

บทที่ 13

การเพิ่มและสูญเสีย O₂ จากสาร โลหะ กลีอแร่ และสารอินทรีย์

(Redox, metals, nutrient and organic substances)

Oxidation and Reduction (Redox potential) หมายถึง ความสามารถของสารประกอบที่มีการเพิ่ม และสูญเสีย O₂ จากสาร เมื่อเกิดการสารที่รับ electron เรียกว่า ถูก reduced สารที่สูญเสีย electron เรียกว่า ถูก oxidized ความสามารถของสารที่ทำจะอิสระในช่วงเวลาต้องสามารถขึ้นอยู่กับสัดส่วนของส่วนประกอบของการ oxidized หรือ reduced ของสารประกอบในสารละลาย

Oxidation หมายถึง การสูญเสีย electron

reduction หมายถึง การรับ electron

เช่น Ferrous ion สามารถ oxidized เป็น ferric โดยใช้ electron และ Ferric ion สามารถถูก reduced โดยเพิ่ม electron



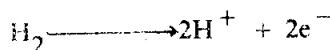
ขบวนการทั้งสอง เป็นการแลกเปลี่ยน electron ที่อยู่รอบนอกของธาตุ มีบางธาตุต้านทานต่อการ reduction เช่น Na

Reduction และ Oxidation เกิดขึ้นต่อ ion ที่มีมากจาก ion คืนที่อยู่ข้างนอก เช่น ion A ถูก reduce โดย B และ B ถูก reduce โดย C หรือ A oxidise C และ C ถูก oxidized โดย B

เมื่อเปรียบเทียบ Al และ Na ต่างเป็น Strong reducer ให้ electron เมื่อถูก oxidized แต่เมื่อมาเปรียบเทียบกับ Li, alkali method อีน, Na เป็น weak reducer แต่ more oxidized

ความแตกต่างของพลังงานที่ถูกขับออกมาเป็นกระแสเป็น voltage ในแบตเตอรี่ หรือ voltaic cell ที่มี CuSO₄ และ ZnSO₄ อยู่ในระหว่างแผ่นอลูตินสารประกอบที่มี Cu มักจะ oxidation มากกว่า Zn เกิด electron ให้ผ่านลวด, oxidizing ชาด Zn เป็น Zn²⁺ เมื่อน Cu⁺ ถูก reduce เป็น Cu มันชนเดียวกับที่มีแรงตันของกระแสหน้าตันไฟฟ้า ความเข้มของกระแสไฟฟ้า ให้ในลวด ซึ่งติดต่อกันส่วนผสมทั้งสองในหน้าที่ของสถานะการณ์ oxidation หรือ reduction

แรงค่าอันก่อกระแสไฟฟ้าเรียกว่า Eh เมื่อเปรียบเทียบ potential และ voltage สารละลายนี้ส่วนผสมของ redox ทั้งคู่เปรียบเทียบกับตัวคงที่ได้แก่ hydrogen electrode เป็นแท่งแก้ว ซึ่งแก๊ส H₂ ที่ความดัน 1 บาร์นยากราสามารถฝ่านหนืดแผ่น foil ของ Pt Pt ดูดซึมไฮโดรเจน แล้วองไวน้อยคือไม่สูญเสียหรือรับ electron กระแสไฟหล่อผ่าน electrode ไปยัง electrode ของสารผสม แล้วเปรียบเทียบกับ standard electrode ซึ่งทำหน้าที่คล้าย Anode (ขั้วบวก) ซึ่งโมเลกุลของไฮโดรเจนให้ electron จาก pt⁺



