

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В МОРСКОЙ ВОДЕ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО ЗАЛИВА

Б. А. Скопинцев

Настоящая работа является продолжением начатых исследований по изучению органического вещества моря (1) и представляет собой результат наблюдений в прибрежной зоне Баренцова моря, а именно, в северном участке Кольского залива—районе Мурманской биологической станции.

В этом районе было намечено к исследованию 4 пункта, указываемых ниже, по возрастающей степени «загрязнения» воды¹: 1) у о-ва Седловатый (у выхода из Кольского залива); 2) в восточной части Оленьей губы, 3) в центре Полярной (б. Екатерининской) гавани и 4) в небольшом заливе за станцией, подверженной непосредственному воздействию приливов и отливов на литорали.

Во всех этих пунктах для исследования органического вещества применялись 3 способа:

- 1) метод щелочной окисляемости,
- 2) метод учета биохимического потребления кислорода и
- 3) метод учета разложения перекиси водорода морской водой.

Краткое описание самих методов изложено ниже. Исследования производились в августе—сентябре 1933 г.

В дальнейшем перейдем к изложению полученных результатов по отдельным пунктам.

1. О-В СЕДЛОВАТЫЙ

У о-ва Седловатый пробы воды взяты 24/VIII с поверхности ($t = 11,2^\circ$ и $S^{0/00} = 31,9^{0/00}$) и у дна на глубине 39 м ($t = 6,9^\circ$ и $S^{0/00} = 33,8^{0/00}$) в период между малой и большой водой (суточной). Обычно в этом участке по поверхности воды проплывает нефтяная пленка, в момент же взятия пробы ее не было. Окисляемость определялась в щелочной среде с иодометрическим концом из 100 см³ (4) при нагревании на примусе; биохимическая потребность в кислороде учитывалась путем определения убыли в кислороде за время инкубации воды в склянке с притертой пробкой, помещенной в темноте и при постоянной температуре; учет растворенного кислорода делался в день постановки опыта, затем на 5-е, 10-е и 20-е сутки; данная методика описана подробно у ряда авторов (2). Наконец, учет разложившейся перекиси водорода производился по Гарвею (3) путем добавки к 100 см³ морской воды 0,5 см³ 3-процентной перекиси водорода; последняя определялась в момент постановки опыта и затем несколько раз в продолжение инкубации, которая проводилась в темноте и при постоянной температуре. Метод определения H₂O₂—титрование 10 см³ полученной смеси после добавки 3 см³ H₂SO₄ (1 : 3) 0,01 N раствором KMnO₄.

¹ Степень загрязнения обусловлена близостью к местным населенным пунктам—с. Полярному и Мурманской биостанции.

Таблица 1

Table 1

Окисляемость и потребление кислорода морской воды у о-ва Седловатый
Oxygen consumed and oxygen demand of sea water near Sedlovatj Island

	Окисляемость в мг O ₂ на 1 л Oxygen consum- ed in mg. O ₂ per 1 L.	Биохимическое потребление кислорода в мг O ₂ на 1 л при 14–15° С Biochemical oxygen demand in mg. O ₂ per 1 L. at 14–15° С		
		За 5 суток After 5 days and nights	За 10 суток After 10 days and nights	За 20 суток After 20 days and nights
Поверхность Surface	1,49 } 1,46 1,43 }	0,41 } 0,40 0,38 }	0,41 } 0,44 0,46 }	0,50 } 0,56 0,62 }
Глубина 39 м Depth 39 m.	1,12 } 1,05 0,99 }	0,21 } 0,25 0,28 }	0,30 } 0,37 0,43 }	0,50 } 0,54 0,58 }

Параллельные данные показывают, что отклонение от средней величины для окисляемости не превышает 5%; в то же время для биохимической потребности кислорода, обозначаемой в дальнейшем «БПК», оно значительно и достигает почти 20%, особенно в случае малых величин БПК. Абсолютные величины окисляемости указывают на снижение окисляемости по направлению ко дну; аналогично изменяется потребление кислорода. Опыт показывает также, что наибольшее потребление происходит в первые пять суток, далее оно уменьшается, хотя и неравномерно; таким образом, величина потребления кислорода тем больше, чем больше концентрация окисляющегося вещества.

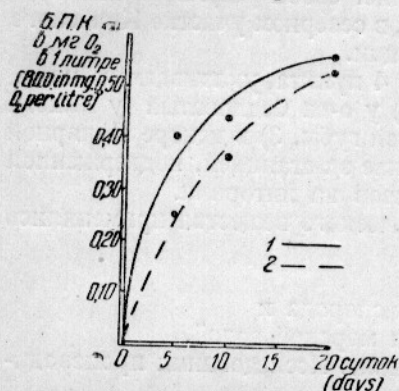


Рис. 1. Биохимическое потребление кислорода в воде у о-ва Седловатый: 1—у поверхности, 2—у дна.
Fig. 1. Biochemical oxygen demand by sea water at Sedlovatj Island. 1—at surface; 2—at bottom.

возможность применения в таких случаях уравнения мономолекулярных реакций

$$-\frac{dD}{dt} = KD,$$

где D —биохимическая потребность в кислороде, t —время инкубации, K —константа скорости БПК.

Произведенная математическая обработка полученных нами для морской воды данных показала, что вышенаписанное уравнение в данном случае неприменимо. Это объясняется тем, что скорость потребления кислорода за период 10—20 суток уменьшается весьма незначительно по сравнению с предыдущим периодом в 5—10 суток, а в ряде случаев она остается одинаковой, что наглядно видно на рис. 1.

