times \text{сут})$; весны – $k = 0,117 \text{ сут}^{-1}$, $\text{БПК}_n = 1,36 \text{ мг О}_2/\text{л}$ и $v_1 = 0,159 \text{ мг О}_2/(\text{л} \times \text{сут})$; осени – $k = 0,126 \text{ сут}^{-1}$, $\text{БПК}_n = 1,04 \text{ мг О}_2/\text{л}$ и $v_1 = 0,131 \text{ мг О}_2/(\text{л} \times \text{сут})$; при 10 °С значения k для периодов зимы, весны и осени составляли соответственно 0,140; 0,094 и 0,138 сут^{-1} , БПК_n – 0,59; 0,63 и 0,79 $\text{мг О}_2/\text{л}$ и v_1 – 0,087; 0,059; 0,121 $\text{мг О}_2/(\text{л} \times \text{сут})$ [Леонов и др., 2018].

Таким образом, вычисленные по КЭ для разных сезонов значения параметров кинетики БПК не соответствуют характеристикам окисления ОВ на I-й стадии процесса: значения k почти на порядок ниже, и поэтому итоговые величины v_1 нельзя использовать для характеристики скоростей БПК на окисление имеющихся в воде фракций ОВ. Этот вывод – свидетельство нереальности развития БПК по длительной экспоненте (или по КЭ) на I-й стадии процесса. Однако полученные результаты не отрицают возможности вычисления параметров процесса по двум точкам (в этом случае два значения времени должны «попадать» в I-ю стадию процесса).

Проведенный анализ показал, что повышенные концентрации аллохтонного ОВ в исследуемых водах могут влиять на кинетику БПК и объяснять случаи формирования КЭ продолжительностью до 30–80 сут. В то же время БПК-данные, вычисленные по КЭ, нельзя использовать для корректной оценки расхода О_2 на окисление лабильных фракций ОВ. В таких случаях устанавливаемое по кинетике БПК значение БПК_n в 2–3 раза выше значения БПК_{20} (именно оно традиционно принимается за БПК_n , расходуемое на окисление лабильных фракций ОВ).

Температурная зависимость скорости окисления ОВ может быть отражена температурным коэффициентом γ , который рассчитывается по формуле:

$$\ln[(v_1)_{T_2}/(v_1)_{T_1}] = [(T_2 - T_1)/10] \times \ln \gamma,$$

где $(v_1)_{T_2}$ и $(v_1)_{T_1}$ – скорости при температурах T_2 и T_1 соответственно. Если $T_2 = 20 \text{ °С}$ и $T_1 = 10 \text{ °С}$, то $\gamma = (v_1)_{20}/(v_1)_{10}$. Необходимо отметить особенность расчета γ для биохими-

ческого окисления ОВ в природных водах. Для химических реакций его можно рассчитать по значениям скоростей процесса, а также по оцененным константам скорости. Чтобы охарактеризовать процесс БПК, значение γ можно вычислить только по скоростям процесса. Дело в том, что температурные зависимости для $[\text{БПК}_n]$ и k несколько иные, чем для v_1 . Это связано с тем, что k не является характеристикой отдельной реакции, а отражает совокупность реакций, связанных с потреблением О_2 различными веществами. Значения $[\text{БПК}_n]$ не являются показателями содержания ОВ, а отражают количество О_2 , которое расходуется на окисление ОВ за длительный период времени. Также важно, как оцениваются значения кинетических параметров процесса БПК по результатам экспериментов. Используя температурный коэффициент γ , с учетом среднесезонной температуры воды в водоемах (T), можно найти истинную скорость трансформации ОВ, характерную для каждого из сезонов:

$$(v_{20}/v_T) = \gamma^{(20-T)/10}$$

и

$$v_T = v_{20}/\gamma^{(20-T)/10}.$$

Если рассмотреть температурную зависимость скорости потребления О_2 , затрачиваемого на биохимическое окисление ОВ, то среднее значение температурного коэффициента γ по всем водоемам было наименьшим зимой, а в период открытой воды увеличивалось от весны к лету, снижаясь осенью (табл. 1).

Полученные значения скорости окисления ОВ при температурах $< 20 \text{ °С}$ могут отражать истинную картину трансформации ОВ в водных объектах. Наибольшие скорости окисления ОВ отмечаются летом (активно идет его новообразование за счет фотосинтеза и наиболее высоких температур водной среды), наименьшее – зимой (при достаточно сильной трансформированности ОВ, отсутствии его новообразования и низкой температуры воды).

Итог анализа типов БПК-кривых (и их соответствия классификациям 1 и 2) – объединенные таблицы 2 и 3, в которых представлены статистические характеристики по встречаемым типам мультистадийных БПК-кривых в экспериментах с водой из водоемов Карелии и Белого моря. Таблица 2 включает результаты анализа 102 экспериментов при 20 °С (100 совместно с 10 °С и 2 – только при 20 °С) и таблица 3 – 108 экспериментов при 10 °С (100 совместно с 20 °С и 8 – с 2 °С).

Наиболее часто при 20 °С встречались мультистадийные кривые EL-, EAL-, AL- и AAL-ти-

Таблица 2. Статистические данные встречаемости различных типов БПК-кривых, полученные в ходе экспериментов при 20 °С в разные сезоны 2012–2017 гг.

