

# Углекислый газ и карбонатная система воды

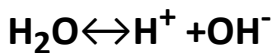
Многим аквариумистам известны рекомендации по использованию для размножения рыб воды, более мягкой и кислой, по сравнению с аквариумной. Удобно пользоваться для этой цели дистиллированной водой, мягкой и слабокислой, смешивая ее с водой из аквариума. Но оказывается, что при этом жесткость исходной воды уменьшается пропорционально разведению, а **pH** практически не изменяется. Свойство сохранять значение показателя **pH** независимо от степени разведения, называется буферностью. В этой статье мы познакомимся с основными компонентами буферных систем аквариумной воды: кислотностью воды - **pH**, содержанием углекислого газа - **CO<sub>2</sub>**, карбонатной «жесткостью» - **dKH** (эта величина показывает содержание в воде гидрокарбонат-ионов **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>**; в рыбохозяйственной гидрохимии этот параметр называют щелочностью), общей жесткостью – **dGH** (для упрощения принимается, что ее составляют только ионы кальция – **Ca<sup>++</sup>**). Обсудим их влияние на химический состав природной и аквариумной воды, собственно буферные свойства, а также механизм воздействия рассматриваемых параметров на организм рыб. Большинство химических реакций, рассматриваемых ниже, являются обратимыми, поэтому вначале важно познакомиться с химическими свойствами обратимых реакций; это удобно сделать на примере воды и показателя **pH**.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

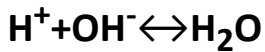
- 1. О химических равновесиях, единицах измерения и **pH**
- 2. **CO<sub>2</sub>** со товарищи, **pH** и снова единицы измерения
- 3. Природная вода и углекислотное равновесие
- 4. Об аквариумной воде и производстве растворимости
- 5. Карбонатная буферная система
- 6. **CO<sub>2</sub>** и физиология дыхания аквариумных рыб
- 7. Мини-практикум
- 8. Использованная литература

## 1. О ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЯХ, ЕДИНИЦАХ ИЗМЕРЕНИЯ И **pH**

Вода является хотя и слабым, но все же электролитом, т. е. способна к диссоциации, описываемой уравнением



Этот процесс обратим, т.е.



С химической точки зрения ион водорода  $\text{H}^+$  всегда является кислотой. Ионы, способные связывать, нейтрализовывать кислоту ( $\text{H}^+$ ), являются основаниями. В нашем примере это – гидроксил-ионы ( $\text{OH}^-$ ), но в аквариумной практике, как будет показано ниже, доминирующим основанием является гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$ , ион карбонатной «жесткости». Обе реакции протекают с вполне измеримыми скоростями, определяемыми концентрацией: скорости химических реакций пропорциональны произведению концентраций реагирующих веществ. Так для обратной реакции диссоциации воды  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  ее скорость выразится следующим образом:

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}}[\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

**K** – коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции**.

[ ]-квадратные скобки обозначают **молярную концентрацию вещества**, т.е. количество молей вещества в 1 литре раствора. Моль можно определить как вес в граммах (или объем в литрах - для газов)  $6 \cdot 10^{23}$  частиц (молекул, ионов) вещества - число Авогадро. Число, показывающее вес  $6 \cdot 10^{23}$  частиц в граммах равно числу, показывающему вес одной молекулы в дальтонах.

Так, например, выражение **[H<sub>2</sub>O]** обозначает молярную концентрацию водного раствора ... воды. Молекулярный вес воды составляет 18 дальтон (два атома водорода по 1д, плюс атом кислорода 16д), соответственно 1 моль (1М) **H<sub>2</sub>O** – 18 грамм. Тогда 1 литр (1000 грамм) воды содержит  $1000:18=55,56$  молей воды, т.е. **[H<sub>2</sub>O]=55,56M=const**.

Поскольку диссоциация – процесс обратимый (**H<sub>2</sub>O-H<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>**), то при условии равенства скоростей прямой и обратной реакции (**V<sub>пр</sub>=V<sub>обр</sub>**), наступает

состояние химического равновесия, при котором продукты реакции и реагирующие вещества находятся в постоянных и определенных соотношениях:  $K_{\text{пр}}[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{обр}}[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ . Если константы объединить в одной части уравнения, а реагенты в другой, то получим

$$K_{\text{пр}}/K_{\text{обр}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K$$

где  $K$  также является постоянной величиной и называется **константой равновесия**.

Последнее уравнение является математическим выражением т.н. закона действия масс: в состоянии химического равновесия отношение произведений равновесных концентраций реагентов является постоянной величиной. Константа равновесия показывает, при каких пропорциях реагентов наступает химическое равновесие. Зная значение  $K$ , можно предсказать направление и глубину протекания химической реакции. Если  $K > 1$ , реакция протекает в прямом направлении, если  $K < 1$  – в обратном. Используя константу равновесия, с химическими уравнениями можно обращаться как с алгебраическими и производить соответствующие вычисления. Точность их не очень высока, но они относительно просты и наглядны, что позволяет глубже понять смысл рассматриваемых процессов. Численное значение константы равновесия индивидуально и постоянно для каждой обратимой химической реакции. Оно определяется экспериментально, и эти значения приводятся в химических справочниках.

В нашем примере  $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . Поскольку  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,56 = \text{const}$ , то ее можно объединить с  $K$  в левой части уравнения. Тогда:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1,8 \cdot 10^{-16}) \cdot (55,56) = 1 \cdot 10^{-14} = \text{const.} = K_w$$

Преобразованное в такую форму уравнение диссоциации воды называется **ионным произведением воды** и обозначается  $K_w$ . Значение  $K_w$  остается постоянным при любых значениях концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , т.е. с увеличением концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$ , уменьшается концентрация ионов гидроксила –  $\text{OH}^-$  и наоборот. Так, например, если  $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ , то  $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = (10^{-14})/(10^{-6}) = 10^{-8}$ . Но  $K_w = (10^{-6}) \cdot (10^{-8}) = 10^{-14} = \text{const}$ . Из ионного произведения воды следует, что в состоянии равновесия  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{M}$ .

Однозначность связи между концентрацией ионов водорода и гидроксила в водном растворе позволяет для характеристики кислотности или щелочности среды пользоваться одной из этих величин. Принято пользоваться величиной концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$ . Поскольку величинами порядка  $10^{-7}$  оперировать неудобно, в 1909 году шведский химик К.Серензен предложил использовать для этой цели отрицательный логарифм концентрации водородных ионов  $\text{H}^+$  и обозначил его **pH**, от лат. *potentia hydrogeni* – сила водорода:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . Тогда выражение  $[\text{H}^+]=10^{-7}$  можно записать коротко как **pH=7**. Т.к. предложенный параметр не имеет единиц измерения, он называется показателем (**pH**). Удобство предложения Серензона вроде бы очевидно, но он подвергся критике современников за непривычную обратную зависимость между концентрацией ионов водорода  $\text{H}^+$  и значением показателя **pH**: с увеличением концентрации  $\text{H}^+$ , т.е. с увеличением кислотности раствора, значение показателя **pH** уменьшается. Из ионного произведения воды следует, что показатель **pH** может принимать значения от 0 до 14 с точкой нейтральности **pH=7**. Органы вкуса человека начинают различать кислый вкус со значения показателя **pH=3,5** и ниже.

Для аквариумистики актуален диапазон **pH 4,5-9,5** (ниже будет рассматриваться только он) и традиционно принята следующая шкала с непостоянной ценой деления:

- **pH<6**-кислая
- **pH 6,0-6,5** – слабокислая
- **pH 6,5-6,8** – очень слабокислая
- **pH 6,8-7,2** –нейтральная
  
- **pH 7,2-7,5** – очень слабощелочная
- **pH 7,5-8,0** - слабощелочная
- **pH>8** – щелочная

На практике в большинстве случаев гораздо информативнее оказывается более грубая шкала с постоянной ценой деления:

- **pH=5±0,5** – кислая
- **pH=6±0,5** – слабокислая
- **pH=7±0,5** – нейтральная
- **pH=8±0,5** – слабощелочная
- **pH>8,5** – щелочная

Среды с **pH<4,5** и **pH>9,5** являются биологически агрессивными, и их следует считать непригодными для жизни обитателей аквариума. Поскольку показатель **pH** является логарифмической величиной, то изменение **pH** на 1 единицу означает изменение концентрации ионов водорода в 10 раз, на 2 – в 100 раз и т.д.. Изменение концентрации  $H^+$  вдвое приводит к изменению значения показателя pH лишь на 0,3 единицы.

