

11. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 200с.
12. Линник П. Н. Тяжёлые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции / П. Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 22-41.
13. Романенко В.Д. Основи гідроекології. / В.Д Романенко– К.: Обереги, 2001. – 711 с.
14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова.- Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 541 с.
15. Фосфор в окружающей среде / Ред. Э. Гриффит, А. Битон, Дж. Спенсер, Д. Митчел. – М.: Мир , 1977. – 760 с.
16. Ruttенberg K. C. The Global Phosphorus Cycle / K. C. Ruttенberg // Treatise on Geochemistry. – 2003. – Vol. 8. – P. 585–633.

*Тухлінович Л.Б.*

*Науковий керівник – проф. Грубінко В.В.*

### **ФОРМИ ФОСФОРУ У ПРІСНОВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ**

Фосфор – один із найважливіших біогенних елементів, які істотно впливають на життєдіяльність водяних організмів. Фосфор має один стабільний ізотоп і шість радіоактивних, з яких найбільше значення мають  $^{32}\text{P}$  і  $^{33}\text{P}$ . При взаємодії з киснем, галогенами, сіркою, металами фосфор має ступені окиснення +3, +5 та –3 (фосфорний ангідрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ , фосфороводень  $\text{PH}_3$ ).

Основними природними джерелами неорганічного фосфору є апатити та фосфорити. В морських і континентальних водоймах розчинений фосфор знаходиться у складі неорганічних і органічних сполук. Органічний фосфор може бути як у розчиненому, так і в колоїдному стані. Як компонент практично всіх біологічних рідин і тканин він активно поглинається з води водоростями та вищими водяними рослинами. Більша частина фосфатів, які засвоюються рослинами і тваринами, знову повертаються у воду в складі продуктів обміну речовин та при розкладі органічних речовин.

Вміст фосфору в природних водах в значній мірі залежить від його надходження іззовні та використання гідробіонтами. З водного середовища гідробіонти засвоюють фосфор у формі ортофосфату, поліфосфатів, фосфорних ефірів. Низькомолекулярні фосфорорганічні речовини можуть утилізуватися автотрофними організмами тільки після їх гідролізу на поверхні клітини за участю ферментів фосфатаз. Найпоширенішою формою існування P у воді є його сполуки з киснем – фосфати. Вони у природних водах зустрічаються у формі суспензійних частинок і мають мінеральне та органічне походження. Починаючи з 1969-1970 рр. в роботі [4] вказується, що основною причиною евтрофікації водойм є збагачення поверхневих вод азотом та P. При цьому основним джерелом надходження P у водойми були мінеральні добрива за рахунок яких у річки надходило біля 3 тис т P. Також зазначалося, що в річках Полісся кількість мінерального P становив від 0,001 до 0,230 мг P/дм<sup>3</sup>, а в окремих випадках сягав 0,6 мг P/дм<sup>3</sup>; тоді як органічного P від 0,010 до 0,415 мг P/дм<sup>3</sup>. В роботах [2] вказується, що в складі річкового потоку в більшості випадків кількість P у воді більше у воді, ніж розчинного. Надходження поліфосфатів пов'язано з використанням синтетичних миючих засобів, а також застосуванням емульгаторів та пестицидів. Поліфосфати легко розкладаються, а їх концентрація у воді швидко знижується. Поява органічних фосфатів у природних водах обумовлена процесами життєдіяльності та розкладом гідробіонтів, а також господарсько-побутовими стоками та стоками від тваринницьких ферм. У водоймах, вільних від надходження стічних вод, рівень органічного P у воді вказує на розвиток життя та на швидкість бактеріального розкладу метаболітів, які виділяють водяні тварини та рослини. Присутність фосфатів у воді істотно впливає на розвиток водяної рослинності. Вміст сполук P в природних водах наведені в роботах [1,4]. За даними [3] на початку 90-х років ХХ ст. середньорічна концентрація P у воді становила 0,25 – 0,40 мг P/дм<sup>3</sup>.

Основними формами існування P у воді річок, згідно даних [3] були: розчинний неорганічний, зважений неорганічний та розчинний органічний. Аналіз розчинених і зважених форм P у воді [8], проведений методом ЯМР, показав, що більша частина P була у формі ортофосфату. Органічні форми включали фосфонати, міоїнозитолгексакисфосфати і

дифіри ортофосфату.