Table 2. Statistical data of BOD curve abundance in 20 °С experiments at different seasons of 2012–2017

Тип БПК-кривых BOD curve types	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Зима Winter	Весна Spring	Лето Summer	Осень Autumn	Σ_T
EL	$\frac{9(36,0)}{[30,0]}$	$\frac{2(8,0)}{[5,9]}$	$\frac{9(36,0)}{[52,9]}$	$\frac{2(8,0)}{[50,0]}$	$\frac{1(4,0)}{[9,1]}$	$\frac{2(8,0)}{[33,2]}$	$\frac{5(20,0)}{[26,4]}$	$\frac{8(32,0)}{[29,6]}$	$\frac{7(28,0)}{[25,0]}$	$\frac{5(20,0)}{[17,9]}$	$\frac{25(100)}{[24,5]}$
AL	$\frac{6(28,5)}{[20,0]}$	$\frac{8(38,1)}{[23,5]}$	$\frac{3(14,3)}{[17,6]}$	$\frac{1(4,8)}{[25,0]}$	$\frac{2(9,5)}{[18,2]}$	$\frac{1(4,8)}{[16,7]}$	$\frac{4(19,1)}{[21,0]}$	$\frac{4(19,1)}{[14,8]}$	$\frac{7(33,3)}{[25,0]}$	$\frac{6(28,5)}{[21,4]}$	$\frac{21(100)}{[20,6]}$
EA	$\frac{1(16,7)}{[3,3]}$	$\frac{4(66,6)}{[11,8]}$	–	–	–	$\frac{1(16,7)}{[16,7]}$	$\frac{3(50,0)}{[15,8]}$	$\frac{3(50,0)}{[11,1]}$	–	–	$\frac{6(100)}{[5,9]}$
AA	$\frac{3(50,0)}{[10,0]}$	$\frac{2(33,3)}{[5,9]}$	–	–	–	$\frac{1(16,7)}{[16,7]}$	–	$\frac{1(16,7)}{[3,7]}$	$\frac{5(83,3)}{[17,8]}$	–	$\frac{6(100)}{[5,9]}$
EAL	$\frac{4(17,4)}{[13,3]}$	$\frac{8(34,8)}{[23,5]}$	$\frac{3(13,1)}{[17,6]}$	$\frac{1(4,3)}{[25,0]}$	$\frac{6(26,1)}{[54,5]}$	$\frac{1(4,3)}{[16,7]}$	$\frac{4(17,4)}{[21,0]}$	$\frac{9(39,2)}{[33,4]}$	$\frac{5(21,7)}{[17,8]}$	$\frac{5(21,7)}{[17,9]}$	$\frac{23(100)}{[22,5]}$
AAL	$\frac{7(35,0)}{[23,4]}$	$\frac{9(45,0)}{[26,5]}$	$\frac{2(10,0)}{[11,9]}$	–	$\frac{2(10,0)}{[18,2]}$	–	$\frac{3(15,0)}{[15,8]}$	$\frac{2(10,0)}{[7,4]}$	$\frac{3(15,0)}{[10,8]}$	$\frac{12(60,0)}{[42,8]}$	$\frac{20(100)}{[19,6]}$
A	–	$\frac{1(100)}{[2,9]}$	–	–	–	–	–	–	$\frac{1(100)}{[3,6]}$	–	$\frac{1(100)}{[1,0]}$
$\frac{\Sigma_T}{\Sigma_B}$	$\frac{30(29,4)}{30[100]}$	$\frac{34(33,3)}{34[100]}$	$\frac{17(16,7)}{17[100]}$	$\frac{4(3,9)}{6[100]}$	$\frac{11(10,8)}{11[100]}$	$\frac{6(5,9)}{6[100]}$	$\frac{19(18,6)}{19[100]}$	$\frac{27(26,4)}{27[100]}$	$\frac{28(27,5)}{28[100]}$	$\frac{28(27,5)}{28[100]}$	$\frac{102(100)}{102[100]}$

Примечание. Здесь и в табл. 3: в круглых скобках указан процент, рассчитанный от общей встречаемости в строках Σ_T (100 %); в квадратных скобках указан процент, рассчитанный от общей встречаемости в столбцах Σ_B (100 %).

Note. Here and in Table 3: the percent calculated from the total abundance in rows Σ_T (100 %) is given in round brackets, the percent calculated from the total abundance in columns Σ_B (100 %) is given in square brackets.

Таблица 3. Статистические данные встречаемости различных типов БПК-кривых, полученные в ходе экспериментов при 10 °С в разные сезоны 2012–2017 гг.

Table 3. Statistical data of BOD curve abundance in 10 °С experiments at different seasons of 2012–2017