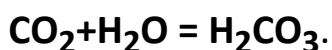
Многие аквариумные рыбы без особого вреда для здоровья переносят и 100-кратные (т.е. на 2 единицы **pH**) изменения кислотности воды. Разводчики харациновых и других т.н. мягководных рыб, перекидывают производителей из общего аквариума (часто со слабощелочной водой) в нерестовик (со слабокислой) и обратно без промежуточной адаптации. Практика также показывает, что большинство обитателей биотопов с кислой водой в неволе лучше чувствует себя в воде с **pH 7,0-8,0**. С. Спотт считает **pH 7,1-7,8** оптимальным для пресноводного аквариума.

Дистиллированная вода имеет **pH 5,5–6,0**, а не ожидаемое **pH=7**. Чтобы разобраться с этим парадоксом, необходимо познакомиться с «благородным семейством»: **CO<sub>2</sub>** и его производными.

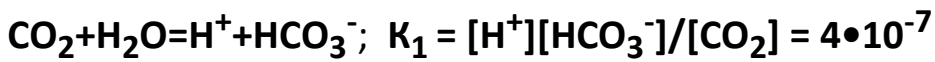
## **2. CO<sub>2</sub> СО ТОВАРИЩИ, pH, И СНОВА ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ**

Согласно закону Генри содержание газа воздушной смеси в воде пропорционально его доле в воздухе (парциальному давлению) и коэффициенту абсорбции. Воздух содержит до 0,04% **CO<sub>2</sub>**, что соответствует его концентрации до 0,4 мл/л. Коэффициент абсорбции **CO<sub>2</sub>** водой=12,7. Тогда 1 литр воды может растворить 0,6 – 0,7 мл **CO<sub>2</sub>** (мл, а не мг!). Для сравнения, его биологический антипод – кислород, при 20%-ном содержании в атмосфере и коэффициенте абсорбции 0,05 обладает растворимостью 7 мл/л. Сравнение коэффициентов абсорбции показывает, что при прочих равных растворимость **CO<sub>2</sub>** значительно превышает растворимость кислорода. Попробуем разобраться, за что же такая несправедливость.

В отличие от кислорода и азота, углекислый газ - **CO<sub>2</sub>**, является не простым веществом, а химическим соединением – оксидом. Как и другие оксиды, он взаимодействует с водой с образованием гидратов оксидов и, как и у других неметаллов, его гидроксидом является кислота (угольная):



В итоге большей относительной растворимостью углекислый газ обязан химическому связыванию его водой, чего не происходит ни с кислородом, ни с азотом. Рассмотрим внимательнее кислотные свойства угольной кислоты, применив закон действия масс и приняв во внимание, что  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ :



здесь  $K_1$  и  $K_2$  – константы диссоциации угольной кислоты по 1 и 2-ой ступени.

Ионы  $\text{HCO}_3^-$  называются гидрокарбонатами (в старой литературе бикарбонатами), а ионы  $\text{CO}_3^{--}$  – карбонатами. Порядок величин  $K_1$  и  $K_2$  говорит о том, что угольная кислота является весьма слабой кислотой ( $K_1 < 1$  и  $K_2 < 1$ ), а сравнение величин  $K_1$  и  $K_2$  – о том, что в ее растворе доминируют гидрокарбонат-ионы ( $K_1 > K_2$ ).

Из уравнения  $K_1$  можно рассчитать концентрацию ионов водорода  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = K_1 [\text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-]$$

Если выразить концентрацию  $\text{H}^+$  через  $\text{pH}$ , как это в свое время сделали Хендерсон и Хассельбальх для теории буферных растворов, то получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg[\text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-]$$

или удобнее

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \lg[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$$

где, по аналогии с  $\text{pH}$ ,  $\text{p}K_1 = -\lg K_1 = -\lg 4 \cdot 10^{-7} = 6,4 = \text{const}$ . Тогда  $\text{pH} = 6,4 + \lg[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ . Последнее уравнение известно как уравнение Хендерсона – Хассельбальха. Из уравнения Хендерсона – Хассельбальха следуют по крайней мере два важных вывода. Во-первых, для анализа величины показателя  $\text{pH}$  необходимо и достаточно знания концентраций компонентов только  $\text{CO}_2$ -системы. Во-вторых, значение показателя  $\text{pH}$  определяется отношением концентраций  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ , а не наоборот.

Поскольку содержание  $[\text{HCO}_3^-]$  неизвестно, для вычисления концентрации  $\text{H}^+$  в дистиллированной воде можно воспользоваться принятой в аналитической

химии формулой  $[H^+] = \sqrt{K_1[CO_2]}$ . Тогда  $pH = -\lg \sqrt{K_1[CO_2]}$ . Чтобы оценить интересующую нас величину показателя  $pH$ , вернемся к единицам измерения. Из закона Генри известно, что концентрация  $CO_2$  в дистиллированной воде составляет 0,6мл/л. Выражение  $[CO_2]$  означает молярную концентрацию (см. выше) углекислого газа. 1М  $CO_2$  весит 44 грамма, и при нормальных условиях занимает объем 22,4 литра. Тогда для решения задачи необходимо определить, какую долю от 1М, т.е. от 22,4 литров, составляют 0,6 мл. Если концентрация  $CO_2$  выражена не в объемных, а в весовых единицах, т.е. в мг/л, то искомую долю необходимо считать от молярного веса  $CO_2$  – от 44 грамм. Тогда искомая величина составит:

$$[CO_2] = x \cdot 10^{-3} / 22,4 = y \cdot 10^{-3} / 44$$

где  $x$  – объемная (мл/л),  $y$  – весовая (мг/л) концентрация  $CO_2$ . Простейшие вычисления дают приблизительную величину  $3 \cdot 10^{-5} M CO_2$ , или 0,03mM. Тогда

$$pH = -\lg \sqrt{K_1[CO_2]} = -\lg \sqrt{(4 \cdot 10^{-7})(3 \cdot 10^{-5})} = -\lg \sqrt{12 \cdot 10^{-12}} = -\lg(3,5 \cdot 10^{-6}) = 5,5$$

что вполне согласуется с измеряемыми значениями.

Из уравнения Хендерсона-Хассельбальха видно, как величина показателя  $pH$  зависит от отношения  $[HCO_3^-]/[CO_2]$ . Приблизительно можно считать, что если концентрация одного компонента превышает концентрацию другого в 100 раз, то последней можно пренебречь. Тогда при  $[HCO_3^-]/[CO_2] = 1/100$   $pH = 4,5$ , что можно считать нижним пределом для  $CO_2$ -системы. Меньшие значения показателя  $pH$  обусловлены присутствием не угольной, а других минеральных кислот, например серной, соляной. При  $[HCO_3^-]/[CO_2] = 1/10$ ,  $pH = 5,5$ . При  $[HCO_3^-]/[CO_2] = 1$ , или  $[HCO_3^-] = [CO_2]$ ,  $pH = 6,5$ . При  $[HCO_3^-]/[CO_2] = 10$ ,  $pH = 7,5$ . При  $[HCO_3^-]/[CO_2] = 100$ ,  $pH = 8,5$ . Считается, что при  $pH > 8,3$  (точка эквивалентности фенолфталеина) свободная углекислота в воде практически отсутствует.

### 3. ПРИРОДНАЯ ВОДА И УГЛЕКИСЛОТНОЕ РАВНОВЕСИЕ

В природе атмосферная влага, насыщаясь  $CO_2$  воздуха и выпадая с осадками, фильтруется через геологическую кору выветривания. Принято считать, что там она, взаимодействуя с минеральной частью коры выветривания,

обогащается т.н. типоморфными ионами:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$  и формирует свой химический состав.