Наши данные по БПК согласуются с результатами, полученными норвежскими исследователями Гран и Рууд (7) для Осло-фиорда, хотя абсолютные величины у последних больше.

В табл. 2 приводятся данные по разложению перекиси водорода.

Таблица 2

Table 2

Опыты по разложению перекиси водорода у о-ва Седловатый (1933)

Tests on the decomposition of hydrogen peroxyde throught water near Sedlovatjy Island (1933)

	Внесено H ₂ O ₂ в мг/л Addition of H ₂ O ₂ in mg. per 1 L.	Концентрация H ₂ O ₂ в мг/л через Concentration of H ₂ O ₂ in mg. per 1 L. after					
		24 час. 24 hours	48 час. 48 hours	72 час. 72 hours	96 час. 96 hours	144 час. 144 hours	240 час. 240 hours
Поверхность Surface	105	95 } 97 98 } 94	92 } 94 95 } 94	85 } 89 92 } 89	76 } 81 85 } 81	66 } 73 80 } 73	37 } 52 66 } 52
Глубина в 37 м Depth 37 m.	105	65 } 64 63 } 64	44 } 45 46 } 45	32 } 31 30 } 31	20 } 19 19 } 19	14 } 13 12 } 13	5 } 5 5 } 5

Как видно, отклонения от средней величины, исключая два последние титрования поверхностной воды, невелики. Если полученные данные изобразить графически (рис. 2), то будет видно, что скорость разложения H₂O₂ в обоих пробах различна: она почти постоянна для поверхностной воды, в случае же глубинной воды она пропорциональна концентрации H₂O₂ в данный момент времени (получается логарифмическая кривая). Этот факт был открыт Гарвеем (2), который показал, что морская вода разлагает H₂O₂, причем скорость разложения тем больше, чем меньше содержит вода органических веществ (таковы глубинные воды); в водах же, обогащенных последними (поверхностных, прибрежных и водах аквариумов), H₂O₂ разлагается довольно медленно.

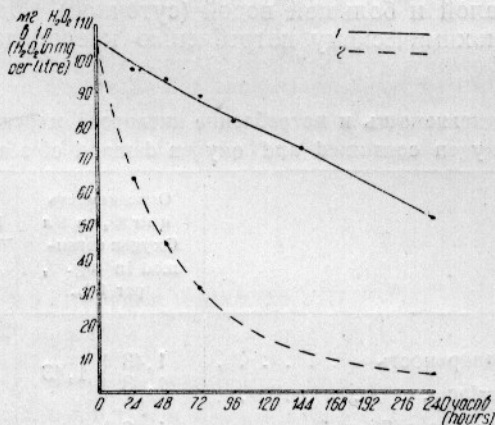


Рис. 2. Разложение H₂O₂ морской водой у о-ва Седловатый. 1—у поверхности; 2—у дна.
Fig. 2. Decomposition of H₂O₂ by sea water at Sedlovatjy Island. 1—at surface; 2—at bottom.

Гарвеем же установлено, что для глубинных вод разложение H₂O₂ идет по закону протекания мономолекулярных реакций (1-го порядка), т. е. с постоянно убывающей скоростью, обусловленной уменьшением концентрации H₂O₂ (аналогично скорости БПК). Математическое выражение этого закона приведено выше; после ряда превращений получаем

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} = K,$$

где *t*—время реакции,

a—начальная концентрация H₂O₂,

x—количество H₂O₂, разложившейся за время *t*,

K—константа скорости реакции;

следовательно,

a—*x* = концентрации H₂O₂ в момент времени *t*.

Гарвей объясняет открытое им явление наличием в морской воде катализатора (возможно какого-нибудь соединения железа), который активизирует разложение перекиси водорода¹. Большое количество растворенных в воде органи-

¹ Наши последние исследования в этой области показали, что разложение H₂O₂ обусловлено наличием хлоридов, причем дополнительное введение малых количеств солей меди приводит к разному увеличению скорости разложения, что не наблюдается в случае введения солей железа. Из органических веществ наиболее сильное тормозящее действие оказывают белковые вещества, а также и продукты их гидролиза.

ческих веществ (воды поверхностные, прибрежные) задерживают появление указанного каталитического действия.

Вышеприведенные данные подтвердили наблюдения Гарвея. Вычисление константы скорости разложения H_2O_2 дает нам величину $K = 0,0077$ (при $t = 48$ часам). Если эта величина K реальна, т. е. если разложение H_2O_2 глубинным слоем морской воды идет по вышенписанному уравнению, то на основании константы K , вычисленной по данным начального отрезка кривой, можно найти положение и следующих точек этой кривой. Иначе говоря, таким образом можно рассчитать, какое количество H_2O_2 останется в морской воде после определенного срока инкубации. Как было указано выше, величина K нами вычислена для времени $t = 48$ часам; вычисление концентрации H_2O_2 для времени $t = 72$ часам и 96 часам при помощи вышенписанной формулы дает для времени в 72 часа 29 мг H_2O_2 и для времени 96 час—19 мг. Опытным путем найдено 31 мг и 19 мг. Таким образом, это совпадение вычисленных и опытных величин подтверждает возможность применения уравнения мономолекулярных реакций к процессу разложения H_2O_2 морской водой.

2. ОЛЕНЬЯ ГУБА (ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ)

В Оленьей губе пробы воды взяты 24/VIII с поверхности ($t = 20,2^\circ$ и $S^{0/00} = 32,4^{0/00}$) и у дна на глубине 37 м ($t = 6,6^\circ$ и $S^{0/00} = 33,8^{0/00}$) в период между малой и большой водой (суточной). Данные по определению окисляемости и биохимическому потреблению кислорода приведены в табл. 3.

