

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСФОРМАЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

А. В. Рыжаков

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук,  
пр. А. Невского 50, Петрозаволск, 185003 Россия*

Поступило в редакцию 20 мая 2012 г.

Методом лабораторного моделирования (использования добавок соединений азота) определены кинетические характеристики реакций аммонификации, нитрификации и потребления нитратов водными организмами, представляющих собой замкнутый цикл трансформации азотсодержащих соединений в природных водах.

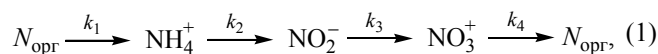
*Ключевые слова:* аммонификация, нитрификация, ассимиляция нитратов, хлорид аммония, глицин, скорость реакции, время полупревращения.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения азота, присутствующие в природных водах, весьма многочисленны и разнообразны. Выделяют минеральные формы азота – аммоний и ионы аммония, нитриты, нитраты и органические, как высокомолекулярные – белки, полипептиды, полинуклеотиды, нуклеопротеиды, так и более простые – аминокислоты, амины, амиды, мочевины.

Значительная часть азотсодержащих соединений поступает в воду в процессе распада отмерших организмов. Другой источник – прижизненные выделения водных организмов, атмосферные осадки, речной сток, сточные воды населенных пунктов, хозяйственно-бытовые стоки промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Главным фактором понижения концентрации минеральных соединений азота является потребление их водными организмами, в основном, фитопланктоном и бактериями. Динамика изменения состава и соотношения различных форм этих соединений определяется интенсивностью химической и биохимической трансформации. К таким процессам относятся: аммонификация, нитрификация, потребление нитратов фитопланктоном, денитрификация.

Последовательность изучаемых биохимических превращений соединений азота можно представить следующим образом:



где  $k_1$  – константа скорости аммонификации,  $k_2$  – константа скорости первой стадии нитрификации,  $k_3$  – константа скорости второй стадии нитрификации,  $k_4$  – константа скорости потребления нитратов.

В данной работе представлены результаты определения интенсивности аммонификации и нитрификации в присутствии азотсодержащих добавок – хлорида аммония и аминокислоты глицина. Эти опыты имитируют процессы, происходящие при воздействии внешней азотной нагрузки на водоемы, и позволяют предсказать динамику перераспределения форм азота при данном воздействии. Во второй части статьи расчетным методом определена скорость потребления нитратов, что в конечном итоге позволило замкнуть изучаемый цикл трансформации азотсодержащих веществ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для опытов использовали воду р. Лососинка, отобранную 10.02.2010 г. в черте г. Петрозаводска. В день отбора определяли содержание минеральных ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) форм азота и общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ) в пробе по аттестованным

Концентрация форм азота в исследуемых пробах, мг N л<sup>-1а</sup>

Дата	№ 1 (без добавок)			№ 2 (с NH <sub>4</sub> Cl)			№ 3 (с глицином)		
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
10.02.2010	0.060	0.002	0.060	0.160	0.002	0.060	0.060	0.002	–
15.02.2010	0.028	0.004	–	0.046	–	–	0.269	0.005	–
18.02.2010	0.025	–	–	0.087	0.002	–	0.699	0.004	–
19.02.2010	–	0.003	–	–	0.002	–	–	0.004	–
25.02.2010	0.023	0.002	–	0.095	0.002	–	0.813	0.002	0.120
01.03.2010	0.022	0.001	0.110	0.091	0.001	0.050	–	0.004	–
03.03.2010	0.028	0.004	–	0.049	0.004	–	0.920	0.008	–
09.03.2010	0.015	0.003	–	0.040	0.006	–	0.760	0.032	–
15.03.2010	0.015	0.005	–	0.010	0.005	–	0.170	0.015	–
22.03.2010	0.014	0.001	0.004	0.012	0.001	0.090	0.011	0.001	1.210

<sup>а</sup> “–” Отсутствие данных.