Однако работами В.И. Вернадского и Б.Б. Польшова показано, что химический состав поверхностных и грунтовых вод регионов с влажным и умеренно влажным климатом формирует в первую очередь почва. Влияние же коры выветривания связано с ее геологическим возрастом, т.е. со степенью выщелоченности. Разлагающиеся растительные остатки поставляют в воду  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и зольные элементы в пропорции, соответствующей их содержанию в живом растительном веществе:  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ . Любопытно, что практически во всем мире питьевая вода, используемая и в аквриумистике, в качестве доминирующего аниона содержит гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$ , а из катионов –  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , нередко с некоторой долей  $\text{Fe}$ . А поверхностные воды влажных тропиков вообще удивительно однообразны по химическому составу, отличаясь лишь степенью разведения. Жесткость таких вод крайне редко достигает значений ( $8^\circ \text{dGH}$ ), удерживаясь обычно на уровне до  $4^\circ \text{dGH}$ . Ввиду того, что в таких водах  $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-]$ , они имеют слабокислую реакцию и значение показателя  $\text{pH}$   $6,0-6,5$ . Обилие листового опада и активно идущее его разрушение при большом количестве осадков могут приводить к весьма высокому содержанию в таких водах  $\text{CO}_2$  и гумусовых веществ (фульвокислот) при почти полном отсутствии зольных элементов. Таковы т.н. «черные воды» Амазонии, в которых значение показателя  $\text{pH}$  может опускаться до 4,5 и дополнительно удерживаться т.н. гуматным буфером.

На содержание  $\text{CO}_2$  в природных водах оказывает влияние и их подвижность. Так в проточных водах  $\text{CO}_2$  содержится в концентрации 2 – 5 мг/л (до 10), тогда как в стоячих водах болот и прудов эти величины достигают значения 15 – 30 мг/л .

В засушливых и бедных растительностью регионах на формирование ионного состава поверхностных вод заметное влияние оказывает геологический возраст горных пород, слагающих кору выветривания и их химический состав. В них  $\text{pH}$  и пропорции типоморфных ионов будут отличаться от приведенных выше. В результате формируются воды с заметным содержанием  $\text{SO}_4^{--}$  и  $\text{Cl}^-$ , а из катионов могут преобладать  $\text{Na}^+$  с заметной долей  $\text{Mg}^{++}$ . Возрастает и общее содержание солей – минерализация. В зависимости от содержания гидрокарбонатов, значение показателя  $\text{pH}$  таких вод колеблется в среднем от  $\text{pH } 7 \pm 0,5$  до  $\text{pH } 8 \pm 0,5$ , а жесткость всегда выше  $10^\circ \text{dGH}$ . В стабильно щелочных

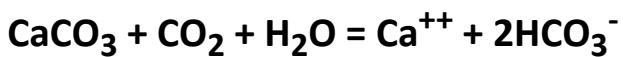


водах, при  $\text{pH} > 9$ , основными катионами всегда будут  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  с заметным содержанием калия, поскольку  $\text{Ca}^{++}$  осаждается в форме известняка. В этом плане особенно интересны воды Великой Африканской рифтовой долины, которая характеризуется т.н. содовым засолением. При этом даже воды таких гигантов, как озера Виктория, Малави и Танганьика отличаются повышенной минерализацией и таким высоким содержанием гидрокарбонатов, что карбонатная «жесткость» в их водах превышает жесткость общую:  $\text{dKH} > \text{dGH}$ .

Содержащиеся в воде  $\text{CO}_2$  и его производные – гидрокарбонаты и карбонаты, связаны между собой т.н. углекислотным равновесием:



В тех регионах, где кора выветривания молодая и содержит известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), углекислотное равновесие выражается уравнением



Применив к этому уравнению закон действия масс (см. выше) и приняв во внимание, что  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$  и  $[\text{CaCO}_3] = \text{const}$  (твердая фаза), получаем:

$$[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_2] = K_{\text{CO}_2}$$

где  $K_{\text{CO}_2}$  – константа углекислотного равновесия.

Если концентрации действующих веществ выражены в миллимолях ( $\text{mM}, 10^{-3}\text{M}$ ), то  $K_{\text{CO}_2} = 34,3$ . Из уравнения  $K_{\text{CO}_2}$  видна неустойчивость гидрокарбонатов: в отсутствие  $\text{CO}_2$ , т.е. при  $[\text{CO}_2] = 0$ , уравнение не имеет смысла. При отсутствии углекислого газа гидрокарбонаты разлагаются до  $\text{CO}_2$  и подщелачивают воду:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2$ . Содержание свободной  $\text{CO}_2$  (для «неживой» воды весьма незначительное), которое обеспечивает устойчивость данной концентрации гидрокарбонатов при неизменном  $\text{pH}$ , называется равновесной углекислотой -  $[\text{CO}_2]_p$ . Она связана как с содержанием углекислого газа в воздухе так и с  $\text{dKH}$  воды: с ростом  $\text{dKH}$  увеличивается и количество  $[\text{CO}_2]_p$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в природных водах как правило близко к равновесной и именно эта их особенность, а не значения  $\text{dKH}$ ,  $\text{dGH}$  и  $\text{pH}$  чаще всего отличает состояние природных вод от аквариумной

воды. Решив уравнение  $K_{CO_2}$  относительно  $CO_2$ , можно определить концентрацию равновесной углекислоты:

$$[CO_2]_p = [Ca^{++}][HCO_3^-]^2 / K_{CO_2}$$

Поскольку в пресноводной аквариумистике понятия общей жесткости, карбонатной «жесткости» и кислотности являются культовыми, то интересно, что уравнения:

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-] / [CO_2]$$

и

$$K_{CO_2} = [Ca^{++}][HCO_3^-]^2 / [CO_2]$$

объединяют их в одну систему. Разделив  $K_{CO_2}$  на  $K_1$ , получим обобщенное уравнение:

$$K_{CO_2} / K_1 = [Ca^{++}][HCO_3^-] / [H^+]$$

Напомним, что  $[H^+]$  и  $pH$  объединяет обратнопропорциональная зависимость. Тогда последнее уравнение показывает, что параметры:  $dGH$ ,  $dKH$  и  $pH$  связаны прямопропорционально. Это значит, что в состоянии, близком к газовому равновесию, увеличение концентрации одного компонента приведет к увеличению концентрации остальных. Данное свойство хорошо заметно при сравнении химического состава природных вод разных регионов: более жесткие воды отличаются более высокими значениями  $pH$  и  $dKH$ .

Для рыб оптимальное содержание  $CO_2$  составляет 1–5 мг/л. Концентрации более 15 мг/л опасны для здоровья многих видов аквариумных рыб (см. ниже).

Таким образом, с точки зрения углекислотного равновесия, содержание  $CO_2$  в природных водах всегда близко к  $[CO_2]_p$ .

#### 4. ОБ АКВАРИУМНОЙ ВОДЕ И ПРОИЗВЕДЕНИИ РАСТВОРИМОСТИ

Аквариумная вода не бывает равновесной по содержанию  $CO_2$  в принципе. Измерение содержания углекислоты с помощью  $CO_2$ -теста позволяет определить общее содержание углекислого газа –  $[CO_2]_{общ}$ , значение

которого, как правило, превышает концентрацию равновесной углекислоты –  $[\text{CO}_2]_{\text{общ}} > [\text{CO}_2]_{\text{р}}$ . Это превышение называется неравновесной углекислотой –  $[\text{CO}_2]_{\text{нер}}$ . Тогда

$$[\text{CO}_2]_{\text{нер}} = [\text{CO}_2]_{\text{общ}} - [\text{CO}_2]_{\text{р}}$$

Обе формы углекислоты – и равновесная и неравновесная, являются не измеряемыми, а только расчетными параметрами. Именно неравновесный углекислый газ обеспечивает активный фотосинтез водных растений и с другой стороны, может создавать проблемы при содержании отдельных видов рыб. В хорошо сбалансированном аквариуме естественные суточные колебания содержания углекислого газа не приводят к падению его концентрации ниже  $[\text{CO}_2]_{\text{р}}$  и не превышают возможностей буфера аквариумной воды. Как будет показано в следующей главе, амплитуда этих колебаний не должна превышать  $\pm 0,5[\text{CO}_2]_{\text{р}}$ . Но при увеличении содержания углекислого газа на более, чем  $0,5[\text{CO}_2]_{\text{р}}$ , динамика заявленных компонентов  $\text{CO}_2$ -системы – **dGH**, **dKH** и **pH**, будет сильно отличаться от природной: общая жесткость (**dGH**) в такой ситуации возрастает на фоне падения значений **pH** и **dKH**. Именно такая ситуация в корне может отличать аквариумную воду от природной. Происходит повышение **dGH** в результате растворения известняка грунта. В такой воде могут затрудняться жизненно важные процессы газообмена в организме рыб, в частности – выведение  $\text{CO}_2$ , а формирующиеся ответные патологические процессы часто приводят к ошибкам при оценке ситуации (см ниже). В морских рифовых аквариумах такая вода может растворять свежесажженный  $\text{CaCO}_3$  скелета жестких кораллов, в том числе на месте травмы, что может приводить к отслоению тела полипа от скелета и гибели животного при благополучии аквариума по другим параметрам.