Дослідження останніх років свідчать про те, що окремі розчинні форми Р, які зазвичай не визначають, або які раніше було важко визначати, є біологічно легкодоступними і можуть вплинути на екосистеми [9]. Так, методом ЯМР показано, що пірофосфат може складати більше 50% пулу Р в деяких прибережних седиментах і що ґрунтові мікроорганізми легко засвоюють пірофосфат. Ці дані спростовують уявлення про обмеженість поживних речовин в прибережних естуаріях і відкритому океані. Більшість водних екосистем і їх основні продуценти відчувають природний дефіцит біологічно доступного Р [11]. Біодоступні форми Р знаходяться в розчині (наприклад, йони ортофосфату), або легко розчиняються чи можуть бути елюйовані з вільних сполук. Більшість інших форм, включаючи фосфати лужноземельних металів, алюмінію та заліза навряд чи доступні взагалі. Йони ортофосфату, сорбовані оксидами і гідроксидами металів, зазвичай також недоступні, окрім як через слабку дисоціацію (десорбцію). Біодоступний фосфат вивільняється при розчиненні окисно- чи лужночутливих гідроксидів металів, але ці процеси є незначним внеском у збагачення вод поживними речовинами [10].

У морських водах неорганічний фосфор представлений в основному фосфорною кислотою  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та продуктами її дисоціації. Останні можуть утворювати комплексні сполуки з іншими компонентами морської води. У ній також знаходяться різні форми органічного фосфору.

У континентальних водоймах найбільш рухливою і легко засвоюваною гідробіонтами формою неорганічного фосфору є ортофосфат-іон ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Саме він включається в метаболічні цикли гідробіонтів – від мікроорганізмів до риби. На співвідношення окремих неорганічних сполук фосфору у воді істотно впливає її активна реакція (рН). Так, при рН 7 і вище (лужне середовище) переважає ортофосфорна кислота –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Її вміст досягає 90% від усіх форм фосфору у воді. Крім фосфорних кислот, у природних водах зустрічаються їх солі, важкорозчинні у воді. Серед сполук фосфору найбільше значення має кальцієва сіль фосфорної кислоти –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , яка у вигляді мінералу фосфориту утворює в природі великі поклади. Інший мінерал – апатит – у своєму складі, крім  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , має  $\text{CaF}_2$  або  $\text{CaCl}_2$ . Серед розчинених у воді солей ортофосфорної кислоти заслуговують на увагу так звані нормальні, або третинні, фосфати  $\text{Na}_3\text{HPO}_4$  і  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ . До таких солей належать і дигідрофосфати, або первинні фосфати, які мають слабкокисло реакцію:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Найбільша кількість фосфору знаходиться в гідросфері у вигляді органічних сполук. Вони можуть входити до складу найдрібніших живих організмів і залишків мертвих тканин. Значна частина органічного фосфору акумулюється в донних відкладах та в розчинених у воді сполуках. Фосфор є неодмінною складовою біологічних рідин і тканин планктонів і бентонтів.

Між неорганічними і органічними сполуками фосфору постійно здійснюється кругообіг. Загалом фосфор водних екосистем перебуває у постійному кругообігу між водним середовищем і організмом гідробіонтів. Наприклад, через бактеріальні клітини в процесі обміну протягом кількох хвилин проходить досить значна кількість ортофосфату, який перетворюється в його органічні форми. Поповнення вмісту неорганічного фосфору у воді відбувається за рахунок переходу органічного фосфору у неорганічні форми, які й засвоюються гідробіонтами. Саме завдяки цьому неорганічний фосфор водних екосистем розглядається як його проміжна форма в кругообігу фосфору в гідросфері. Він простіший, ніж кругообіг азоту і вуглецю, які знаходяться у більш різноманітних формах, у тому числі і в газоподібному стані. Фосфор же не переходить в атмосферу (в газоподібному стані), а повністю циркулює між літосферою, біосферою і гідросферою. У цьому кругообігу певна його частина постійно виноситься з річковим стоком у Світовий океан і відкладається разом із відмерлими морськими організмами в осадових породах.

В річкових і озерних водах на неорганічний фосфор в середньому припадає до 50% загальної кількості фосфору водного середовища. Але співвідношення між органічним і неорганічним фосфором може варіювати в широких межах. Так, у вісконсинських озерах (США) загальна концентрація фосфору у воді ( $20,3 \text{ мг/дм}^3$ ) перевищувала у 7 разів середній вміст його розчинених неорганічних форм. Співвідношення ж розчиненого неорганічного до розчиненого органічного фосфору в цих озерах коливалось від 1:1 до 1:89. Серед окремих структур, що містять органічний фосфор, в одному з таких озер найбільша кількість фосфору припадала на фосфор сестону (65,4% від його загальної кількості). Розчинений органічний

фосфор становив в середньому 28,7 %, а неорганічний – 5,9 %.