Тип БПК-кривых BOD curve types	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Зима Winter	Весна Spring	Лето Summer	Осень Autumn	Σ_T
EL	$\frac{6(21,4)}{[21,4]}$	$\frac{9(32,2)}{[26,5]}$	$\frac{4(14,3)}{[23,5]}$	$\frac{5(17,9)}{[45,4]}$	$\frac{2(7,1)}{[16,7]}$	$\frac{2(7,1)}{[33,3]}$	$\frac{6(21,4)}{[31,6]}$	$\frac{11(39,3)}{[39,3]}$	$\frac{6(21,4)}{[21,4]}$	$\frac{5(17,9)}{[15,6]}$	$\frac{28(100)}{[25,9]}$
AL	$\frac{13(34,2)}{[46,5]}$	$\frac{12(31,5)}{[35,3]}$	$\frac{4(10,5)}{[23,5]}$	$\frac{2(5,3)}{[18,2]}$	$\frac{5(13,2)}{[41,6]}$	$\frac{2(5,3)}{[33,3]}$	$\frac{8(21,0)}{[36,8]}$	$\frac{7(18,4)}{[27,7]}$	$\frac{11(29,0)}{[39,3]}$	$\frac{12(31,6)}{[37,5]}$	$\frac{38(100)}{[35,2]}$
EA	–	$\frac{3(100,0)}{[8,8]}$	–	–	–	–	–	$\frac{2(75,0)}{[6,9]}$	–	$\frac{1(25,0)}{[3,1]}$	$\frac{3(100)}{[2,8]}$
AA	–	$\frac{1(50,0)}{[2,9]}$	–	–	–	$\frac{1(50,0)}{[20,0]}$	$\frac{1(50,0)}{[5,3]}$	$\frac{1(50,0)}{[3,4]}$	–	–	$\frac{2(100)}{[1,9]}$
EAL	$\frac{7(31,8)}{[25,0]}$	$\frac{5(22,7)}{[14,7]}$	$\frac{5(22,7)}{[29,5]}$	$\frac{2(9,1)}{[18,2]}$	$\frac{2(9,1)}{[16,7]}$	$\frac{1(4,6)}{[20,0]}$	$\frac{4(18,2)}{[21,0]}$	$\frac{5(22,7)}{[17,2]}$	$\frac{6(27,3)}{[21,4]}$	$\frac{7(31,8)}{[21,9]}$	$\frac{22(100)}{[20,4]}$
AAL	$\frac{2(13,3)}{[7,1]}$	$\frac{4(26,7)}{[11,8]}$	$\frac{4(26,7)}{[23,5]}$	$\frac{2(13,3)}{[18,2]}$	$\frac{3(20,0)}{[25,0]}$	–	$\frac{1(6,7)}{[5,3]}$	$\frac{2(13,3)}{[6,9]}$	$\frac{5(33,3)}{[17,9]}$	$\frac{7(46,7)}{[21,9]}$	$\frac{15(100)}{[13,8]}$
$\frac{\Sigma_T}{\Sigma_B}$	$\frac{28[100]}{26(25,9)}$	$\frac{34[100]}{34(31,5)}$	$\frac{17[100]}{17(15,7)}$	$\frac{11[100]}{11(10,2)}$	$\frac{12[100]}{12(11,1)}$	$\frac{6[100]}{6(5,6)}$	$\frac{20[100]}{20(18,5)}$	$\frac{28[100]}{28(25,9)}$	$\frac{28[100]}{28(25,9)}$	$\frac{32[100]}{32(29,7)}$	$\frac{108[100]}{108(100)}$

пов, на них в сумме приходилось 87,2 % экспериментов (25, 21, 23 и 20 % соответственно), а при 10 °С – AL-, EL-, EAL- и AAL-типов, на них суммарно приходилось 95,3 % экспериментов (38, 28, 22 и 15 % соответственно). Информация в таблицах 2 и 3 показывает фактическую

и относительную встречаемость разных типов БПК-кривых в экспериментах, выполненных в разные сезоны 2012–2017 гг.

Учитывая многообразие типов кривых БПК, выявленных в результате текущего и проведенных ранее [Леонов, 1974] исследований,

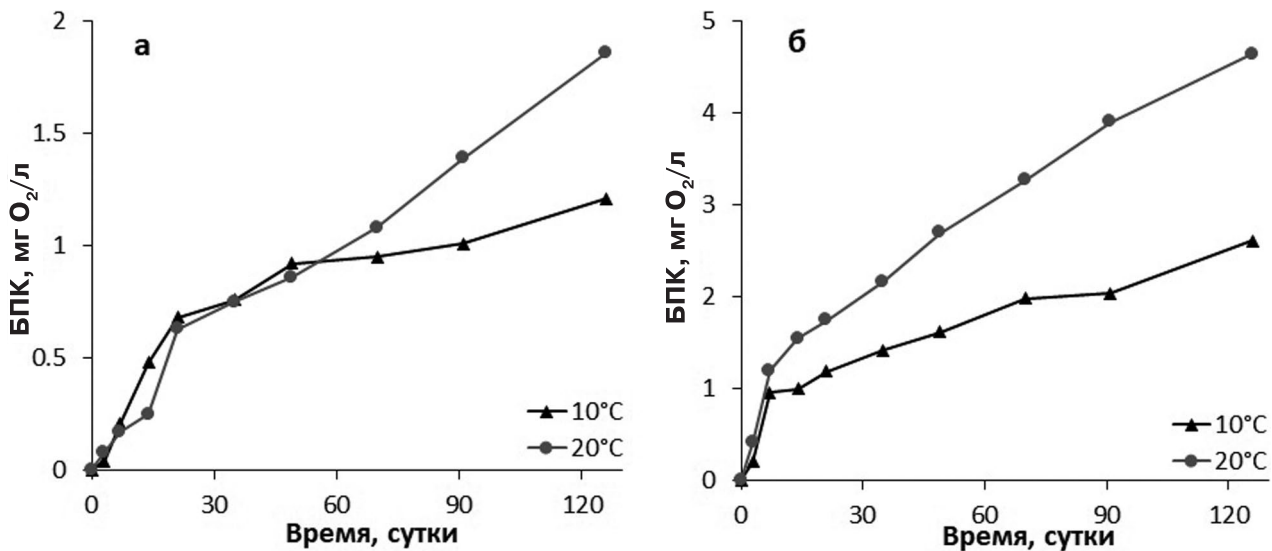


Рис. 12. Развитие БПК при 10 и 20 °С с равной активностью на I-й стадии в: (а) – центральной части оз. Онежское весной 2017 г. и (б) – оз. Каменное зимой 2013 г.

Fig. 12. BOD kinetic at 10 and 20 °C with equal activity at the first stage: (a) – the central part of Lake Onego in spring 2017 and (б) – Lake Kamennoe in winter 2013

применение идеализированного подхода к анализу развития БПК по двум точкам исключительно по экспоненциальному закону (с возможностью коррекции на краткую задержку процесса в первые 0,25 сут), представленного в ряде работ А. В. Готовцева, включая монографию [Готовцев, 2018], является некомпетентным. В этих работах развитие БПК оценивается на абстрактном понимании сути процесса, не учитывая разнообразие типов мультистадийных БПК-кривых. Такой подход исключает возможность объяснения причин наблюдаемой кинетики БПК в водах разных объектов и не дает корректной оценки значений кинетических параметров БПК, а потому не может быть полезен ни в фундаментальных, ни в прикладных исследованиях состояния водных ресурсов и при мониторинге процессов формирования качества природных вод.