При обилии водных растений, на свету возможна ситуация, когда  $[\text{CO}_2]_{\text{общ}} < [\text{CO}_2]_{\text{р}}$ . В этом случае растения будут владеть жалкое существование, а вода будет склонна к отложению  $\text{CaCO}_3$ , особенно на зрелых листьях. Поэтому в аквариумах для выращивания водных растений рекомендуется поддерживать  $[\text{CO}_2]_{\text{нер}} < 3 - 5 \text{ мг/л}$ . Последнее неравенство также характерно для морских вод коралловых рифов. В океанологии данная ситуация описывается т.н. индексом насыщенности вод карбонатом кальция. В такой обстановке фотосинтез симбионтных зооксантелл в телах коралловых полипов еще больше усиливает приведенное неравенство, что в итоге

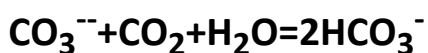
приводит к отложению  $\text{CaCO}_3$  и росту скелета полипа. К сожалению, в морской аквариумистике этот параметр применения пока не нашел. Ввиду такого важного значения растворимости известняка  $\text{CaCO}_3$ , познакомимся с химией этого процесса подробнее.

Как известно, осаждение из раствора кристаллов любого вещества начинается при его т.н. насыщенных концентрациях, когда вода больше не способна вмещать в себе это вещество. Водный раствор над осадком (твердой фазой) всегда будет насыщен ионами вещества, независимо от его растворимости и будет находиться в состоянии химического равновесия с твердой фазой. Для известняка это выразится уравнением:  $\text{CaCO}_{3(\text{тв.})} = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--} (\text{р-р})$ . Применяв закон действия масс, получим:  $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]_{(\text{р-р})} / [\text{CaCO}_3]_{(\text{тв.})} = K$ . Поскольку  $[\text{CaCO}_3]_{(\text{тв.})} = \text{const}$  (твердая фаза), то тогда  $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]_{(\text{р-р})} = K$ . Т.к. последнее уравнение характеризует способность вещества растворяться, то такое произведение насыщенных концентраций ионов трудно растворимых веществ назвали произведением растворимости - **ПР** (ср. с ионным произведением воды  $K_w$ ).

$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 5 \cdot 10^{-9}$ . Как и ионное произведение воды,  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$  остается постоянным, независимо от изменения концентраций ионов кальция и карбонатов. Тогда при наличии в аквариумном грунте известняка, в воде всегда будут присутствовать карбонат-ионы в количестве, определяемом  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$  и общей жесткостью:

$$[\text{CO}_3^{--}] = \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} / [\text{Ca}^{++}]$$

В присутствии в воде неравновесного углекислого газа происходит реакция:



которая понижает насыщающую концентрацию карбонат-ионов  $[\text{CO}_3^{--}]$ . В результате в соответствии с произведением растворимости, в воду будут поступать компенсаторные количества  $\text{CO}_3^{--}$  из  $\text{CaCO}_3$ , т.е. известняк начнет растворяться. Поскольку  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , смысл приведенного выше уравнения можно сформулировать точнее:  $\text{CO}_3^{--} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ . Последнее уравнение говорит о том, что карбонаты, находящиеся в воде в соответствии с  $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$ , нейтрализуют кислоту ( $\text{H}^+$ ), образующуюся при растворении  $\text{CO}_2$ , в

результате чего **pH** воды сохраняется неизменным. Таким образом, мы постепенно пришли к тому, с чего начинали разговор:

## 5. КАРБОНАТНАЯ БУФЕРНАЯ СИСТЕМА

Растворы называют буферными, если они обладают двумя свойствами:

**А:** Значение показателя **pH** растворов не зависит от их концентрации, или от степени их разведения.

**Б:** При добавлении кислоты ( $\text{H}^+$ ), или щелочи ( $\text{OH}^-$ ), величина их показателя **pH** мало изменяется, пока концентрация одного из компонентов буферного раствора не изменится более, чем наполовину.

Указанными свойствами обладают растворы, состоящие из слабой кислоты и ее соли. В аквариумной практике такой кислотой является углекислота, а ее доминирующей солью – гидрокарбонат кальция –  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . С другой стороны, повышение содержания  $\text{CO}_2$  выше равновесного эквивалентно добавлению в воду кислоты -  $\text{H}^+$ , а понижение его концентрации ниже равновесного – равносильно добавлению щелочи -  $\text{OH}^-$  (разложение гидрокарбонатов - см. выше). Количество кислоты или щелочи, которое необходимо внести в буферный раствор (аквариумную воду), чтобы значение показателя **pH** изменилось на 1 единицу, называется буферной емкостью. Отсюда следует, что **pH** аквариумной воды начинает изменяться раньше, чем исчерпывается ее буферная емкость, но по исчерпанию буферной емкости, **pH** изменяется уже эквивалентно количеству внесенной кислоты, или щелочи. В основе работы буферной системы лежит т.н. принцип Ле Шателье: химическое равновесие всегда смещается в сторону, противоположную приложенному воздействию. Рассмотрим свойства **А** и **Б** буферных систем.

**А.** Независимость **pH** буферных растворов от их концентрации выводится из уравнения Хендерсона-Хассельбальха:  $\text{pH} = \text{pK}_1 + \lg[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ . Тогда при разных концентрациях  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  их отношение  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$  может быть неизменным. Так, например,  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 20/8 = 10/4 = 5/2 = 2,5/1 = 0,5/0,2 = 2,5$ , - т.е. разные воды, отличающиеся значением карбонатной «жесткости» **dKH** и содержанием  $\text{CO}_2$ , но содержащие их в одинаковой пропорции, будут иметь одинаковое значение показателя **pH** (см. также гл.2). Уверенно отличатся такие воды будут по своей буферной емкости: чем выше

концентрация компонентов буферной системы, тем больше ее буферная емкость и наоборот.

Аквариумисты сталкиваются с данным свойством буферных систем обычно в периоды весеннего и осеннего паводка, если станции водозабора снабжаются поверхностной, а не артезианской водой. В такие периоды буферная емкость воды может уменьшаться настолько, что некоторые виды рыб не выдерживают традиционной плотной посадки. Тогда начинают появляться истории о загадочных болезнях, выкосивших например, скалярий, или меченосцев и против которых бессильны все лекарства.

**Б.** Можно говорить о трех буферных системах аквариумной воды, каждая из которых устойчива в своем диапазоне **pH**:

1. **pH < 8,3**  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  гидрокарбонатный буфер

2. **pH = 8,3**  $\text{HCO}_3^-$  гидрокарбонатный буфер

3. **pH > 8,3**  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{--}$  карбонатный буфер.

Рассмотрим свойство **Б** в двух вариантах: вар. **Б1** - при возрастании содержания  $\text{CO}_2$  и вар. **Б2** – при уменьшении его содержания.

**Б1.** Концентрация  $\text{CO}_2$  увеличивается (плотная посадка, очень старая вода, перекорм).

Кислотные свойства  $\text{CO}_2$  проявляются в образовании ионов водорода  $\text{H}^+$  при взаимодействии его с водой:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . Тогда увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  равносильно увеличению концентрации ионов водорода  $\text{H}^+$ . Согласно принципа Ле Шателье это приведет к нейтрализации  $\text{H}^+$ . В этом случае буферные системы работают следующим образом.

**Карбонатный буфер 3:** при наличии карбонатного грунта ионы водорода будут поглощаться присутствующими в воде карбонатами:  $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ . Следствием этой реакции будет растворение  $\text{CaCO}_3$  грунта (см. выше).

**Гидрокарбонатный буфер 1 – 2:** по реакции  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . Стабильность **pH** будет достигнута за счет уменьшения карбонатной

«жесткости» **dKH**, а удаление образующегося **CO<sub>2</sub>** – либо за счет фотосинтеза, либо за счет диффузии его в воздух (при надлежащей аэрации).