методикам [1–3]. Пробу делили на три части по 1.5 л. В первом опыте пробу воды выдерживали при температуре 19°C без каких либо добавок. Во втором опыте в раствор добавляли 1.5 мл раствора хлорида аммония (0.1 г л<sup>-1</sup>), увеличивая концентрацию аммонийного азота в этой пробе на 0.1 мг N л<sup>-1</sup>. В третью пробу добавляли аминокислоту глицин (NH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–COOH) в количестве 8 мг. Таким образом, концентрация N<sub>орг</sub> в этом растворе увеличилась на 1 мг N л<sup>-1</sup>. Растворы № 2 и № 3 выдерживали в одинаковых условиях с раствором № 1 – в темном месте с неплотно закрытой пробкой для обеспечения доступа кислорода. Через определенные промежутки времени определяли концентрацию форм азота во всех пробах. Опыты длились 40 сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное содержание форм азота в природной воде составило: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.06, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 0.002, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.06, N<sub>общ</sub> 0.63, N<sub>орг</sub> 0.51 мг N л<sup>-1</sup>.

Динамика изменений концентраций форм азота в опытах без добавок (1) и с добавками хлорида аммония (2) и глицина (3) представлены в таблице.

### Динамика изменения содержания форм азота без добавок

Как видно из представленных в таблице данных, содержание ионов аммония в этом опыте макси-

мально в начальный момент времени. На 5 сут концентрация снижается примерно в 2 раза и дальше практически не меняется до 21 сут. Далее произошла вторая фаза снижения концентрации N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup> до 0.015 мг N л<sup>-1</sup> и она оставалась такой до конца опыта (40 сут).

Концентрация NO<sub>2</sub><sup>-</sup> оставалась на протяжении всего опыта в интервале от 0.001 до 0.005 мг N л<sup>-1</sup> на очень низком уровне, характерном для природных вод Карелии. При этом явных максимумов концентраций N–NO<sub>2</sub><sup>-</sup> не зафиксировано.

Содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> определялось на 19 и 40 сут. На 19 сут оно составило 0.110 мг N л<sup>-1</sup>, что на 0.05 мг N л<sup>-1</sup> выше, чем в начальный момент времени. Это связано с превращением N<sub>орг</sub>, N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и N–NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в N–NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в соответствии со схемой (1) превращения азотсодержащих соединений, приведенной выше. Однако, на 40 сут ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе практически отсутствовали. Можно предположить, что на заключительном этапе NO<sub>3</sub><sup>-</sup> потреблялись водными организмами и превращались обратно в N<sub>орг</sub> [4].

Содержание N<sub>орг</sub> также вычисляли на 19 и 40 сут по разности N<sub>общ</sub> и минеральных форм азота. На 19 сут снижение N<sub>орг</sub> составило 0.16 мг N л<sup>-1</sup>. Далее, на 40 сут, изменения концентрации N<sub>орг</sub> практически не произошло. Объяснить это можно следующим образом: в начальный момент времени идет активное разложение N<sub>орг</sub>, реакция к концу