Разнообразие типов экспериментальных БПК-кривых – это свидетельство особенностей кинетики БПК, взаимосвязанной со значениями и изменениями во времени как косвенных показателей содержания ОВ, так и концентраций его отдельных компонентов в исследуемых пробах воды. Например, в весенней воде практически во всех районах Онежского озера повышены значения показателей ОВ, именно в этот период активно развивается диатомовый фитопланктон [Теканова, Syarki, 2015], увеличены в воде концентрации хлорофилла *a*, значения косвенных показателей ОВ, его автохтонной массы и биохимических компонентов (углеводы, липиды, белки) [Ефремова и др., 2013]. Особенно

активно развивается фитопланктон в акваториях Кондопожской и Петрозаводской губ, гидрохимический режим которых находится под влиянием крупных притоков и поступления сточных вод. Акватория Петрозаводской губы включает мезотрофные воды, весной они характеризуются повышенной гумусностью и высокой долей аллохтонной органической массы, за счет влияния вод р. Шуи [Sabylina et al., 2010]. Воды Кондопожской губы находятся под воздействием сточных вод промцентра, стока р. Суны и соответствуют в целом мезотрофному (а в верхней части – эвтрофному) типу вод. Весной во внешней части губы в воде доминирует автохтонное ОВ [Ефремова и др., 2013].

При существующем разнообразии внешних факторов, определяющих нагрузку на водоемы по различным компонентам ОВ, и формировании, соответственно, различной реакции экосистем водоемов на поступление ОВ из внешних источников возникает естественный вопрос: как следует проводить эксперименты по изучению окисления различных органических фракций в водах гумидной зоны (например, водных объектов Карелии)? В этой серии экспериментальных исследований было показано, что развитие I-й стадии БПК, связанной с окислением автохтонного ОВ, очень часто происходит довольно интенсивно при разных температурах (при 20, 10 и даже при 2 °С) (рис. 12).

Таким образом, нельзя исключать, что значения кинетических параметров I-й стадии при 10 °С в некоторых случаях будут близки к экспериментальным условиям при 20 °С, а II-я ста-

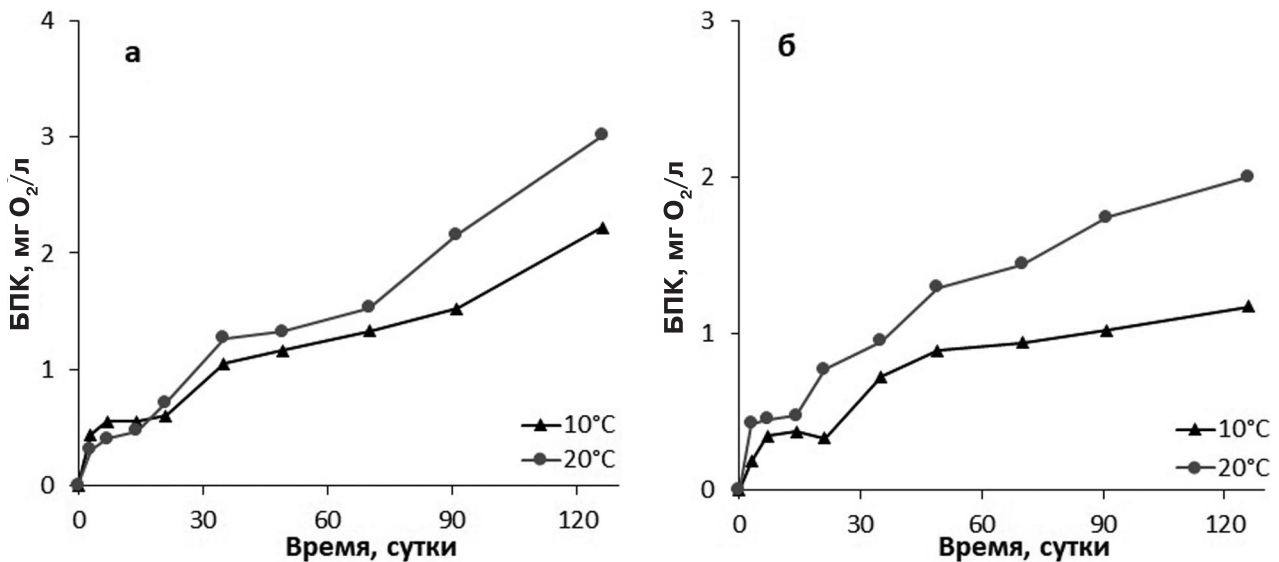


Рис. 13. Развитие БПК при 10 и 20 °С с равной активностью на I-й и II-й стадиях и с разными скоростями на L-стадии в оз. Ладожское, 2014 г.: (а) – весной и (б) – осенью

Fig. 13. BOD kinetic at 10 and 20 °C with the equal activity at first and second stages and different rate in L-stage, Lake Ladoga, 2014: (a) – spring and (б) – autumn

для окисления компонентов ОВ будет развиваться более интенсивно при 20 °С в сравнении с условиями окисления при 10 °С. Очевидно, что наличие экспериментальных данных по БПК при 10 °С служит надежным ориентиром для определения исходных параметров (в частности, значения БПК_п) для последующего кинетического анализа экспериментальных данных при 20 °С. Как отмечалось выше, оценка БПК_п также не исключается путем подбора значений во время вычислений. Имеются также случаи, когда I-я и II-я стадии БПК одинаково активны при разных температурах (рис. 13).