Если источник избытка **CO<sub>2</sub>** не будет устранен, то при уменьшении значения **dKH** вдвое от исходного, **pH** воды начнет понижаться при сопутствующем падении буферной емкости и увеличении общей жесткости. Когда величина показателя **pH** уменьшится на 1 единицу, емкость буферной системы будет исчерпана. При значении **pH=6,5** содержание оставшихся гидрокарбонатов **[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=[CO<sub>2</sub>]**, а при **pH<6** гидрокарбонаты будут присутствовать лишь в виде следа.

В итоге стабильность **pH** будет оплачена ценой понижения **dKH**, увеличения **dGH** и расходования буферной емкости воды. Такая вода уже будет сильно отличаться от природной (см. выше) и не всякая рыба сможет в ней выжить. В аквариумной практике принято считать нижней границей нормы количество гидрокарбонатов, соответствующее **4°dKH**. Можно добавить, что для ряда видов аквариумных рыб (живородки, скалярии, атерины и др.) понижение карбонатной «жесткости» ниже **2°dKH** может закончиться трагично. Но в то же время, многие мелкие харациновые, расборы, радужницы такую воду переносят.

**Б2.** Противоположные процессы – подщелачивание воды вследствие уменьшения содержания **CO<sub>2</sub>** в аквариуме ниже равновесного - возможны либо при активном фотосинтезе растений, либо при искусственном внесении в воду гидрокарбонатов в виде пищевой соды – **NaHCO<sub>3</sub>**. Тогда, согласно принципу Ле Шателье, это приведет к следующему противодействию со стороны буферных систем аквариумной воды.

**Гидрокарбонатный буфер 1:** стабильность **pH** будет удерживаться за счет диссоциации гидрокарбонатов: **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**. Тогда вслед за понижением содержания

**CO<sub>2</sub>**, будет пропорционально понижаться и количество гидрокарбонатов, а значение отношения **[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[CO<sub>2</sub>]** сохраняться постоянным (см. свойство А, уравнение Хендерсона-Хассельбальха). При падении содержания углекислоты менее **0,5[CO<sub>2</sub>]<sub>p</sub>**, значение показателя **pH** начнет увеличиваться и может возрасти до **pH=8,3**. По достижении этого значения, гидрокарбонатный буфер 1 свои возможности исчерпывает, поскольку в такой воде **CO<sub>2</sub>** практически отсутствует.

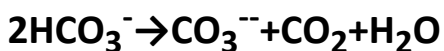
**Гидрокарбонатный буфер 2** удерживает значение **pH=8,3**. Эта цифра следует из формулы  $[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$ , где  $K_1$  и  $K_2$  – 1 и 2-ая константы диссоциации угольной кислоты (см. выше). Тогда:

$$pH = -\lg \sqrt{K_1 K_2} = -\lg \sqrt{(4 \cdot 10^{-7})(5,6 \cdot 10^{-11})} = 8,3$$

Т.е. значение **pH** растворов любых гидрокарбонатов постоянно, не превышает **pH=8,3** и является следствием самой химической природы этих веществ.

В отсутствие **CO<sub>2</sub>** гидрокарбонаты разлагаются по уравнению:

$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$ , подщелачивая воду и выделяя **CO<sub>2</sub>**, который потребляют растения. Но, тот же гидрокарбонат нейтрализует **OH<sup>-</sup>** по схеме:  $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{--} + H^+$ ; и  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ . Поэтому значение показателя pH будет сохраняться стабильным, что отражает суммарное уравнение:



Стабильность **pH** достигается опять же за счет уменьшения количества гидрокарбонатов, т.е. за счет понижения буферной емкости воды. Однако аквариумный тест **dKH** это уменьшение не чувствует в силу особенностей самого метода анализа.

Поскольку гидрокарбонат-ион обладает способностью к диссоциации как по кислотному, так и по основному типу, т.е:  $HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{--}$  и  $HCO_3^- \rightarrow OH^- + CO_2$ , то карбонатная «жесткость» **dKH** (содержание гидрокарбонатов), также является буферной системой.

Искусственное внесение в воду гидрокарбонатов (обычно в виде пищевой соды) иногда практикуется при содержании цихлид из Великих Африканских озер и в морской аквариумистике. При этом реализуются две стратегии: увеличение буферной емкости аквариумной воды и повышение значения показателя **pH** до 8,3.

Если количество **CO<sub>2</sub>** в аквариумной воде будет уменьшаться и далее, то при падении его содержания вдвое, по сравнению с равновесным, **pH** воды начнет возрастать. По превышении показателем **pH** значения **pH=8,3**, углекислый газ из воды исчезает, и неорганический углерод представлен только гидрокарбонатами и карбонатами.



**Карбонатный буфер 3.** По превышении карбонатами концентрации, соответствующей произведению растворимости  $[\text{CO}_3^{--}] = \text{PR}_{\text{CaCO}_3} / [\text{Ca}^{++}]$ , в воде начнут образовываться кристаллы  $\text{CaCO}_3$ . Поскольку основным и единственным потребителем  $\text{CO}_2$  в пресноводном аквариуме являются водные растения, то рассматриваемые процессы происходят преимущественно на поверхности зеленого листа. При возрастании  $\text{pH} > 8,3$  поверхность зрелых листьев начнет покрываться известковой коркой, которая является замечательным субстратом для роста водорослей. Связывая карбонаты  $\text{CO}_3^{--}$ , образующийся  $\text{CaCO}_3$  также поддерживает стабильность  $\text{pH}$ . Однако в отсутствие ионов  $\text{Ca}^{++}$  (в очень мягкой воде), при активном фотосинтезе рост концентрации карбонатов будет повышать значение показателя  $\text{pH}$  вследствие гидролиза карбонатов:  $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ .

При увеличении значения показателя  $\text{pH}$  на 1 единицу, по сравнению с исходным, буферная емкость воды будет исчерпана, и при продолжающемся падении содержания  $\text{CO}_2$ , значение показателя  $\text{pH}$  может быстро повыситься до рискованного  $\text{pH} > 8,5$ . В итоге падение содержания  $\text{CO}_2$  в аквариумной воде приведет к росту значения показателя  $\text{pH}$  при некотором уменьшении общей жесткости. В такой воде (также сильно неравновесной, как и в варианте **Б1**) весьма дискомфортно будут себя чувствовать многие мягководные рыбы.

Таким образом карбонатная буферная система воды объединяет в себе традиционные аквариумные гидрохимические параметры: жесткость общую и карбонатную,  $\text{pH}$ , а также содержание  $\text{CO}_2$ . В ряду  $\text{dGH} - \text{pH} - \text{dKH} - \text{CO}_2$  самым консервативным параметром является  $\text{dGH}$ , а самым изменчивым –  $\text{CO}_2$ . По степени изменения  $\text{dGH}$ ,  $\text{pH}$  и особенно  $\text{dKH}$  по сравнению с отстоянной, проаэрированной водопроводной водой можно судить о степени напряженности процессов дыхания и фотосинтеза в аквариуме. Исчерпание буферной емкости аквариумной воды как в ту, так и в другую сторону, настолько изменяет ее способность поглощать  $\text{CO}_2$ , что именно это свойство зачастую превращает ее в сильно неравновесную по содержанию  $\text{CO}_2$  и кардинально отличает от природной. Изменение способности аквариумной воды поглощать выдыхаемый рыбами  $\text{CO}_2$ , может превышать физиологические возможности организма рыб по его выведению. Поскольку это отражается на здоровье рыбного населения аквариума, то следует познакомиться с особенностями физиологического действия  $\text{CO}_2$  на организм рыб.