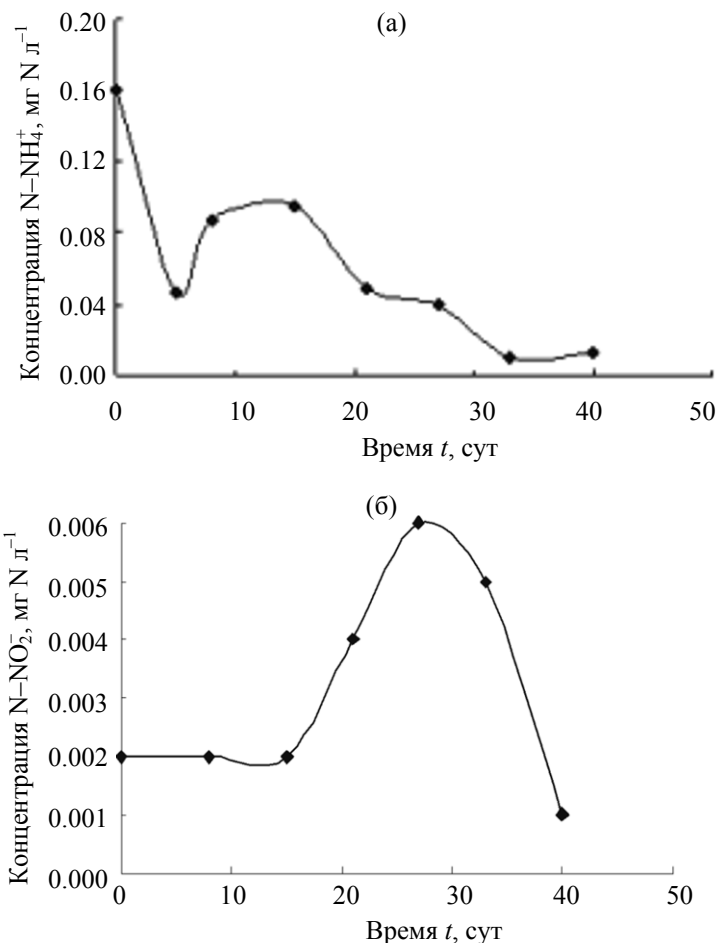


Рис. 1. Динамика изменения концентраций  $N-NH_4^+$  (а) и  $N-NO_2^-$  (б) во времени.

опыта замедляется и вместе с этим происходит накопление новообразовавшегося  $N_{орг}$ , происходящее при ассимиляции  $NO_3^-$  водными организмами.

К сожалению, результаты данного опыта не позволили нам рассчитать кинетические характеристики для реакций аммонификации по методу, описанному в монографии [5], потому что нами не были зафиксированы максимумы концентраций  $N-NH_4^+$ . Поэтому для определения констант скорости реакции и времени полупревращения мы провели лабораторное моделирование с данной исходной природной водой, добавляя в нее хлорид аммония (опыт 2) и аминокислоту глицин (опыт 3), как описано в экспериментальной части.

#### Интенсивность трансформации форм азота с добавкой хлорида аммония

Динамика изменения концентраций  $N-NH_4^+$  и  $N-NO_2^-$  представлены на рис. 1.

Начальная концентрация ионов аммония в этом опыте составляет  $(0.06 + 0.1)$ , всего  $0.16$  мг N  $l^{-1}$ . Как видно из рис. 1а, концентрация ионов аммония снижается на 5 сут от начала опыта, а далее – на 15 сут наступает максимум, равный  $0.095$  мг N  $l^{-1}$ , что дает возможность применить метод и систему уравнений (2), описанные в [5] для расчета констант скоростей реакций аммонификации и первой стадии нитрификации. Этот метод подразумевает то, что эти реакции являются последовательными и имеют первый порядок. Известно из литературных данных, что аммонификация и нитрификация действительно являются реакциями первого порядка [6]. Данная система из двух уравнений выглядит следующим образом:

$$[N_{амм}]_{\max} - [N_{амм}]_0 = [N_{орг}]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}, \quad (2)$$

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1},$$

где  $[N_{\text{амм}}]_{\text{макс}}$  – максимальная концентрация ионов аммония,  $[N_{\text{амм}}]_0$  – начальная концентрация ионов аммония,  $[N_{\text{орг}}]_0$  – начальная концентрация органического азота,  $t_{\text{макс}}$  – время достижения максимальной концентрации аммонийного азота.