Следует отметить, что в этой серии работ в значительном количестве экспериментов фиксировались случаи недостатка растворенного O₂ для окисления ОВ из-за его высокого содержания. Один случай был зафиксирован после I-й стадии (на 20-е сут эксперимента), а в некоторых случаях – на II-й стадии (с образованием EA-типов БПК-кривых). Полное истощение растворенного O₂ в воде останавливает развитие БПК, при этом невозможно достоверно оценить значения кинетических параметров. Очевидно, что такие эксперименты следует повторять с разным разбавлением исходной воды или отстоявшейся «старой» водой из того же водоема. Следует обратить внимание на тот факт, что при изучении водоемов высокого трофического статуса (озера Святозеро и Крошнозеро) аналогичный метод с использованием отстоявшейся «старой» воды был успешно протестирован.

Возможное объяснение особенностей развития БПК можно показать на примере про-

веденного ранее описания трансформации соединений С, N, P и БПК с помощью математической модели [Леонов, Айзатуллин, 1977] и экспериментальных данных [Canale, Cheng, 1974]. В экспериментах при 25 °С фиксировались изменения концентрации растворенного органического вещества (РОВ) – углеводов (смесь сахарозы и цериофильного экстракта при достаточно высоком содержании биогенных веществ) и БПК бактериями *Aerobacter aerogenes* и простейшими *Tetrahymena pyriformis* (вид D). Начальные концентрации РОВ составляли в экспериментах 60 мг С/л (система 1 – водная среда с бактериями, рис. 14, а) и 30 мг С/л (система 2 – водная среда с бактериями и простейшими, рис. 14, б). Начальные концентрации соединений P в системах 1 и 2, соответствующие прослеживаемой в экспериментах картине трансформации РОВ и развития БПК, были оценены с помощью численных экспериментов.

Из анализа результатов моделирования можно выявить некоторые особенности развития БПК (рис. 14). Во-первых, потребление O₂ бактериями (БПК_в) (развивается по EL-типу) в одинаковой степени отражает картину трансформации РОВ: в системах 1 и 2 основная масса РОВ трансформируется за 0,5–1,0 сут при возрастании исходной биомассы бактерий на ~ 2 порядка.

Во-вторых, значения РОВ на рис. 14 представлены суммой двух фракций ОВ – исходной лабильной (C_л) и метаболизированной (C_м), последняя представляет собой продукт метаболизма при биотрансформации исход-

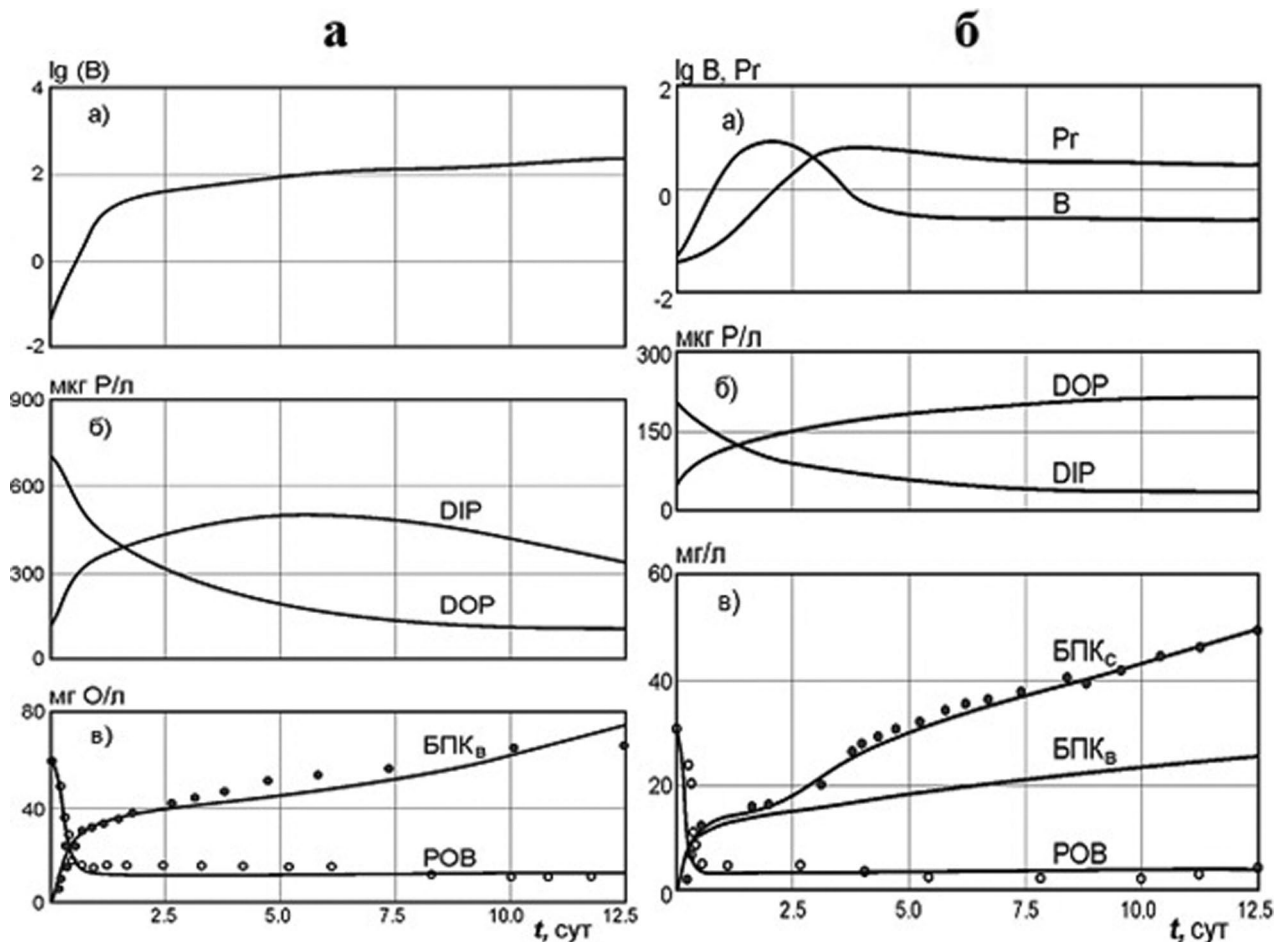


Рис. 14. Моделирование трансформации РОВ и БПК в водной среде с бактериями (а) и совместно с бактериями и простейшими (б) по экспериментальным (точки) [Canale, Cheng, 1974] и расчетным [Леонов, Айзатуллин, 1977] данным (кривыми)