На вміст фосфору у воді впливають різні чинники, зокрема, сезонні зміни температури, освітлення, кількість дощових і снігових опадів. Так, у літні, найбільш теплі дні, коли посилюється засвоєння фосфору фітопланктоном і водяними тваринами, його вміст у воді спадає, а взимку, коли відбувається масове відмирання і розпад гідробіонтів зростає. Під час весняної повені, коли вимиваються фосфати з водозбірної площі, їх концентрація у воді водойм також збільшується.

В малих річках України концентрація неорганічних форм фосфору коливається від слідових до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, а в середніх і великих річках – від 0,15 до 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Найменший вміст фосфору (0,02-0,1 мг/дм<sup>3</sup>) відзначається навесні, а в інші сезони року його концентрація становить від 0,04 до 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Вміст органічного фосфору при цьому коливається в межах 0,02-0,07 мг/дм<sup>3</sup>. У дніпровських водосховищах, особливо в перші роки після заповнення їх ложа водою, концентрація фосфатів різко зростала за рахунок мінералізації органічної маси рослин та вимивання із ґрунтів, які опинились під водою. Після стабілізації гідрохімічного режиму водосховищ вміст P<sub>орг</sub> коливається в межах від 0,01 до 0,30 мг/дм<sup>3</sup>. Головними джерелами його надходження у воду є рухливі компоненти розпаду планктонних організмів, які переходять із залитих ґрунтів в воду та стічних вод великих міст, промислових, сільськогосподарських і комунально-побутових підприємств. Найбільшу концентрацію розчиненого мінерального фосфору виявлено у внутрішньокаскадних водосховищах (Кременчуцькому, Дніпродзержинському і Запорізькому), а найменшу в Київському. Тільки в Кременчуцьке водосховище протягом року надходить з річковим стоком близько 1,8-2,4 тис. т мінерального і 4,6-17,5 тис. т органічного фосфору переважно за рахунок стічних вод Києва. За рахунок відмерлих водоростей в товщу води водосховища в середньому надходить до 3500 т органічного фосфору. З донних відкладів Кременчуцького водосховища щорічно переходить у воду в складі водорозчинних органічних сполук більше 300 т органічного фосфору [7].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Брагинский Л. П. Гидробиологические проблемы установления ПДК токсических веществ в водной среде // Научные основы установления ПДК в водной среде и самоочищение поверхностных вод / Л.П. Брагинский – М.: Наука, 1972. – С. 12–15.
2. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В.В. Гордеев. – М.: Наука, 1983. – 160 с., Журавлева Л. А. Сток общего взвешенного фосфора из Днепроовско-Бугской устьевой области в Черное море / Л. А. Журавлева, А. А. Морозова // Гидробиол. журн. – 1999. – № 4. – С. 101–105.
3. Журавлева Л. А. Режим фосфора в воде Низовья Дуная и его сток в Черное море / Л. А. Журавлева, Н. А. Грубина // Гидробиол. журн. – 1993. – Т. 29. № 6 – С. 31–88. 14
4. Коненко А. Д. Азот, фосфор и калий в воде малых рек Правобережного Полесья / Коненко А. Д., Гарасевич И. Г., Енаки Н. Г. // Гидробиол. журн. – 1974. – Т. 10, № 4. – С. 14–20. 22
5. Курейшевич А. В. Оценка соотношения между содержанием хлорофилла а и фосфора в воде днепровских водохранилищ / А. В. Курейшевич, В. А. Медведь. — Гидробиол. журн. — Т. 42, № 1. – 2006. – С. 35–46.
6. Морозова А. О. Режим завислої речовини, фосфору та заліза в водоймах гирлової області р. Дніпра та Південного Бугу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. географ. наук : спец. 11.00.07 «Гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія» / А.О. Морозова. – К., 2000. – 18 с. 36
7. Романенко В.Д. Основи гідроекології: підруч. для студ. еколог. і біолог. спец. / В.Д. Романенко. – К.: Обереги, 2001. – 728 с.
8. Cade-Menun B. J. Characterizing dissolved and particulate phosphorus in water with 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy / Cade-Menun B. J., Navaratnam J. A., Walbridge M. R. // Environ. Science & Technol. – 2006. – Vol. 40, Issue 24. – P. 7874–7880.
9. Pelley J. Neglected forms of phosphorus play important role / J. Pelley // Environ. Sci. and Technol. – 2004. – Vol. 38, Issue 20. – P. 383–384.
10. Reddy K.R. Phosphorus cycling in the Greater Everglades Ecosystem: legacy phosphorus implications for management and restoration / Reddy K.R., Newman S., Osborne T.Z. // Critical reviews in Environ. Sci. and Technol. – 2011. – Vol. 41. – P. 149–186.
11. Reynolds C.S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective / C.S. Reynolds, P.S. Davies // Biol. Rev. Camb. Philos. Soc. – 2001. – Vol. 76, N 1. – P. 27–64.

Буряк Н.