Таблица 3

Table 3

Окисляемость и потребление кислорода морской воды у о-ва Седловатого (24/VIII 1933 г.
Oxygen consumed and oxygen demand of sea water near Sedlovatyj Island (24/VIII 1933)

	Окисляемость в мг O_2 на 1 л Oxygen consumed in mg. O_2 per 1 L.	Биохимическое потребление кислорода в мг O_2 на 1 л. при 14—15°C Biochemical oxygen demand in mg. O_2 per 1 L. at 14—15°C		
		За 5 суток After 5 days and nights	За 10 суток After 10 days and nights	За 20 суток After 20 days and nights
Поверхность	1,43 } 1,43	0,40 } 0,46	0,58 } 0,60	0,90 } 0,90
Surface	1,43 } 1,43	0,52 } 0,46	0,62 } 0,60	0,90 } 0,90
Глубина в 35 м	1,09 } 1,03	0,42 } ?	0,21 } ?	0,45 } 0,46
Depth 35 m.	0,98 } 1,03	0,18 } ?	0,13 } ?	0,47 } 0,46

Сопоставление полученных по Оленьей губе и о-ву Седловатый данных показывает, что величины окисляемости и точность самих данных в общем одинаковы в обоих случаях: величины БПК несколько больше для поверхностного слоя Оленьей губы.

В табл. 4 и на рис. 3 приводятся данные по разложению H_2O_2 .

Таблица 4

Table 4

Опыты по разложению перекиси водорода водой Оленьей губы (24/VIII 1933) при 14°C
Tests on decomposition of hydrogen peroxyde through the water of Olenja Bay
(24 · VIII 1933) at 14°C

	Внесено H_2O_2 в мг/л Addition of H_2O_2 in mg. per 1 L.	Концентрация H_2O_2 в мг/л по истечении Concentration of H_2O_2 in mg. per 1 L. after					
		24 час. 24 hours	48 час. 48 hours	72 час. 72 hours	96 час. 96 hours	144 час. 144 hours	240 час. 240 hours
Поверхность	112	103	97	93	86	76	58
Surface	106	97	93	86	76	61	39
Дно (35 м)	106 } 106	52 } 58	32 } 37	20 } 25	15 } 16	5 } 7	2 } 3
Bottom (35 m.)	105 } 106	61 } 58	42 } 37	29 } 25	18 } 16	10 } 7	5 } 3

Близость параллельных данных для придонной воды позволила вывести средние величины. Приведенные кривые (рис. 3) повторяют кривые, полученные в первом опыте у о-ва Седловатого.

Вычисление величины K для времени в 48 час. по вышеприведенной формуле дает $K=0,0094$, т. е. больше, чем в первом опыте, следовательно, скорость разложения H_2O_2 во втором опыте больше.

Произведенный дальше расчет концентрации H_2O_2 ко времени $t=72$ час. и 96 час. дает величины 22 мг и 13 мг, тогда как опытным путем найдено 25 мг и 16 мг. В этом случае сходимость данных хуже, чем в первом опыте, но все же отклонения не так велики, чтобы исказить характерное направление вышеприведенной кривой.

3. ПОЛЯРНАЯ ГАВАНЬ

В гавани Полярной пробы взяты два раза. Первый раз — 26/VIII 1933 г. с двух горизонтов: с поверхности ($t=10,7^\circ$ и $S^{0/100}=32,0^{0/100}$) и у дна на глубине 44 м ($t=1,7^\circ$ и $S^{0/100}=34^{0/100}$) в период между большой и малой водой (суточной).

Данные по определению окисляемости и биохимическому потреблению кислорода приведены в табл. 5.

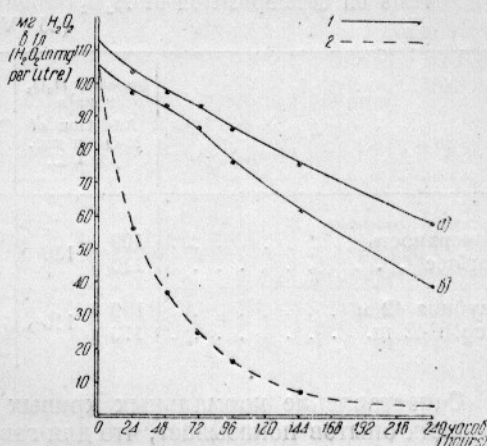


Рис. 3. Разложение H_2O_2 морской водой в Оленьей губе. 1—у поверхности; 2—у дна.
Fig. 3. Decomposition of H_2O_2 by sea water in Olenja Bay. 1—at surface; 2—at bottom.

Таблица 5

Table 5

Окисляемость и потребление кислорода в Полярной гавани (26/VIII 1933)

Oxygen consumed and oxygen demand in the Polarnaja Harbour (24 · VIII 1933)

	Окисляемость в мг O_2 на 1 л Oxygen consumed in mg per 1 L.	Биохимическое потребление кислорода в мг/л при 14–15°C Biochemical demand of oxygen in mg. per 1 L. at 14–15°C		
		За 5 суток After 5 days and nights	За 10 суток After 10 days and nights	За 20 суток After 20 days and nights
Поверхность Surface	1,88 } 1,64 } 1,76	0,69 } 0,59 } 0,64	0,89 } — } 0,89	1,18 } 0,89 } 1,03
Глубина 42 м. Depth 42 m.	1,24 } 1,08 } 1,16	0,23 } 0,17 } 0,20	0,25 } 0,19 } 0,22	0,35 } 0,28 } 0,32

Эти данные окисляемости и БПК превышают приведенные выше для первых двух опытов. Относительные расположения величин по исследованным горизонтам сохранились и в настоящем опыте.