Fig. 14. Modeling of dissolved OM transformation and BOD in water with bacteria (a) and bacteria and archaeal together (b) by experimental (dots) [Canale, Cheng, 1974] and simulated [Leonov, Aizatullin, 1977] data (curves)

ной фракции C_L . Доли C_L и C_M в системах 1 и 2 во времени распределены по-разному: через 1-е сут в системе 1 остается $\sim 0,8$ мг С/л, или 1,3 % исходного C_L , а в системе 2 $\sim 0,2$ мг С/л (0,6 %), тогда как содержание C_M в системах 1 и 2 составляет соответственно 8,6 и 3,3 мг С/л (или 14,3 и 10,9 %). Суммарное содержание РОВ после ~ 1 сут в системах 1 и 2 практически остается постоянным. Расчеты показывают, что пополнение запасов C_L после 1-х сут происходит за счет распада детрита. Постоянство концентрации РОВ создает иллюзию «стойкости» РОВ, остающегося в системах 1 и 2, однако это результат баланса процессов расходования C_L и пополнения его запасов при распаде детрита. Таким образом, развитие $БПК_B$ по ЕL-типу соответствует представлениям о биотрансформации ОВ, при котором I-я стадия БПК развивается активно, а II-я – медленно (описываются соответственно экспоненциальным и линейным уравнениями). При этом важно, что

развитие II-й стадии биотрансформации РОВ не может оцениваться по динамике его концентраций, а может быть охарактеризовано только на основании кинетики БПК.

В-третьих, общее потребление O_2 в системе 2 ($БПК_C$) развивается по ЕAL-типу: активизация II-й стадии БПК целиком определяется активностью простейших, которые строят свою биомассу только за счет потребления биомассы бактерий. Таким образом, одинаковые по внешнему виду мультистадийные БПК-кривые в экспериментах могут быть результатом развития как химических процессов окисления разных фракций ОВ, отличающихся по стойкости к биоокислению, так и биологических процессов – последовательного развития биомасс разных групп организмов, потребляющих разные субстраты. Очевидно, что основные причины формирования разных типов кривых БПК могут быть объяснены только в случае проведения в экспериментах дополнительных ана-

литических определений биомасс организмов и концентраций разных фракций ОВ, которые потенциально могут участвовать в исследуемых окислительных процессах.

Кроме того, по изменению концентраций форм Р – растворенных органического (DOP) и неорганического (DIP) – можно видеть отличия в направлениях их трансформации в системах 1 и 2. Общая удельная скорость утилизации Р-содержащих субстратов на единицу биомассы бактерий на 2,5–3 порядка выше в системе 2, чем в 1, так как простейшие поддерживают биомассу бактерий ниже на ~1 порядок значений, когда бактерии способны активно потреблять имеющиеся в водной среде субстраты.

Заключение

Для характеристики развития БПК в длительных экспериментах (до 84–126 сут) использовались две классификации экспериментальных типов БПК-кривых. Первая была предложена более 40 лет назад при обобщении многочисленных данных по БПК в разных типах вод, а вторая – при визуальном сравнении типов развития БПК в экспериментах с водой из водоемов Карелии. На основе этих двух классификаций были идентифицированы шесть типов развития БПК: экспоненциально-линейный (EL-тип), автокаталитически-линейный (AL-тип), экспоненциально-автокаталитический (EA-тип), полиавтокаталитический (AA-тип), экспоненциально-автокаталитически-линейный (EAL-тип) и полиавтокаталитически-линейный (тип AAL). При 20 °С наиболее часто встречались мультистадийные кривые EL-, EAL-, AL- и AAL-типа, вместе они составляли 88,1 % всех экспериментов этой серии, а при 10 °С – AL-, EL-, EAL- и AAL-типа, на которые приходилось 95,3 %. EA- и AA-типы характерны для экспериментов, в которых отмечен полный расход растворенного O_2 в исследуемой воде. Мультистадийное развитие БПК отмечено до конца длительных экспериментов при сохранении остаточных концентраций растворенного O_2 в исследуемой воде.

Во многих экспериментах с водой из водоемов Карелии регистрировалось развитие БПК по КЭ продолжительностью в разных случаях 30–80 сут. Кинетические параметры БПК (k , BPK_n и v_1), оцененные для КЭ в разные сезоны, варьировали в пределах: k – 0,012–0,028 сут⁻¹, BPK_n = 6,7–8,1 мг O_2 /л и v_1 = 0,065–0,250 мг O_2 /(л × сут). Наименьшие значения выпадали на зимний период, а наибольшие – на летний.