# Углекислый газ и карбонатная система воды. Часть 2.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

- 1. О химических равновесиях, единицах измерения и **pH**
- 2. **CO<sub>2</sub>** со товарищи, **pH** и снова единицы измерения
- 3. Природная вода и углекислотное равновесие
- 4. Об аквариумной воде и производстве растворимости
- 5. Карбонатная буферная система
- 6. **CO<sub>2</sub>** и физиология дыхания аквариумных рыб
- 7. Мини-практикум
- 8. Использованная литература

## 6. CO<sub>2</sub> И ФИЗИОЛОГИЯ ДЫХАНИЯ АКВАРИУМНЫХ РЫБ

подавляющему большинству свободноживущих многоклеточных животных для дыхания необходим кислород. С другой стороны также жизненно необходимо выведение из организма образующегося углекислого газа. Исполнение и сопряжение этих процессов составляют сущность т.н. внешнего дыхания. В ракурсе нашей темы важны два аспекта. Во-первых, доставку кислорода и выведение небезопасных продуктов метаболизма рыб выполняет система красной крови – эритроциты и плазма. Во-вторых, рыбы имеют замкнутую систему кровообращения, или систему кровообращения с высоким давлением. В таких системах органы и ткани получают необходимое количество крови не только в зависимости от интенсивности своей жизнедеятельности, но и в зависимости от состояния самих сосудов. Рассмотрим это несколько подробнее.

**Транспорт газов в организме рыб.** Основную часть работы, связанную с обменом газов в организме, т.е. снабжение кислородом и удаление углекислого газа, выполняет система красной крови: плазма и эритроциты. Как известно, гемоглобин (**Hb**) эритроцитов обладает способностью обратимо связывать кислород:  $Hb + O_2 \leftrightarrow HbO_2$ . Доля связанного гемоглобина

(оксигемоглобина,  $\text{HbO}_2$ ) зависит от содержания кислорода в среде, окружающей эритроциты, т.е. в плазме. Тогда, казалось бы, одной разницы по содержанию кислорода в жаберных капиллярах и капиллярах тканей вполне достаточно для выполнения гемоглобином своей кислород-транспортной функции. Однако, ввиду особой важности задачи снабжения кислородом дышащих тканей, эволюция сформировала множество механизмов, обеспечивающих тонкую зависимость свойств гемоглобина крови как от экологических, так и от физиологических условий. Во-первых, эритроциты содержат несколько типов гемоглобинов, различающихся по своим свойствам. Во-вторых, гемоглобин по сути является аллостерическим ферментом, т.е. эффективность реакции  $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HbO}_2$  кроме содержания кислорода, регулируется множеством других факторов, среди которых особое значение имеют концентрации углекислого газа и ионов водорода.

Среда с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (капилляры активно функционирующих тканей) усиливает, облегчает диссоциацию  $\text{HbO}_2$ , что приводит к более полной отдаче кислорода, «залповой разрядке»  $\text{HbO}_2$ , по сравнению с таковой в неактивных тканях. Такое влияние  $\text{CO}_2$  на отдачу гемоглобином кислорода известно как эффект Бора. Считается, что у рыб эффект Бора более выражен, чем у наземных позвоночных.

Обеспечив ткани кислородом, кровь должна выполнить и другую часть своей работы – удалить небезопасные продукты метаболизма, в том числе  $\text{CO}_2$ , от работающих тканей. Скорость его образования в активно работающих тканях превышает емкость буферных систем крови и может привести к понижению ее  $\text{pH}$ . Однако стабильность  $\text{pH}$  внутренней среды организма является основой фундаментального понятия гомеостаза, сформулированного К. Бернаром: постоянство внутренней среды организма является основой независимой жизни. Установлено, что для рыб изменение  $\text{pH}$  крови в ту, или другую сторону более, чем на 0,5 единицы смертельно. В основе механизма выведения  $\text{CO}_2$  при постоянном значении показателя  $\text{pH}$  лежат процессы, описываемые уже известным нам уравнением Хендерсона-Хассельбальха:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \lg\left[\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}\right]$$

Т.е.,  $\text{CO}_2$  переводится в  $\text{HCO}_3^-$ ; при этом отношение  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$  сохраняется постоянным при увеличении концентрации его компонентов, и значение  $\text{pH}$  не изменяется. Этот процесс происходит в эритроцитах при участии цинк-содержащего фермента карбангидразы.  $\text{CO}_2$ , как и  $\text{O}_2$ , являясь мелкой, не

несущей заряда молекулой, свободно диффундирует через клеточные мембраны эритроцита по градиенту концентрации. В рабочих капиллярах это направление плазма – эритроцит. В эритроците карбангидраза многократно ускоряет реакцию  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , идущую в свободной воде весьма слабо ( $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ). Накапливающийся в эритроцитах  $\text{HCO}_3^-$  переводится в плазму в обмен на хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  благодаря работе ионных каналов. Это обеспечивает свободную работу карбангидразы, но приводит к перераспределению хлорид-ионов из плазмы в эритроцит – т.н. хлоридный сдвиг. Остающийся в эритроците ион водорода  $\text{H}^+$  не изменяет pH его цитоплазмы благодаря буферным свойствам самого гемоглобина: обладая менее выраженными по сравнению с  $\text{HbO}_2$  кислотными свойствами,  $\text{Hb}$  связывает образующийся в результате работы карбангидразы ион водорода – т.н. эффект Холдейна.

В капиллярах жаберного аппарата происходят процессы, обратные рассмотренным. Углекислый газ покидает плазму крови по градиенту концентрации в направлении плазма – окружающая среда. Несущий заряд гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$ , в отличие от  $\text{CO}_2$ , не способен проникать через клеточные мембраны жаберного эпителия. Но в соответствии с уравнением Хендерсона-Хассельбальха, изменение отношения  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$  при снижении концентрации  $\text{CO}_2$  приводит к разложению гидрокарбонатов по реакции:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$  и  $\text{CO}_2$  свободно диффундирует в воду.

Оставшийся  $\text{OH}^-$  нейтрализуется освободившимися после образования  $\text{HbO}_2$  ионами водорода  $\text{H}^+$  - процесс, обратный эффекту Холдейна. Жаберный эпителий, как и эритроциты, также обладает повышенным содержанием карбангидразы, но ее роль в процессе обмена  $\text{CO}_2$  не совсем ясна. Более вероятным представляется сопряжение работы карбангидразы с механизмами удаления аммония  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$ , а также поглощением ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , протекающими у рыб в жабрах. Приблизительно таким образом работают механизмы обмена газов в естественных условиях, т.е. в воде, находящейся в состоянии, близком к газовому равновесию и содержащей мало углекислого газа.

Низкое содержание  $\text{CO}_2$  в большинстве природных вод и постоянство направления градиента концентрации углекислого газа в направлении организм – среда, дало основание некоторым физиологам для радикальной

формулировки: рыбы живут в углекислотном вакууме. Именно поэтому рыбы обладают минимальной среди всех позвоночных буферной емкостью крови. К сожалению это не всегда так даже в природе, например, в тропических водоемах с кислой водой, **pH** которой, как мы убедились, зависит от содержания **CO<sub>2</sub>**. В этих случаях рассмотренный выше эффект Бора мог бы сыграть отрицательную роль. Но природа решила это противоречие весьма просто: живущие в таких водах рыбы не обладают выраженным эффектом Бора и их гемоглобин способен к транспорту кислорода даже при высоком содержании **CO<sub>2</sub>** в крови. Это относится к большинству успешно освоенных аквариумистикой мелких харациновых, карповых, радужницам и др., о чем упоминалось выше. Для аквариумиста важно, что все они удовлетворительно переносят плотные посадки (т.н. «плотные» рыбы) и прекрасно чувствуют себя в слабощелочной воде. Тем не менее, кислые природные воды еще прячут в себе немало «запретных плодов»: взять хотя бы дискуса Хеккеля - *Symphysodon discus* Haeckel, 1840...

В отличие от выше упомянутых, многие обитатели текущих и слабощелочных вод обладают гемоглобином, чувствительным к эффекту Бора, что при содержании их в аквариумах может привести к проблемам. При высоком содержании **CO<sub>2</sub>** в воде аквариума, низких значениях **pH** и **dKH** имеет место следующее противоречие. Содержание кислорода в воде достаточно для насыщения гемоглобина кислородом в жабрах. Но остаточное высокое содержание **CO<sub>2</sub>** в плазме крови приводит к уменьшению доли **HbO<sub>2</sub>** еще в магистральных артериях. При «залповой разрядке» такого оксигемоглобина в капиллярах активно работающих тканей, высвобождаемого кислорода оказывается уже недостаточно и развивается тканевая гипоксия. При этом жаберные рецепторы сигнализируют в дыхательный центр о нормальном насыщении крови кислородом, а от работающих тканей поступает диаметрально противоположная информация. Чтобы понять, что может происходить с организмом рыб в такой ситуации, необходимо рассмотреть особенности организации их сосудистого русла.