В табл. 6 и графике (рис. 4) приводятся данные по разложению H_2O_2 .

Рассмотрение приведенных кривых показывает значительное расхождение в этом опыте параллельных определений, приведшее к тому, что первые две серии определений по обоим горизонтам дали нормальные резко расходящиеся кривые, последующие же две серии дали ненормально близко сходящиеся кривые ¹.

¹ Картина получилась такая, как будто в глубинную воду было внесено вещество, задерживающее разложение H_2O_2 , а в поверхностную воду — катализатор, ускоряющий разложение. Возможно, что это было вызвано влиянием посуды; отметим здесь, что последняя всюду перед опытом тщательно промывалась.

Таблица 6
Table 6

Опыты по разложению H_2O_2 морской воды из Полярной гавани (25/VIII 1933) при $14^\circ C$
Tests on decomposition of H_2O_2 through the sea water of the Polarnaja Harbour
(25 · VIII 1933)

	Внесено H_2O_2 в мг/л Addition of H_2O_2 in mg. per 1 L.	Концентрация H_2O_2 мг/л по истечении Concentration of H_2O_2 in mg. per 1 L. after				
		24 час. 24 hours	48 час. 48 hours	72 час. 72 hours	120 час. 120 hours	240 час. 240 hours
Поверхность Surface	109 } 110 } 110	102 108	92 106	77 102	56 97	24 87
Глубина 42 м Depth 42 m.	109 } 110 } 110	73 100	54 95	32 80	18 61	8 41

Сопоставление нормальных кривых этого опыта с кривыми двух предшествующих опытов показывает, что для гавани Полярной скорость разложения H_2O_2

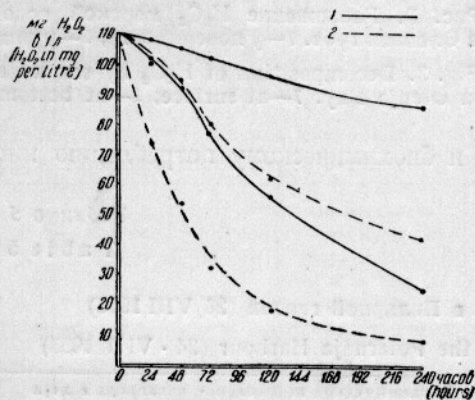


Рис. 4. Разложение H_2O_2 морской водой в Полярной гавани: 1—у поверхности; 2—у дна.

Fig. 4. Decomposition of H_2O_2 by sea water in Polarnaja Harbour. 1—at surface; 2—at bottom.

в поверхностном слое меньше, чем в предыдущих пунктах. Это хорошо согласуется с данными по окисляемости и БПК.

15 сентября 1933 г. в этих же пунктах вторично были взяты пробы воды.

Пробы были взяты в 14 час. (табл. 7). Глубина в месте выемки—39 м.

Данные по определению окисляемости приведены в табл. 8.

Эти данные, полученные на более частых горизонтах, дали интересную картину.

На горизонте 0—10 м наблюдается медленное снижение величины окисляемости; на горизонте 10—25 м наблюдается резкий скачок—окисляемость значительно снижается; на горизонте 30 м она остается без изменения; на горизонте 35 м она снова возрастает.

Сопоставление величины окисляемости с данными солёности показывает, что во всей толще до 30 м величина

окисляемости обратно пропорциональна величине солёности; в самом же нижнем горизонте отмечается прямая пропорциональность.

Таблица 7
Table 7

Опыты по окисляемости и разложению воды Полярной гавани (15/IX 1933)
Tests of oxygen consumed and of decomposition the water of Polarnaja Harbour
(15 · IX 1933)

Глубина в м Depth in m.	t°	$S\%$	pH	$O_2\%$
0	8,05	32,2	8,16	102
5	8,5	32,1	8,15	104
10	8,9	33,6	8,13	100
25	5,1	34,3	8,50	79
30	1,75	34,4	7,70	40
35	1,6	34,96	7,62	29

Растворенный O_2 и величина рН свидетельствуют о том, что фитопланктон сосредоточен главным образом, в зоне 0—10 м; этим, вероятно, можно объяснить повышенную (в среднем на 20%) окисляемость в этой зоне по сравнению с нижележащими горизонтами. В то же время столь небольшое превышение окисляемости в этой зоне подтверждает выводы норвежских исследователей Грана и Рууда, показавших, что содержание растворенного органического вещества превышает таковое же, заключенное в живых организмах, в детрите (7).

Таблица 8
Table 8

Окисляемость в гавани Полярная
(15/IX 1933 г.)

Oxygen consumed in the Polarnaja Harbour (15 • IX 1933)

Глубина в м Depth in m.	Окисляемость в мг O_2 на 1 л Oxygen consumed in mg. O_2 per 1 L.	Окисляемость в % от окисляемости поверх- ностного горизонта Oxygen consumed in % of the oxygen consu- med of the upper layer
Поверхность Surface	1,48 } 1,44 } 1,46	100
5	1,42 } 1,40 } 1,41	97
10	1,32 } 1,32 } 1,32	90
25	1,12 } 1,12 } 1,12	76
30	1,10 } 1,10 } 1,10	75
35	1,32 } 1,24 } 1,28	88

В дальнейшем был поставлен опыт, который имел целью разделить органическое вещество морской воды на растворенное и взвешенное (планктон и детрит) + коллоидное. Для этого к морской воде добавлялся раствор $Al_2(SO_4)_3$, в результате чего выпадал гидрат окиси алюминия, который и увлекал за собой взвешенное органическое вещество. Конечно, такой метод разделения несовершенен, так как возможно

частичное извлечение и растворенного органического вещества, но ориентировочные данные он все же мог дать. Опыт был поставлен на пробах с горизонтов 5, 30 и 35 м. Данные приведены в табл. 9.