За начальный момент времени мы принимали пятые сутки от начала опыта, так как в этот момент концентрация ионов аммония была минимальна. Учитывая, что максимальная концентрация ионов аммония была достигнута на 15 сут, то время ее достижения было равно 10 сут. Концентрация ионов аммония к этому времени возросла на  $0.049 \text{ мг N л}^{-1}$  (0.095–0.046). Исходная концентрация  $N_{\text{орг}}$  была равна  $0.51 \text{ мг N л}^{-1}$ .

Значение  $k_1$  составило  $0.032 \text{ сут}^{-1}$ ,  $k_2$   $0.226 \text{ сут}^{-1}$ . Таким образом, константа первой стадии скорости нитрификации  $k_2$  оказалась в 7 раз выше, чем константа скорости аммонификации  $k_1$ . Это в целом соответствует данным, полученным в ИВПС КарНЦ РАН для природных вод различного типа [7, 8], в которых константы скорости аммонификации изменялись в пределах от 0.01 для озера Чучьярви до  $0.04 \text{ сут}^{-1}$  для Онежского озера.

Величина  $k_2$  изменялась в интервале  $0.22\text{--}0.62 \text{ сут}^{-1}$  для этих же озер и она была также выше  $k_1$ . Следовательно, полученные нами результаты для речной воды сопоставимы с аналогичными показателями для озерных вод.

Исходя из значений  $k_1$  и  $k_2$ , были рассчитаны периоды полупревращения соответствующих реакций по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Результаты составили:  $\tau_{1/2}$  (аммонификации) 21.7 сут,  $\tau_{1/2}$  (первой стадии нитрификации) 3.1 сут. Из рис. 16 видно, что концентрация нитрит-ионов во времени до 15 сут практически не меняется, а к 27 суткам происходит ее увеличение в 3 раза до значения  $0.006 \text{ мг N л}^{-1}$ , после чего концентрация постепенно снижается до обычных значений –  $0.001 \text{ мг N л}^{-1}$  к концу опыта.

Наличие максимума на рис. 16 позволяет рассчитать константу скорости второй стадии нитрификации  $k_3$  ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). Расчет  $k_3$  производили по формуле (3) [5].

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{макс}} - [\text{NO}_2^-]_0 = k_1 k_2 [\text{NO}_{\text{орг}}]_0 \left[ \frac{e^{k_1 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_1)} \right], \quad (3)$$

где  $[\text{NO}_2^-]_{\text{макс}}$  – максимальная концентрация  $\text{N-NO}_2^-$ ;  $k_1$  – константа скорости аммонификации;  $k_2$  – константа скорости первой стадии нитрификации;  $[\text{NO}_2^-]_0$  – начальная концентрация  $\text{NO}_2^-$ ,  $t$  – время достижения максимальной концентрации  $\text{NO}_2^-$ ,  $[N_{\text{орг}}]_0$  – начальная концентрация  $N_{\text{орг}}$ .

Напомним, что в начале опыта  $k_1$  равнялась  $0.032 \text{ сут}^{-1}$ ,  $k_2$   $0.226 \text{ сут}^{-1}$ ,  $[\text{NO}_2^-]_0$   $0.002$ ,  $[N_{\text{орг}}]_0$   $0.51 \text{ мг N/л}$ ,  $t$  22 сут. Полученная нами величина  $k_3$  составила  $2.35 \text{ сут}^{-1}$ .

Приведенные данные показали, что вторая стадия нитрификации превышает в 10.4 раза скорость первой стадии нитрификации. Это соответствует литературным данным [9] и объясняет тот факт, что в природных водах практически всегда концентрация  $\text{N-NO}_2^-$  остается на очень низком уровне. Нитриты не успевают накапливаться в среде, так как очень быстро окисляются до  $\text{N-NO}_3^-$ . Для второй стадии нитрификации так же был рассчитан период полупревращения  $\tau_{1/2}$ , величина которого составила 0.3 сут.