**Кровеносная система рыб.** В замкнутой системе кровообращения каждый тип сосудов выполняет свою определенную физиологическую функцию. Кровь движется по сосудам от центра – сердца, к периферии – капиллярам. Сердце, являясь источником движения, создает необходимые для перемещения крови импульс и давление. Кровяное давление рыб четко коррелирует с частотой сердечных сокращений. Аорта и крупные магистральные артерии, благодаря эластичности своих стенок, сглаживают пульсовую волну и поддерживают скорость кровотока. Более мелкие артериолы, путем

изменения своего просвета за счет тонуса гладкомышечной оболочки, регулируют кровоснабжение различных органов. Прекапиллярные артериолы определяют количество работающих в каждом органе капилляров, опять же за счет изменения своего просвета.

В собственно капиллярах происходит обмен жидкостей и газов между кровью и тканевой жидкостью, непосредственно омывающей элементы тканей. Стенки капилляров не имеют мышечных элементов, поэтому величина их просвета, а значит и возможность продвижения по ним крови, зависит только от давления крови в артериолах. Суммарное сечение капилляров почти в 1000 раз больше сечения аорты (данные для млекопитающих). Объем капиллярного ложа составляет большую часть объема всего сосудистого русла и многократно превышает объем имеющийся крови. Поэтому для нормальной жизнедеятельности организма очень важна физиологическая управляемость системы кровообращения.

Венозная часть сердечно-сосудистой системы является емкостным, коллекторным звеном. Скорость кровотока в венах значительно ниже, чем в артериях. Вены могут вмещать до 80% крови, способствуя ее перераспределению в организме. Наиболее емкими являются вены брюшной полости, селезенки и кожи, составляя т.н. депо крови в организме. В состоянии покоя организм депонирует до 50% своей крови, да и в состоянии активности определенная часть крови всегда находится в депо. Физиологические механизмы депонирования крови и ее мобилизации из депо специфичны и к сожалению мало изучены даже у человека. Емкость венозной части сосудистого русла определяет очень важную величину венозного возврата крови к сердцу. При недостаточном венозном возврате крови возможна рефлекторная остановка сердца. Недостаточность венозного возврата крови к сердцу возможна, например, при расстройствах кровообращения, связанных с обширными травмами, некрозами, действием раздражающих кожу веществ. В основе этого явления лежит неуправляемое расширение капилляров, что приводит к падению кровяного давления и недостаточному венозному возврату.

Организм всегда обходится только частью имеющейся крови, снабжая ей лишь постоянно работающие (мозг, сердце, почки, жабры) и активно функционирующие структуры. В основе этого лежит т.н. принцип перемежающейся активности функционирующих структур: органы никогда не работают все вместе, а только поочередно и частично (Крыжановский Г.Н.). Из

него же вытекает необходимость постоянного перераспределения крови и ее частичное депонирование.

Среди регуляторов кровоснабжения органов и тканей организма важное значение принадлежит углекислому газу. Но если  $\text{CO}_2$  активно функционирующих структур является физиологическим стимулятором их местного кровоснабжения, то тотальное повышение уровня  $\text{CO}_2$  крови вызывает ее перераспределение по механизму стресс-реакции. При этом происходит т.н. централизация кровообращения: продолжают активно снабжаться кровью только постоянно работающие органы (см. выше), а остальные оказываются на «голодном пайке» за счет сокращения прекапиллярных артериол. В результате кровь циркулирует только по магистральным сосудам и постоянно работающим органам – сердцу, мозгу, почкам, жабрам. Понятно, что такое состояние долго продолжаться не может, и если содержание  $\text{CO}_2$  не уменьшится, организм отвечает формированием патологических процессов. Их конкретное проявление группоспецифично, но чаще всего это локальные кожные некрозы и нарушения обмена жидкости.

Так, у живородок, атерин наиболее, уязвима кожа. На теле, чаще всего возле спинного плавника или хвоста, появляются белые пятна, или сетка. Их размер и окраска увеличивается и усиливается. В течение 1-2 суток рыба погибает. По внешним признакам заболевание сравнивают с химическим ожогом (Р. Бауэр), или описывают как флексибактериоз, колумнариоз (Дж. Баслер). Антимикробные препараты малоэффективны. Даже по перенесении в другую воду, заболевшие рыбы погибают; выживают только экземпляры, у которых кожа не была повреждена. Молодь гораздо чувствительнее взрослых.

У некоторых цихлид – скалярий, акар, псевдотрофеусов – длительная централизация кровообращения приводит к застою крови в воротной вене печени. Вследствие этого увеличивается давление в капиллярах органов брюшной полости, что приводит к экссудации жидкости в брюшную полость и развитию асцита - водянки брюшной полости. Антимикробные препараты опять же малоэффективны, но нормализация условий содержания часто позволяет добиться положительных результатов. При этом проявляется одна из особенностей действия углекислого газа на организм: длительность периода восстановления близка к длительности периода воздействия (Массарыгин А.Г., 1973).

Золотые рыбы как бы объединяют в себе оба предыдущих типа. Но в отличие от живородок, их кожные реакции в силу возможности более длительного

развития процесса, формируют несколько иную клиническую картину: локальные очаги кожного некроза отторгаются и образуются открытые, глубокие трофические язвы. Как и у живородок, их терапия также зачастую безуспешна.

Следует обратить внимание, что  $\text{CO}_2$  в нормальных условиях является естественным физиологическим регулятором кровоснабжения органов. Поэтому его недостаток также может быть опасен, особенно для молодежи. Но такие состояния легче контролировать, просто придерживаясь рекомендуемых значений показателя **pH**. Так, например, личинки звездчатого анциструса (*Ancistrus leucostictus*), черного ножа (*Apteronotus albifrons*) при **pH > 7,5** не переходят на экзогенное питание и даже при наличии стартового корма пассивно лежат на дне, погибая от голода. Как известно,  $\text{CO}_2$  для молодежи является мощным стимулятором двигательной активности. Информации по рекомендуемым значениям **dKH**, **pH** и др. в аквариумной литературе довольно много.

Подытожить разговор о  $\text{CO}_2$ -системе можно с экологической точки зрения, поскольку грамотно устроенный декоративный аквариум все же является моделью экологической системы. В течение жизненного цикла организм рыб встречается с разнообразными экологическими факторами. Безусловно  $\text{CO}_2$  и **pH** относятся к экологическим факторам, являясь также и факторами лимитирующими, поскольку и  $\text{CO}_2$ , и **pH** влияют на выживаемость рыб. Диапазон колебаний содержания  $\text{CO}_2$  в среде, совместимый с жизнью рыб не превышают 10 раз. Так например, если для многих живородок содержание  $\text{CO}_2$  1-2 мг/л является комфортным, то при 10-15 мг/л  $\text{CO}_2$  о долгой и «счастливой» жизни этих рыб не может быть и речи. В то же время, колебания концентраций многих ионов (для них биологические мембраны непроницаемы) большинство рыб выдерживают в диапазоне до 100 крат (2 порядка), и являются относительно этих факторов эврибионтами. Так, например, минимальная жесткость воды, согласно  $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$  составляет  $0,35^\circ \text{dGH}$ . Такое значение общей жесткости весьма рекомендуется для размножения красных неонов (*Cheirodon axelrodi*). Но малек этого вида прекрасно себя чувствует и в воде с общей жесткостью  $30^\circ \text{dGH}$ . То же можно сказать и о гидрокарбонатах. Однако возможны и исключения. Так, для большинства рыб физиологический диапазон колебаний значения кислотности воды составляет 2 порядка, или 2 единицы **pH**: **pH** 6,0-8,0. Но есть и виды, диапазон устойчивости (толерантности) которых не превышает 10 крат – 1 единицы **pH**. К таковым относятся некоторые эндемики Танганьики,



Амазонии (*Symphysodon discus*), являющиеся т.н. стенобионтными видами. Можно утверждать, что стенобионты не выдерживают более 10-кратного диапазона колебаний экологического гидрохимического фактора и стенобионтными по отношению к  $\text{CO}_2$  являются многие аквариумные рыбы.