Полученные данные показали, что горизонты 30 и 35 м содержат почти целиком растворенное органическое вещество, тогда как в горизонте 5 м имеется некоторое количество взвеси (планктон + детрит). Этот опыт также подтверждает высказанное

Таблица 9
Table 9

Окисляемость воды в гавани Полярной после
обработки раствором $Al_2(SO_4)_3$

Oxygen consumed in the Polarnaja Harbour treating
the water with the solution of $Al_2(SO_4)_3$

Глубина в м Depth in m.	Окисляемость в мг O_2 на 1 л Oxygen consu- med in mg. per 1 L.	Окисляемость в % от данных табл. 8 Oxygen consumed in % to the data of table 8
5	1,28 } 1,16 } 1,22	87
30	1,08 1,08	98
35	1,32 } 1,08 } 1,20	94

выше положение о том, что органическое вещество морской воды, определенное методом окисляемости, находится главным образом в растворенном виде.

Определение разложения H_2O_2 было произведено, как и обычно, на пробах натуральных, не обработанных $Al_2(SO_4)_3$; данные определений приводятся в табл. 10 и на рис. 5 и 6.

Рассмотрение приводимых в таблице и диаграммах данных показывает, что: 1) во всех горизонтах, кроме поверхностного, разложение H_2O_2 идет с убы-

вающей скоростью (по логарифмической кривой) и лишь в поверхностном горизонте скорость почти постоянна; 2) параллельные определения для ряда горизонтов (10, 25 и 35 м) несколько расходятся между собой.

Если провести сопоставление этих данных с вышеприведенными величинами окисляемости, то, как видно, полной аналогии не наблюдается; малая скорость разложения H_2O_2 свойственна лишь поверхностному горизонту, а ниже 5 м

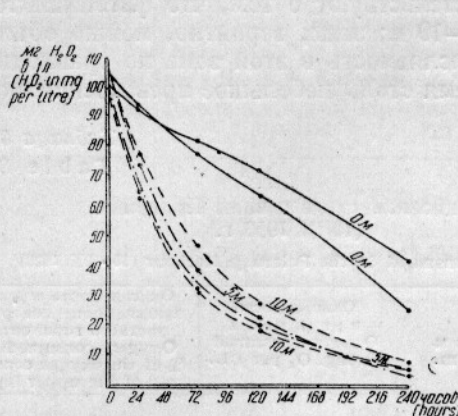


Рис. 5. Разложение H_2O_2 морской водой в Полярной гавани (15/IX 1933 г.).

Fig. 5. Decomposition of H_2O_2 by sea water in Polarnaja Harbour.

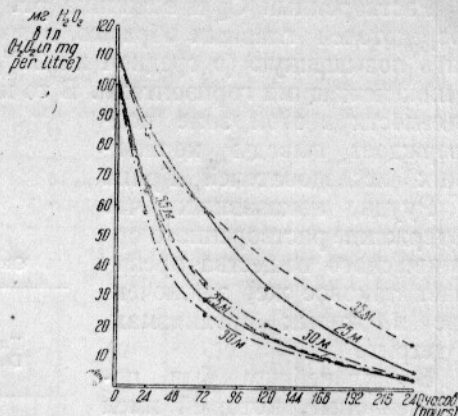


Рис. 6. Разложение H_2O_2 морской водой в Полярной гавани.

Fig. 6. Decomposition of H_2O_2 by sea water in Polarnaja Harbour.

Таблица 10
Table 10

Опыты по разложению H_2O_2 морской водой, взятой в гавани Полярной 15/IX 1933 г. при 17°

Tests of H_2O_2 decomposition of sea water from the Polarnaja Harbour the 15. IX 1933 at 17°C

Глубина в м Depth in m.	Внесено H_2O_2 в мг/л Addition of H_2O_2 in mg. per 1 L.	Концентрация H_2O_2 в мг на 1 л по истечении Concentration H_2O_2 in mg. per 1 L.			
		24 час. 24 hours	72 час. 72 hours	120 час. 120 hours	240 час. 240 hours
Поверхность Surface	105 } 103	94 } 93	78 } 80	63 } 67	25 } 33
	102 }	92 }	82 }	71 }	41 }
5	108 } 105	73 } 69	39 } 35	22 } 21	3 } 4
	102 }	65 }	32 }	20 }	5 }
10	107	77	47	27	7
	100	63	31	19	5
25	112	83	58	31	5
	102	65	29	17	3
30	102	58	24	17	3
	100	65	34	20	5
35	109	85	58	42	13
	102	66	34	17	3

имеются уже совершенно иные условия (большая скорость разложения). В то же время содержание органического вещества в 5-метровом слое, судя по окисляемости, лишь немногим меньше, чем в поверхностном. В нижележащем (10—25 м) слое, как выше было сказано, больше всего развит планктон, но и там скорость разложения почти не изменяется. Просмотр аналогичного материала, приводимого Гарвеем (3), также показывает значительное расхождение данных в ряде параллельных определений; произведенные им наблюдения на одной из станций на тех же горизонтах, что и у нас, также не дают представления о какой-либо зако-

номерности в слоях глубиной от 5 до 25 м. Как видно из нижеприводимых данных разложение происходило через 43 часа. Опыт от 15/II 1924 г.