Анализ данных показал, что значения кинетических параметров БПК, рассчитанные

по КЭ, не являются характеристиками содержания в воде лабильных фракций автохтонного ОВ. На I-й стадии процесса значения k почти на порядок ниже, BPK_n показывают почти полное истощение O_2 в исследуемой воде, и поэтому v_1 нельзя использовать для полной характеристики скоростей БПК для окисления лабильных фракций ОВ. Эти данные свидетельствуют о нереальном развитии БПК по КЭ и объясняются следствием слияния еще не завершеного развития БПК на I-й стадии (по E-типу) с начавшимся активным развитием II-й стадии (по A-типу) без образования плато на БПК-кривой между этими стадиями. Параллельно выполненные эксперименты при 20 и 10 °С во многих случаях показывают отличия в условиях развития БПК на окисление компонентов автохтонного ОВ. Однако фиксируются отдельные случаи равнозначно активного развития БПК не только на I-й стадии процесса, но одновременно и на I-й, и на II-й стадиях.

В этой серии экспериментов по БПК установлено многообразие возможных вариантов развития процесса в водной среде из разных водоемов Карелии. Это в значительной степени может быть связано с разнообразием форм нахождения разных фракций ОВ в природных водах гумидной зоны, а также с различным антропогенным воздействием на природные водоемы (сбросы жидких хозяйственно-бытовых сточных вод непосредственно в природные водные объекты). Поэтому целью дальнейших исследований является оценка соответствия между кинетикой процессов БПК, составом ОВ в исследуемых водах и антропогенным воздействием на водные экосистемы. Планируется установить количественные показатели, характеризующие кинетические параметры БПК, определяющие условия разложения компонентов ОВ в различающихся по концентрации и составу ОВ, состоянию и трофическому статусу водоемах Карелии.

Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН за выполнение масштабных, трудоемких полевых и лабораторных исследований по кинетике БПК. Особая благодарность сотруднице этой лаборатории О. И. Икко за подготовку общей подборки результатов экспериментов.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН) и Института океанологии им. Ширшова РАН (тема № 0149-2018-0015).

Литература

Айзатуллин Т. А., Леонов А. В. Кинетика и механизм трансформации соединений фосфора и потребления кислорода в водной экологической системе (математическое моделирование) // Водные ресурсы. 1977. № 2. С. 41–55.

Бикбулатов Э. С., Бикбулатова Е. М. Кинетические закономерности разложения органических веществ (на примере притоков Рыбинского водохранилища) // Формирование и динамика полей гидрологических и гидрохимических характеристик во внутренних водоемах и их моделирование. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. С. 111–149.

Готовцев А. В. Определение БПК и коэффициента скорости биохимического потребления кислорода: мониторинг, прямая и обратная задачи, формулы, расчеты и таблицы // Водные ресурсы. 2016. Т. 43, № 6. С. 510–520. doi: 10.7868/S0321059616050060

Готовцев А. В. Оценка влияния ксенобиотиков на скорость разложения органических загрязнений. М.: Вода: химия и экология, 2018. 272 с.

Ефремова Т. А., Сабылина А. В., Лозовик П. А. Лабильные органические вещества (углеводы, липиды и белки) в Онежском озере // Труды КарНЦ РАН. 2013. № 6. С. 98–104.

Зобкова М. В., Ефремова Т. А., Лозовик П. А., Сабылина А. В. Органическое вещество и его компоненты в поверхностных водах гумидной зоны // Успехи современного естествознания. 2015. № 12. С. 115–120.

Каплин В. Т. Современное состояние и главные направления в изучении процессов трансформации химических веществ в природных водах // Материалы VI Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения водоемов и регулирования качества воды. Таллинн, 1979. Ч. 1. С. 3–17.

Леонов А. В. Обобщение, типизация и кинетический анализ кривых потребления кислорода по данным БПК-опытов // Океанология. 1974. Т. 14, вып. 1. С. 82–87.

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

Леонов А. В., Айзатуллин Т. А. Моделирование трансформации органических и неорганических веществ сообществом микроорганизмов в морской воде // Сб. Процессы самоочищения морских вод от химических загрязнений. Тр. ГОИН. 1977. № 128. С. 105–149.

Леонов А. В., Бердавецова Л. Б. Оценка процессов разложения органического вещества по кинетическим параметрам БПК (на примере Можайско-

го водохранилища) // Водные ресурсы. 1986. № 4. С. 111–127.

Леонов А. В., Бердавецова 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., 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

Лозовик П. А., Ефремова Т. А., Сабылина А. В. Количественное определение содержания углеводов и липидов в поверхностных водах // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2013. № 3. С. 57–62.

Лозовик П. А., Морозов А. К., Зобков М. Б., Духовичева Т. А., Осипова Л. А. Аллохтонное и автотонное органическое вещество в поверхностных водах Карелии // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 2. С. 225–237.

РД 52.24.420–2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону: ГХИ, 2006. 19 с.

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

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики М.: Высшая школа, 1984. С. 186–224.

Canale R. P., Cheng F. Y. Oxygen utilization in bacterial – protozoan community // J. Sanit. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civil. Engrs. 1974. Vol. 100, no. 1. P. 171–185.

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

Sullivan A. B., Snyder D. V., Rounds S. A. Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath River, Oregon // Chem. Geol. 2010. Vol. 269. P. 12–21. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.08.007

Tekanova E. V., Syarki M. T. Peculiarities of phenology of the primary production process in the pelagic zone of Lake Onega // Biol. Bull. 2015. Vol. 42, no. 6. P. 556–562. doi: 10.1134/S1062359015060114

Поступила в редакцию 27.12.2018

References

Aizatullin T. A., Leonov A. V. Kinetika i mekhanizm transformatsii soedinenii fosfora i potrebleniya kisloroda v vodnoi ekologicheskoi sisteme (matematicheskoe modelirovanie) [Kinetics and mechanism of transformation of compounds of phosphorus and oxygen demand in the aquatic ecological system (mathematical modeling)]. *Vod. resursy* [Water Resources]. 1977. No. 2. P. 41–55.