Таким образом, действие углекислоты на рыб полностью укладывается в рамки закона толерантности Шелфорда: на организм отрицательно влияет как избыток, так и недостаток  $\text{CO}_2$  и для комфортного самочувствия необходимо его присутствие в «стандартных» количествах, определяемых **dKH** и газовым равновесием.

## 7.МИНИ-ПРАКТИКУМ

Аквариумисту всегда есть смысл знать состояние буферной системы воды своего аквариума. К счастью рынок предоставляет для этого широкий ассортимент недорогих гидрохимических тестов, как зарубежных, так и отечественных. На практике, при расчетах по приведенным выше уравнениям, наибольшие затруднения вызывает совмещение единиц измерения результатов теста с требованиями химии. Для решения уравнений необходимо представить концентрации измеренных параметров в молярной форме, тогда как тесты показывают значение жесткости (общей и карбонатной) – в градусах немецких, а углекислого газа – в мг/л. Тогда для расчета молярной концентрации  $\text{CO}_2$  напомним формулу:  $[\text{CO}_2]=z/44$  ( $10^{-3}\text{M}$ , или  $\text{mM}$ ), где  $z$  мг/л – измеренная с помощью  $\text{CO}_2$ -теста концентрация углекислого газа.

Для пересчета единиц измерения жесткости можно предложить следующие формулы:

$$[\text{Ca}^{++}] = 0,18 (x^\circ \text{dGH}) (10^{-3}\text{M}, \text{ или } \text{mM})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,36 (y^\circ \text{dKH}) (10^{-3}\text{M}, \text{ или } \text{mM})$$

где  $x^\circ$  и  $y^\circ$  – соответственно общая и карбонатная жесткость, измеренная в немецких градусах.

В качестве примера рассмотрим: 1) воду из-под крана; 2) ту же воду, отстоянную в течение суток; 3) воду из старого аквариума с плотной посадкой рыбы, но почти без растений; 4) утреннюю воду из старого аквариума без

аэрации, с большим количеством растений, но малым количеством рыб; 5) ту же воду вечером. Для удобства результаты измерений собраны в таблицу 1:

№ примера	dGH	dKH	CO <sub>2</sub> , мг/л
1	10	7	26
2	10	8	4
3	17	2	6
4	11	8	12
5	11	10	10

После преобразований по приведенным выше формулам, результаты измерений представлены в таблице 2:

№ примера	[Ca <sup>++</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[CO <sub>2</sub> ] <sub>общ</sub>	[CO <sub>2</sub> ] <sub>р</sub>
1	1,8	2,5	0,6	0,3
2	1,8	2,9	0,1	0,4
3	3	0,7	0,1	0,05
4	2,0	2,9	0,3	0,5
5	2,2	3,6	0,25	0,8

Значение равновесной углекислоты  $[\text{CO}_2]_p$  рассчитывалось по формуле:

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]^2 / 34,3 \text{ (см. гл. 3)}$$

Рассмотрим полученные результаты.

1). Вода из-под крана в зависимости от региона, сезона и пр., может содержать от 20 до 40 мг/л  $\text{CO}_2$ , что превышает ее равновесное значение в два и более раза. Даже по абсолютному содержанию углекислоты (более 15 мг/л), такая вода непригодна для жизни большинства видов аквариумных рыб, не считая присутствия хлора, хлорамина, железа и прочих «благ цивилизации». Предлагаемые рынком кондиционеры для воды не устраняют избытка  $\text{CO}_2$ , поэтому даже при их использовании, подмены воды следует производить осторожно (лучше меньше, но чаще), с учетом видового состава рыбного населения аквариума.

2). Данный пример демонстрирует «мобильность»  $\text{CO}_2$  и сравнительно низкий уровень  $[\text{CO}_2]_{\text{общ}}$  при состоянии воды, приближающемся к газовому равновесию. Сравнительно низкие остаточные количества углекислого газа в отстоянной водопроводной воде определяются его содержанием в воздухе (з-н Генри - см. гл.2). Поскольку в такой воде  $[\text{CO}_2]_{\text{общ}} < [\text{CO}_2]_p$ , она склонна к отложению известняка  $\text{CaCO}_3$  при разложении гидрокарбонатов:  $\text{Ca}^{++} + 2\text{HCO}_3^- > \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . Тогда на дне и стенках посуды образуется известковая корка, часто с примесью железа. При этом кислотность воды достигает  $\text{pH}$  8,0-8,2, с тенденцией к возрастанию при увеличении продолжительности отстаивания. В очень жесткой воде кислотность может достигать значений  $\text{pH} > 8,5$ . В последнем случае при массивной подмене воды могут возникнуть проблемы с т.н. мягководной рыбой.

3). Следует обратить внимание, что в этом примере значение карбонатной «жесткости» ( $2^\circ\text{dKH}$ ) меньше рекомендуемого минимума ( $4^\circ\text{dKH}$ ). Поскольку  $[\text{CO}_2]_{\text{общ}} > [\text{CO}_2]_p$ , такая вода будет растворять известняк грунта, поэтому общая жесткость воды в данном примере превышает жесткость воды из водопровода. В воде с таким низким значением карбонатной «жесткости» следует ожидать проблем со здоровьем многих видов живородок, атерин, танганьских цихлид, скалярий и др.. Повысить уровень карбонатной «жесткости» можно частыми подменами воды (до 3-х и более раз в неделю), препаратом « $\text{pH-up}$ », или с помощью пищевой соды  $\text{NaHCO}_3$ . Соду можно добавлять из расчета половины чайной ложки на 100 литров воды,

контролируя значение **dKH** с помощью соответствующего теста. Примеры 2 и 3 иллюстрируют положения, обсуждаемые в главах 3 и 4.

4) и 5). Из данных примеров видно влияние фотосинтеза водных растений на состояние углекислотного равновесия аквариумной воды. Несмотря на сходство с примером 2 ( $[\text{CO}_2]_{\text{общ}} < [\text{CO}_2]_{\text{p}}$ ), отложения  $\text{CaCO}_3$  не происходит, т.к. этому препятствуют органические вещества, содержащиеся в воде аквариума. Сильно заиленный грунт поставляет в воду значительные количества  $\text{CO}_2$  (10-12мг/л), но поскольку

$[\text{CO}_2]_{\text{общ}} < [\text{CO}_2]_{\text{p}}$ , рост растений не очень активный. Любопытно, что соотношение обеих форм угольной кислоты не изменяется даже за ночь. Высокое значение **dKH** обеспечивает устойчивость буферной системы воды и удовлетворительное самочувствие видов рыб, мало чувствительных к углекислому газу – харациновых, меланотений и некоторых других. В то же время отсутствие продувки поддерживает стабильно высокий уровень содержания  $\text{CO}_2$ . При этом карбонатная «жесткость» **dKH** остается наиболее информативным и удобным параметром в оценке буферной емкости аквариумной воды. Несколько повышенная общая жесткость связана с использованием в прошлом углекислотной подкормки растений.

В заключении хотелось бы выразить благодарность моим товарищам: Бугайцу С., Мухину Б., Опаленко М., Телегину А. и Хмелевскому Ю., взявшим на себя труд по прочтению рукописи и благодаря поддержке и деловым замечаниям которых, данная работа увидела свет.

## 8. ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бауэр Р. Болезни аквариумных рыб. М.: Аквариум, 2000 – 176с.
2. Ввозная Н.Ф. Химия воды и микробиология. М.: Высш. школа, 1979 – 340с.
3. Зайчик А.Ш., Чурилов Л.П. Общая патофизиология. СПб., 2001 – 624с.
4. Кляшторин Л.Б. Водное дыхание и кислородные потребности рыб. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982 – 168с.
5. Корзюков Ю.А. Болезни аквариумных рыб. М.: Колос, 1979 – 175с.

6. Кочетов А.М. Декоративное рыбоводство. М.: Просвещение, 1991 – 384с.
7. Общий курс физиологии человека и животных. Кн.2. Физиология висцеральных систем. Под ред. Ноздрачева А.Д. и др.. М.: Высш.школа, 1982 – 528с.
8. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982 – 154с.
9. Проссер Л., Браун Ф. Сравнительная физиология животных. М.: Мир, 1979 – 752с.
10. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1. М.: Мир, 1979 – 480с.
11. Смит Л.С. Введение в физиологию рыб. М.: Агропромиздат, 1986 – 168с.
12. Спотт С. Содержание рыбы в замкнутых системах. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983 - 192с.