Глубина в м . . . 0	14%	Глубина в м . . . 20	21%
Depth in m. . . . 5	31%	Depth in m. . . . 25	22%
10	7%	50	28%
15	14%	70	41%

Объяснение, данное Гарвеем явлению разложения H_2O_2 морской водой, заключающееся в том, что вода содержит катализатор, действие которого тормозится наличием растворенных органических веществ, получает в этих фактах новый материал: 1) лишь в самом поверхностном слое морской воды разложение H_2O_2 сильно тормозится и 2) во время самой постановки опытов иногда создаются условия, при которых скорость разложения в параллельных пробах значительно различается между собой. Последнее в свою очередь выдвигает вопрос о разработке метода, позволяющего с достаточной точностью изучать явления разложения H_2O_2 .

4. ЛИТОРАЛЬ

На литорали вода бралась 28/VIII 1933 г. дважды: примерно, в середине прилива (9 час. 30 мин.) и в середине отлива (15 час. 30 мин). В первом случае (глубина 0,75 м) при $t = 9,6^\circ$ и $S = 24,1\text{‰}$, во втором (глубина 0,85 м) при $t = 10^\circ$ и $S = 25\text{‰}$. Проба воды в обоих случаях бралась с 0,30 м.

В табл. 11 приводятся данные по окисляемости и БПК.

Таблица 11
Table 11

Окисляемость и потребление кислорода на литорали (28/VIII 1933).
Oxygen consumed and oxygen demand on the Littoral (28/VIII 1933)

	Окисляемость в мг O_2 на 1 л Oxygen consumed in mg. O_2 per 1 L	Биохимическое потребление O_2 в мг/л при 14—15° С. Biochemical demand of O_2 in mg. per 1 l at 14—15° С.		
		за 5 суток After 5 days and nights	за 10 суток After 10 days and nights	за 20 суток After 20 days and nights
Прилив Flow	1,90 } 1,90 1,90 }	0,75 } 0,65 0,54 }	0,82 } 0,77 0,71 }	0,30 } 1,13 0,97 }
Отлив Ebb	1,78 } 1,73 1,68 }	0,54 } 0,50 0,46 }	0,75 —	0,89 } 0,78 0,68 }

Данные относительно окисляемости и БПК близки к таковым для поверхностного слоя в гавани Полярной. В то же время вода во время прилива содержала больше органических веществ, чем во время отлива.

Данные по разложению H_2O_2 приведены в табл. 12 и на рис. 7.

Таблица 12
Table 12

Опыты по разложению H_2O_2 морской воды с литорали (23/VIII 1933)
Tests of H_2O_2 decomposition through sea water on the Littoral (23/VIII 1933)

	Внесено H_2O_2 в мг/л Addition of H_2O_2 in mg. per 1 L.	Концентрация H_2O_2 в мг/л по истечении Concentration of H_2O_2 in mg. per 1 L. after			
		24 час. 24 hours	72 час. 72 hours	192 час. 192 hours	264 час. 264 hours
Прилив Flow	110 } 110 110 }	104 } 103 102 }	98 } 98 98 }	87 } 88 90 }	82 } 85 87 }
Отлив Ebb	110 } 111 112 }	102 } 101 101 }	90 } 87 85 }	69 } 62 56 }	56 } 50 42 }

Полученные результаты показывают, что пробы воды, взятые с глубины 0,30 м, ведут себя по отношению к разложению H_2O_2 так же, как поверхностные воды других пунктов. В то же время, большая скорость разложения свойственна воде отлива; последняя беднее и органическими веществами.

5. РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Нами были поставлены опыты, имевшие целью разделить органическое вещество на истинно растворенное и на коллоидное + суспензированное. Из литературы известны подобные попытки, причем обычно пользовались фарфоровой свечей; работы, проведенные норвежцами Гран и Рууд (7), показали, что фильтрование лишь незначительно изменяло величину окисляемости.

Нами испытано два приема: фильтрование через ультрафильтр, предложенный сотрудниками бактериологической лаборатории ВНИРО Е. В. Диановой и А. А. Ворошиловой (9), и обработка морской воды раствором $Al_2(SO_4)_3$, при которой образовывался осадок $Al(OH)_3$, который и увлекал коллоидное и суспензированное органическое вещество. Органическое вещество определялось методом

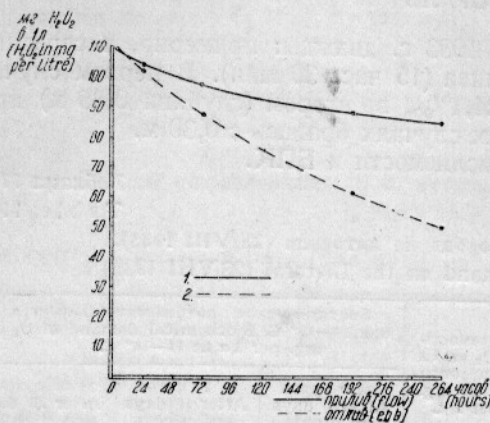


Рис. 7. Разложение H_2O_2 в морской воде у литорали: 1—прилив; 2—отлив.

Fig. 7. Decomposition of H_2O_2 by sea water of littoral: 1—flow; 2—ebb.

окисляемости в щелочной среде. Конечно, в обоих методах имело место и частичное извлечение из воды истинно растворенного органического вещества.

Применение вышеуказанного «бактериологического» ультрафильтра, приготовляемого из киноплёнки, имело своей целью исследование на содержание органического вещества тех же проб воды, которые изучались и с бактериологической точки зрения, тем более, что удачная конструкция ультрафильтра позволяла, при несложных технических дополнениях, получать значительные количества фильтрованной воды даже в экспедиционных условиях.