### Интенсивность трансформации форм азота с добавкой глицина

Динамика изменения концентрации  $\text{N-NH}_4^+$  и  $\text{N-NO}_2^-$  представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2а, концентрация ионов аммония начинает резко возрастать уже с начала опыта. В данном случае даже не наблюдается инкубационный период реакции. Глицин является легкоусвояемым органическим веществом для аммонифицирующих микроорганизмов. Им не требуется время для адаптации к изменившимся условиям в среде. Максимальная концентрация ионов аммония в данном опыте наступает на 21 сут и достигает величины  $0.92 \text{ мг N л}^{-1}$ . Эта концентрация равна 61% от исходного органического азота, учитывая то, что концентрация  $N_{\text{орг}}$  с добавкой глицина составила  $1.51 \text{ мг N л}^{-1}$ . К концу опыта, на 40 сут, ионы аммония практически исчезают в растворе в результате окисления до нитратов.

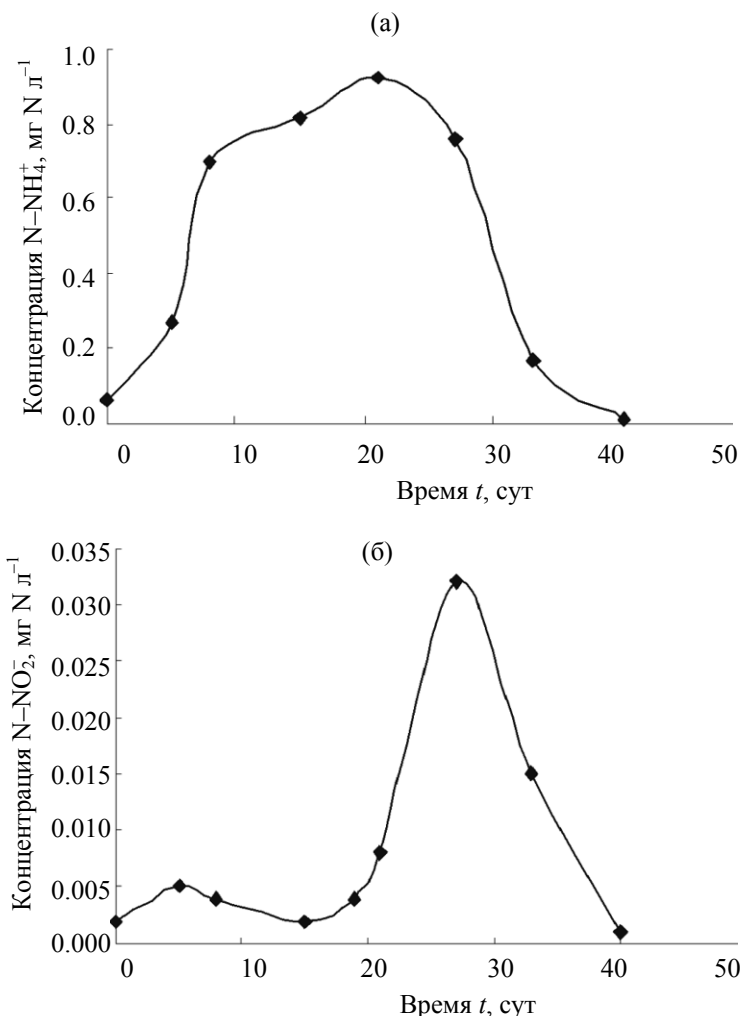


Рис. 2. Динамика изменения концентраций  $N-NH_4^+$  (а) и  $N-NO_2^-$  (б) во времени.

Наличие максимальной концентрации ионов аммония позволило нам применить выше описанную систему уравнений (2) и рассчитать константы скорости аммонификации и первой стадии нитрификации:  $k_1$   $0.077\ сут^{-1}$ ,  $k_2$   $0.027\ сут^{-1}$ . Для расчета использовали следующие начальные данные:  $[N_{орг}]_0$   $1.51\ mg\ N\ l^{-1}$ ,  $[NH_4^+]_{\max} = 0.92 - 0.06 = 0.86\ mg\ N\ l^{-1}$ ,  $t_{\max}$  21 сут (время достижения максимума).