Bikbulatov E. S., Bikbulatova E. M. Kineticheskie zakonomernosti razlozheniya organicheskikh veshchestv (na primere pritokov Rybinskogo vodokhranilishcha) [Kinetics of organic matter decomposition (the case of the Rybinsk reservoir tributaries)]. *Formirovanie i dinamika polei gidrol. i gidrokhim. kharakteristik vo vnutr. vodoemakh i ikh modelirovanie* [Formation and dynamics of hydrol. and hydrochem. characteristics fields

in inland water bodies and their modeling]. St. Petersburg: Gidrometeoizdat, 1993. P. 111–149.

Gotovtsev A. V. Opredelenie BPK i koeffitsienta skorosti biokhimicheskogo potrebleniya kisloroda: monitoring, pryamaya i obratnaya zadachi, formuly, raschety i tablitsy [Determination of BOD and speed ratio biochemical oxygen demand: monitor, direct and inverse problems, formulas, calculations, and tables]. *Vod. resursy* [Water Resources]. 2016. Vol. 43, no. 6. P. 633–647. doi: 10.7868/S0321059616050060

Gotovtsev A. V. Otsenka vliyaniya ksenobiotikov na skorost' razlozheniya organicheskikh zagryaznenii [Evaluation of xenobiotics effect on the rate of organic pollutants decomposition]. Moscow: Voda: himiya i ekologiya, 2018. 272 p.

Efremova T. A., Sabylina A. V., Lozovik P. A. Labil'nye organicheskie veshchestva (uglevody, lipidy i belki) v Onezhskom ozere [Labile organic matter (carbohydrates, lipids and proteins) in Lake Onega]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2013. No. 6. P. 98–104.

Emanuel' N. M., Knorre D. G. Kurs khimicheskoi kinetiki [Chemical kinetics] Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 463 p.

Kaplin V. T. Sovremennoe sostoyanie i glavnye napravleniya v izuchenii protsessov transformatsii khimicheskikh veshchestv v prirodnykh vodakh [Current state and main directions in the study of transformation processes of chemicals in natural waters]. *Mat. VI Vsesoyuz. simp. po sovr. probl. samoochishcheniya vodoemov i regulirovaniya kachestva vody* [Proceed. VI All-Union symp. on current problems of water bodies self-purification and water quality control]. Tallinn, 1979. Pt. 1. P. 3–17.

Leonov A. V. Obobshchenie, tipizatsiya i kineticheski analiz krivykh potrebleniya kisloroda po dannym BPK-opytov [The generalization, typification, and kinetic analysis of the curves of oxygen consumption according to the BOD-experiments]. *Okeanologiya* [Oceanology]. 1974. Vol. 14, iss. 1. P. 82–87.

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

Leonov A. V., Aizatullin T. A. Modelirovanie transformatsii organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv soobshchestvom mikroorganizmov v morskoi vode [Modeling of organic and inorganic substance transformations by microorganism community in marine water]. *Protsessy samoochishcheniya morskikh vod ot khim. zagryaznenii. Tr. GOIN* [Processes of sea water self-purification from chem. pollutants. Proceed. St. Oceanographic Inst.]. 1977. No. 128. P. 105–145.

Leonov A. V., Berdavitseva 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)]. *Vod. resursy* [Water Resources]. 1986. No. 4. P. 111–127.

Leonov A. V., Berdavitseva L. B. Organicheskoe veshchestvo v vode Mozhaiskogo vodokhranilishcha: otsenka ego transformatsii po kineticheskim parametram

BPK [Organic matter in the water of the Mozhaisk reservoir: an evaluation of its transformation from the kinetic parameters of BOD]. *Vod. resursy* [Water Resources]. 1990. No. 3. P. 63–80.

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

Lozovik P. A., Morozov A. K., Zobkov M. B., Dukhovicheva T. A., Osipova L. A. Allokhthonnoe i avtokhthonnoe organicheskoe veshchestvo v poverkhnostnykh vodakh Karelii [Allochthonous and autochthonous organic matter in surface waters of Karelia]. *Vod. resursy* [Water Resources]. 2007. Vol. 34, no. 2. P. 204–216.

Lozovik P. A., Efremova T. A., Sabylina A. V. Kolichestvennoe opredelenie sodержaniya uglevodov i lipidov v poverkhnostnykh vodakh [Quantitative determination of content of carbohydrates and lipids in surface waters]. *Vestnik of MGOU. Ser. Estestv. nauki* [Bull. Moscow Region St. Univ. Series: Nat. Sci.]. 2013. No. 3. P. 57–62.

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-na-Donu: GKHI, 2006. 19 p.

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

Zobkova M. V., Efremova T. A., Lozovik P. A., Sabylina A. V. Organicheskoe veshchestvo i ego komponenty v poverkhnostnykh vodakh gumidnoi zony [Organic matter and its components in surface waters of humid zone]. *Uspekhi sovr. estestvoznaniya* [Adv. in Current Nat. Sci.]. 2015. No. 12. P. 115–120.

Canale R. P., Cheng F. Y. Oxygen utilization in bacterial – protozoan community. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civil. Engrs.* 1974. Vol. 100, no. 1. P. 171–185.

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

Sullivan A. B., Snyder D. V., Rounds S. A. Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath River, Oregon. *Chem. Geol.* 2010. Vol. 269. P. 12–21. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.08.007

Tekanova E. V., Syarki M. T. Peculiarities of phenology of the primary production process in the pelagic zone of Lake Onega. *Biol. Bull.* 2015. Vol. 42, no. 6. P. 556–562. doi: 10.1134/S1062359015060114

Received December 27, 2018

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Леонов Александр Васильевич

главный научный сотрудник, д. х. н., проф.
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
Нахимовский проспект, 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 Pr., 117997 Moscow, Russia
e-mail: leonov@ocean.ru

Zobkova, Mariya

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