Конечно, органическая природа самого фильтра должна была оказать влияние на степень окисляемости в первых порциях фильтрата; однако принципиальных возражений против применения таких фильтров не может быть — фильтры могут быть промыты, как в таких случаях и поступали норвежские исследователи Гран и Рууд (7), пользовавшиеся обычными химическими фильтрами фирмы Шлейхер и Шуле.

В одном опыте ультрафильтр подстилался еще обычной фильтровальной бумагой (в виде кружков), в другом опыте этой подстилки не было. Через ультрафильтр пропускать 750 см³ воды, причем отдельно собирались порции по 250 см³, которые использовались для определения окисляемости (предварительная промывка фильтра не производилась).

При обработке сернокислым алюминием на 250 см³ воды прибавлялся 1 см³ 13%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3$; после осаждения $Al(OH)_3$ на дно вода отбиралась путем сифонирования.

Полученные результаты сведены в табл. 13.

Данные таблицы показывают, что применение $Al_2(SO_4)_3$ приводит к уменьшению окисляемости на 16—20%; при фильтрации же через ультрафильтр с подкладкой имеем резкое увеличение окисляемости во всех трех фракциях, тогда как во 2-м опыте (без подкладки) в каждой фракции окисляемость снижалась и достигала 86% в 3-й фракции. Таким образом, применение ультрафильтра без подкладки не приводит к значительному обогащению фильтрата органическими веществами, и, конечно, путем предварительной обработки промывкой можно по-

лучить ультрафильтры, вполне пригодные для разделения органического вещества морской воды. Отметим в заключение, что установленный факт значительного обогащения фильтрата «органикой» при фильтровании через исследованные, не обработанные ультрафильтры должен быть учитываем при постановке специальных опытов с фильтрованной водой.

Таблица 13

Table 13

Опыты по выделению истинно-растворенного органического вещества

Tests on dealing out real dissolved organic matter

	Поверхностная вода из гавани Полярной, взятая 18/IX 1933 г. Ультрафильтр с подкладкой обычной фильтровальной бумаги Surface water of Polarnaja Harbour taken the 18/IX—1933 U-filter underlayed of usual filter-paper		Глубинная (60 м) вода у о-ва Седловатого, взятая 18/IX 1933 г. Ультрафильтр без подкладки обычной фильтровальной бумаги Water of deep layer (60 m.) near Sedlovatyj Island taken 18/IX 1933. U-filter without under-layer of usual filter-paper	
	Окисляемость в мг O ₂ на 1 л Oxygen consumed in mg. per 1 L.		Окисляемость в мг O ₂ на 1 л Oxygen consumed in mg. per 1 L.	
	Средние абсолютные величины Average absolute values	В % от контроля In % to control	Средние абсолютные величины Average absolute values	В % от контроля In % to control
Натуральная вода Natural water	1,33	100	1,46	100
Вода обработанная Al ₂ (SO ₄) ₃ Water treated with Al ₂ (SO ₄) ₃	1,10	80	1,08	74
Фильтрация через ультрафильтр Filtration with U-filter				
1-я фракция (250 см ³) 1st section (250 cm ³ .)	2,85	206	1,46	100
2-я фракция (250 см ³) 2nd section (250 cm ³ .)	1,56	113	1,30	90
3-я фракция (250 см ³) 3rd section (250 cm ³ .)	2,57	189	1,26	86

ВЫВОДЫ

Касаясь оценки применявшихся при вышеописанных определениях методов, приходится сказать, что метод учета БПК в применении к морской воде нередко дает значительные отклонения при параллельных определениях; однако, исходя из возможности получения этим методом ценного материала в отношении динамики биогенных элементов, желательна его разработка. Остальные два химических метода дают уже более устойчивые результаты.

Исследования показали, что учет разложившейся H₂O₂ не всегда может являться косвенным показателем содержания органического вещества в морской воде, так как в ряде случаев пробы с близкой величиной окисляемости, но взятые с разных горизонтов, не одинаково разлагали H₂O₂. Таким образом H₂O₂ как бы является специфическим реагентом на воды поверхностные и не поверхностные, причем слой воды 0—0,3 м относится к первым, а слой, начиная с 5 м—ко вторым; промежуточный слой не исследовался. В нижележащих горизон-

тах H_2O_2 разлагается со скоростью, изменяющейся согласно уравнения мономолекулярных реакций, как это и было установлено Гарвеем для вод района Плимутской станции.

Определения окисляемости показали, что окисляемость убывает по вертикали, но лишь до известного предела, и над дном она снова возрастает, что, вероятно, обусловлено влиянием донных отложений. Сопоставление полученных здесь данных с нашими данными по Баренцову и Карскому морям подтверждает вывод о большей величине окисляемости в прибрежных водах.

В то же время данные по гавани Полярной показали, что органическое вещество морской воды, определенное методом окисляемости, находится главным образом в растворенной форме, что и согласуется с другими исследованиями.

Данные по биохимическому потреблению кислорода также показали, что для поверхностных горизонтов характерна более высокая величина БПК. Во всех случаях БПК меньше химического потребления (окисляемости). Попытка применения уравнения мономолекулярных реакций для расчета скорости БПК, подобно тому, как это делается для загрязненных речных вод, не дала положительного результата, так как скорость в последние периоды инкубации (10—20 суток) уменьшается весьма незначительно по сравнению с периодом в 5—10 суток. Данный метод заслуживает особого внимания при изучении динамики биогенных элементов в море.

Касаясь вопроса о характеристике изученных 4 пунктов в отношении содержания в них органического вещества, определенного тремя методами, можно отметить, что окисляемость и БПК тем меньше, чем дальше расположен пункт от берегов и населенных мест и что разложение перекиси водорода глубинными слоями в 3 пунктах идет с почти одинаковой скоростью, тогда как для поверхностных слоев всех 4 пунктов это не имело места.