В отличие от предыдущего опыта, в этом опыте величина  $k_1$  оказалась больше  $k_2$ . Объяснить это можно тем, что при добавлении в среду глицина (субстрата для аммонифицирующих бактерий) резко возрастает скорость его потребления. По сравнению с опытом 2, константа аммонификации оказалась выше в 2.4 раза. Для сравнения отметим, что исходная концентрация  $N_{орг}$  в опыте 3, была

примерно в 3 раза выше, чем концентрация  $N_{орг}$  в опыте 2. Как и в предыдущем опыте были рассчитаны периоды полупревращения для соответствующих стадий процесса:  $\tau_{1/2}$  (аммонификации) 9 сут,  $\tau_{1/2}$  (первой стадии нитрификации) 25 сут. Исходя из положения максимума концентрации нитрит-ионов (рис. 2б) и зная константы  $k_1$  и  $k_2$ , мы рассчитали константу скорости второй стадии нитрификации –  $k_3$  по уравнению (3):  $k_3$   $0.76\ сут^{-1}$ . Для расчета были использованы следующие данные:  $[N_{орг}]_0$   $1.51\ mg\ N\ l^{-1}$ ,  $[NO_2^-]_{\max} = 0.032 - 0.002 = 0.03\ mg\ N\ l^{-1}$ ,  $t_{\max}$  21 сут. Период полупревращения составил 0.9 сут. Сравнивая между собой величины  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , можно отметить, что вторая стадия нитрификации при любых условиях оказывается более быстрым процессом, чем все остальные реакции. Таким образом, именно первая стадия нитрификации, как самая медленная,

определяет скорость всего процесса нитрификации, что соответствует литературным данным.

Концентрация нитрат-ионов в опыте 3 плавно возрастала от 0.06 мг N л<sup>-1</sup> в начале опыта до 0.12 мг N л<sup>-1</sup> на 19 сут и 1.21 мг N л<sup>-1</sup> на 40 сут к концу опыта, что составляет 74% от общего азота в начале реакции. Таким образом, нитраты являются основным конечным продуктом трансформации азотсодержащих соединений в природных водах и модельных растворах. Концентрация общего азота на 40 сут составила 1.47 мг N л<sup>-1</sup>, а концентрация азота органического – 0.25 мг N л<sup>-1</sup>.

Результаты, представленные в таблице, позволяют рассчитать средние значения скоростей реакции аммонификации в опытах 2 и 3. Под этими величинами подразумевают приращение концентрации ионов аммония за определенный промежуток времени (от  $t_0$  до времени достижения максимума концентрации N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):  $v = \Delta\gamma/\Delta t$ . В опыте 2 имеем:  $v = 0.005$  мг N (л сут)<sup>-1</sup>. В опыте 3:  $v = 0.041$  мг N (л сут)<sup>-1</sup>.

Проведенные нами исследования показывают, что добавка азотсодержащих веществ в пробы природной воды позволяет в ходе инкубирования определять кинетические характеристики их трансформации. Так, при добавлении 0.1 мг N л<sup>-1</sup> аммонийного азота (опыт 2) появляются четкие максимумы концентрации ионов аммония и нитрит-ионов на кинетических кривых. Это дает возможность использовать теорию последовательных реакций первого порядка для вычисления констант скоростей аммонификации, а также первой и второй стадии нитрификации. В пробах природной воды р. Лососинки такие максимумы не обнаруживаются (опыт 1). Полученные в опыте 2 значения  $k_1$  для реакции аммонификации (0.032 сут<sup>-1</sup>) и  $k_2$  для первой стадии нитрификации (0.226 сут<sup>-1</sup>) соответствуют аналогичным значениям, полученным ранее для озерных вод. Следовательно, добавка соизмеримых с природным содержанием ионов аммония в пробы при лабораторном моделировании существенно не влияет на кинетические параметры реакций трансформации азотсодержащих соединений. В другом опыте, в пробу добавляли глицин, также в количестве, несколько превышающем содержание азота органического в исходной воде (1 мг N л<sup>-1</sup>), но соизмеримое с ним (0.51 мг N л<sup>-1</sup>). В результате этого, на кинетической кривой получили