Опыты по разделению органического вещества на истинно-растворенное и суспензированное + коллоидальное произведены двумя методами: обработкой морской воды раствором $Al_2(SO_4)_3$ с образованием осадка $Al(OH)_3$ и фильтрацией через «бактериологический» ультрафильтр. Первый прием дает снижение окисляемости на 16—20%; применение указанных ультрафильтров, не подвергнутых специальной предварительной обработке (промыванию), приводит к увеличению окисляемости в фильтрате, особенно в случае пользования ультрафильтром с подкладкой из обычного фильтра. Пропускание значительных количеств морской воды через один ультрафильтр приводит к постепенному снижению окисляемости в исследованных фракциях.

Москва, 1934.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скопинцев Б. А., Органическое вещество в морской воде Баренцова и Карского морей по данным 40-го рейса э/с «Персей» (настоящий сборник).
2. Стандартные методы исследования питьевых и сточных вод. М., 1927.
3. Harvey H., Oxidation in the water. «Journ. of Marine Biologic. Assoc.» 13, Nr. 4, 1925.
4. Скопинцев Б. А., Метод определения органического вещества в морской воде (рукопись).
5. Theriault E., «Public Health Bulletin», Nr. 173, 1927.
6. Скопинцев Б. А., К изучению естественного самоочищения рек. «Санитарная техника», № 6, М., 1933.
7. Gran H. und Ruud R., «Avhandlingar utgitt det Norske Videnskaps, Academi i Oslo», Nr. 6, 1926.
8. Ruppin E., «Publication de circonstance», Nr. 20, 1904.
9. Дианова Е. и Ворошилова А. Ультрафильтры для бактериологических исследований. «Микробиология», № 3, 1932.
10. Скопинцев Б. А. и Овчинников Ю. С. Изучение окислительных процессов в загрязненных водах в аэробных условиях. «Микробиология», т. 3, стр. 138, 1934.
11. Скопинцев Б. А. Определение окисляемости в водах, богатых хлоридами. «Журнал Прикладной Химии», т. 7, М., 1924.

ORGANIC MATTER IN SEA-WATER IN THE NORTHERN PART OF KOLA FJORD

By B. A. Skopintsev

SUMMARY

Organic matter in sea-water in the northern part of Kola Fjord off Sedlovatyj Island in Olenja Guba, Polarnaja (former Ekaterininskaja) Harbour and in littoral was determined by 3 methods:

1. Determination of oxygen consumed in alkaline medium with iodometric end;
2. Determination of amount of decomposed H_2O_2 ;
3. Determination of biochemical demand of oxygen in 5, 10 and 20 days.

In appreciating the above methods we have to say that the biochemical oxygen demand method in its present state as applied to sea water has often shown considerable fluctuations in parallel determinations; however considering the valuable material, that may be afforded by the said method, in way of dynamics of biochemical elements its elaboration is advisable. The other two chemical methods are more readily applied.

Investigation has shown, that the estimation of decomposed H_2O_2 is not always an indirect index of organic matter content in sea water, in a number of cases waters with similar values of oxygen consumed, but taken from different horizons responded differently to the H_2O_2 . Thus H_2O_2 is a specific reagent for «surface» and «non-surface» waters, the 0—0.3 m. layer being referred to the former and the layer beginning with 5 m.—to the latter; the transitory layer has not been investigated. In the lower horizons the H_2O_2 is decomposed at a rate in accordance with the monomolecular reaction equation, as stated by Harvey for waters of the Plymouth station.

Determinations of oxygen consumed have shown that the latter decreases in the vertical direction, yet but to a definite limit; just above the bottom it rises again, this being probably due to the influence of sea bottom sediments. The comparison of these data with our data for the Barents and Kara Seas confirm the conclusion of greater amount of oxygen consumed in shore waters.

At the same time data for Polarnaja Harbour have shown that the organic matter of sea water (determined by the «oxygen consumed» method) is found mainly in solution, this being in accordance with other investigations.

Data on biochemical demand of oxygen have shown, too, that for surface horizons a greater biochemical demand of oxygen is characteristic. In all cases this one is smaller than chemical consumption (oxygen consumed). The attempt to apply the monomolecular reaction equation for estimating the rate of biochemical demand (as has been done for polluted river waters) has failed to give positive results, the rate in the last terms of incubation for 10—20 days. The said method valuable for determining the dynamics of biochemical elements in the sea.

When considering the characteristics of the four localities under investigation as to their organic matter content, determined by 3 methods it may be said that: a) the oxygen consumed and biochemical oxygen demand is the greater the further the given locality is from the shore and populated regions—smallest values occurring off Sedlovatyj Island and in Olenja Guba, then rising again in Polarnaja Har-

bour and reaching its maximum in the littoral; b) rate of hydrogen peroxyde decomposition in deep layers and in all the three localities is approximately the same; whereas in the surface layers of all four localities the rate varies in both directions.

Experiments have been made on separating organic matter into strictly dissolved and suspended plus colloidal one; these experiments were followed in two ways: a) treatment of sea water with $Al_2(SO_4)_3$ (precipitate $Al(OH)_3$ formation) and b) filtration through «bacteriological» ultra-filter. The first way gives a decrease of 16—20% in oxygen consumed; the application of the said ultra-filters without a previous special preparation of the latter (washing) has brought forth increase in the filtrate of oxygen consumed, particularly in case when an ultra-filter lined with an ordinary filter was used. Filtration of considerable quantities of sea water through a single ultra-filter leads to gradual decrease of oxygen consumed in examined fractions.

Moscow, 1934