отчетливые максимумы для N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и N–NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Расчет констант скоростей привел к интересным результатам: произошло обращение соотношения величин  $k_1$  и  $k_2$ , а именно,  $k_1$  оказалась примерно в 2.9 раза выше, чем  $k_2$  и в 2.4 раза выше, чем  $k_1$  в опыте с добавкой хлорида аммония. При этом величина  $k_3$  сохранила свое превалирующее значение над  $k_1$  и  $k_2$ . Лимитирующей стадией всей цепочки превращений оказалась первая стадия нитрификации, а не аммонификация.

Результаты проделанной работы позволяют описать динамику перераспределения форм азота под влиянием внешней азотной нагрузки. При значительном повышении концентрации органического или аммонийного азота происходит возрастание скоростей отдельных стадий цикла в соответствии с уравнением для скорости реакции 1 порядка. Далее постепенно устанавливается равновесное состояние, аналогичное исходному по соотношению основных форм азота, но с возросшей концентрацией каждой из них. Используя величины периодов полупревращения отдельных реакций цикла, можно рассчитать время, необходимое для этого. В последующем происходит удаление  $N_{\text{общ}}$  из круговорота азота и возвращение системы к первоначальному состоянию.

#### Определение интенсивности потребления нитратов расчетным методом

Анализируя распределение форм азота в более чем 730 водных объектах Карелии [10], следует отметить низкое содержание минеральных соединений NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и, особенно, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и превалирующую концентрацию  $N_{\text{орг}}$ . Некоторое отличие наблюдается для глубоких стратифицированных водоемов, например в Ладожском и Онежском озерах. Для них содержание нитратов сопоставимо с содержанием  $N_{\text{орг}}$ . При устойчивом функционировании водного объекта поверхностные воды Карелии характеризуются достаточно постоянным соотношением различных форм азота. Это дает основание говорить о том, что в естественных условиях скорости отдельных стадий в цикле трансформации соединений азота должны быть приблизительно одинаковыми:  $V_1 = V_2 = V_3 = V_4$ , где  $V_1, V_2, V_3, V_4$  – скорости реакций аммонификации, первой и второй стадии нитрификации и потребления нитратов до  $N_{\text{орг}}$  соответственно. Учитывая, что все рассматриваемые процессы являются реакциями первого

порядка данное соотношение принимает вид:  $k_1C_1 = k_2C_2 = k_3C_3 = k_4C_4$ , где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей соответствующих стадий, а  $C_1, C_2, C_3, C_4$  – наблюдаемые концентрации  $N_{\text{орг}}, \text{NH}_4^+, \text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  в водоеме соответственно, определяемые по экспериментальным данным. Следовательно, зная данные концентрации и константу скорости хотя бы одной из стадий, можно рассчитать константы скоростей всех остальных стадий цикла, а также истинные значения скоростей в данный момент времени.

Ранее описывалось, как методами лабораторного моделирования определялись константы скоростей аммонификации, первой и второй стадии нитрификации, а также совместно  $k_1$  и  $k_2$  или  $k_2$  и  $k_3$  в одном опыте.

Таким образом, можно рассчитать и величину  $k_4$  – константу скорости ассимиляции нитратов до  $N_{\text{орг}}$ . Например, среднее значение константы скорости аммонификации для разнотипных озер Карелии составляет  $0.035 \text{ сут}^{-1}$  [8]. Используя среднее значение  $N_{\text{орг}}$  для озер Карелии  $0.51 \text{ мг N л}^{-1}$  [10], находим истинную скорость аммонификации  $V_1 = k_1C_1 = 0.0154 \text{ мг N (л сут)}^{-1}$ , а расчет скорости первой стадии нитрификации дает значение  $V_2 = 0.016 \text{ мг N (л сут)}^{-1}$ . Отсюда среднее значение  $\bar{v}$  составляет  $0.015 \text{ мг N (л сут)}^{-1}$ . Это является средней скоростью трансформации соединений азота в цикле, рассчитанной по двум первым стадиям. Далее определяем величину  $k_4 = V_1/C_4 = 0.015/0.01 = 1.5 \text{ сут}^{-1}$ . Эта константа является наиболее изменчивой по сравнению с другими величинами  $k$ , поскольку потребление нитратов зависит от фотосинтетической активности фитопланктона. В больших глубоководных водоемах (Ладожское и Онежское озера, Сегозеро) концентрация нитратов в гипolimнионе достигает значения  $0.25 \text{ мг N л}^{-1}$ . Следовательно, величина  $k_4$  для таких водоемов составляет:  $k_4 = 0.015/0.25 = 0.06 \text{ сут}^{-1}$ , что намного ниже, чем, в целом, для озер Карелии.

Сравнивая между собой значения  $k$  для различных стадий, можно сказать, что они, как и следовало ожидать, находятся в обратной зависимости от концентраций соединений азота, которые являются исходными для соответствующей стадии цикла. Так, наименьшей константой скорости является  $k_1$ , а наибольшей –  $k_3$ . Поэтому

для большинства водных объектов Карелии содержание  $N_{\text{орг}}$  значительно превалирует над другими, а ионы  $\text{NO}_2^-$  не успевают накапливаться, и их концентрация всегда остается на очень низком уровне.

Таким образом, сочетание натуральных данных с методами лабораторного моделирования позволяет установить кинетические параметры как отдельных стадий трансформации азотистых соединений в природных водах, так и всего цикла превращений в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. РД 52.24.380-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе, Ростов-на-Дону: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1995, 16 с.
2. РД 52.24.381-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитритов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса, Ростов-на-Дону: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1995, 11 с.
3. РД 52.24.383-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом в виде индофенолового синего, Ростов-на-Дону: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1995, 17 с.
4. Кузнецов, С.И., Саралов, А.И., Назина, Т.Н., Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах, М.: Наука, 1985. 213 с.
5. Эмануэль, Н.М., Кнорре, Д.Г., Курс химической кинетики, М.: Высшая школа, 1974. С. 181.
6. Леонов, А.В., Айзатуллин, Т.А., Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология, 1977, Т. 4, С. 100.
7. Рыжаков, А.В., Экологическая химия, 2006, Т. 15, Вып. 4, С. 243.
8. Рыжаков, А.В., Кукконен, Н.А., Лозовик, П.А., Водные ресурсы, 2010, Т. 37, № 1, С. 70.
9. Кузнецов, С.И., Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность, Л.: Наука, 1970, 440 с.
10. Лозовик, П.А., Бородулина, Г.С., Водные ресурсы, 2009, Т. 36, № 6, С. 694.

# Kinetic Parameters of the Transformation of Nitrogen-Containing Compounds in Natural Water

A. V. Ryzhakov

*Northern Water Problem Institute, Karelian Scientific Centre, Russian Academy of Sciences,  
pr. Aleksandra Nevskogo 50, Petrozavodsk, 185003 Russia*

**Abstract**—Kinetic parameters of the ammonification, nitrification and nitrate assimilation by aquatic organisms was determined by the laboratory modelling. These reactions demonstrate the closing cycle of the transformation of nitrogen-containing compounds in natural waters.

*Key words:* ammonification, nitrification, nitrate assimilation, ammonium chloride, glycine, reaction rate, reaction half-time.