หรือที่ขั้วบวก (cathode) รับ electron



ทิศทางของการไหล แสดงถึงส่วนผสมที่นำมาทดสอบ เพื่อรับ electron ในสารละลายนี้ทำหน้าที่ oxidise หรือในสารละลายนี้ทำหน้าที่ reduce ให้ electron ออกมา

$$\text{Redox potential ของ } H^+ = 0$$

ถ้า redox คู่อื่นในสารผสมมีมากกว่าศูนย์ (0) มันจะทำ electron และ oxidize ที่ hydrogen electrode; พลังงานลบได้จากการทดสอบของ electron ที่ได้ต่อ standard electrode Voltage บวก สูง แสดงว่าเกิดการ oxidized ในสารผสม, ถ้า Voltage ลดลงจะมีผลต่อการเพิ่มของ reducing element เพิ่ม reducing element เมื่อเปรียบเทียบกับ hydrogen standard จะแสดงถึงผลลบของ Voltage (Voltage ที่ได้มีค่าเป็นลบ) ในทางกลับกัน เมื่อค่าเป็นบวกและร่วงลดจำนวน redox ของสารทั้งสอง มีผลมากต่อการ reduce H₂ มากใน H⁺ - H₂

pH มีผลต่อ Eh. มันพยายามทำให้ค่า Voltage ถูกต้องต่อ pH = 7, Eh เป็น E₇ ที่ 18 °C pH ลดลง 1 หน่วย โดยเพิ่มพลังงาน 0.0577 volt. ที่ 20 °C มี 0.0581 อุณหภูมิในช่วงนี้ประกอบด้วยการทำการทดสอบสารละลายนี้ pH อีน ๆ จะมีพลังงานที่เกี่ยวข้องต่อ pH 70 โดยเพิ่ม 0.058 volt ทุก ๆ หน่วยให้อุณหภูมิอสภาวะความเป็นกรดalkaline หรือโดยลดเตลอน่ายในตัวอย่าง pH ต่ำกว่า 7.0 มันแสดงให้เห็นว่า epilimnion มี E₇ Voltage ใกล้ 0.5. แม้ว่า oxidant-reluctant ของทั้งคู่ O₂ - H₂O มีพัฒนา 0.82 Volt

O₂ ลดลง จะมีการเปลี่ยนแปลงในพลังงานใน small fertile lake มี reduction เพิ่มขึ้นต่อการลด O₂ ในชั้น hypolimnion และมีค่า Voltage เป็นลบในน้ำที่มี O₂ หายใจผ่านชั้น profundal sediment Eh จะเปลี่ยนเร็ว มีมากในน้ำ

ถ้า Voltage เข้าสู่แหล่งน้ำ ion ที่สำคัญจะถูก reduce ใน Table 13-1 Mortimer (1941-1942) แสดงให้เห็นการเปลี่ยน electron 3 ตัว เป็น electron 2 ตัว เกิดขึ้นที่ E_7 voltage ระหว่าง 0.3-0.2 การเปลี่ยนแปลงนี้ ใน eutrophic lake เมื่อไม่มี O_2 และค่อยๆ สะสมขึ้น สารที่ทำให้น้ำที่ reduced ทำให้ Iron เกิดการ reduction ขึ้น (Fig. 13-1)

Table 13-1. Redox values of limnologic interest: voltages at which important reductions and oxidations occur and associated oxygen concentrations

Redox couples	E_7 (volts)	Dissolved O. (mg/liter)
NO_2^- to NO	0.45 to 0.40	4.3
NO ; to NH_3	0.40 to 0.35	0.4
Fe^{+++} to Fe^+	0.30 to 0.20	0.1
SO_4^{2-} to S	0.10 to 0.06	0.0

Data from Mortimer 1941-1942.

ใน Table 13-1 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนจาก oxidized เป็น reduced ในท่อร้อนชั้น hypolimnion nitrite ถูก reduced เป็น NH_3 เมื่อ Voltage ลดลง 0.4 ในตารางนี้ Voltage แสดงให้เห็นปฏิกิริยา สนองกับบังเกิดขึ้น, มันไม่เป็นพลังงานของ redox ทั้งสอง ในทางตรงกันข้ามกัน ในสารละลายที่ เป็นกลาง ตัวอย่างเช่น พลังงาน (E_7) ของ trivalent และ bivalent ของ Iron ทั้งสอง = 0.36 volt

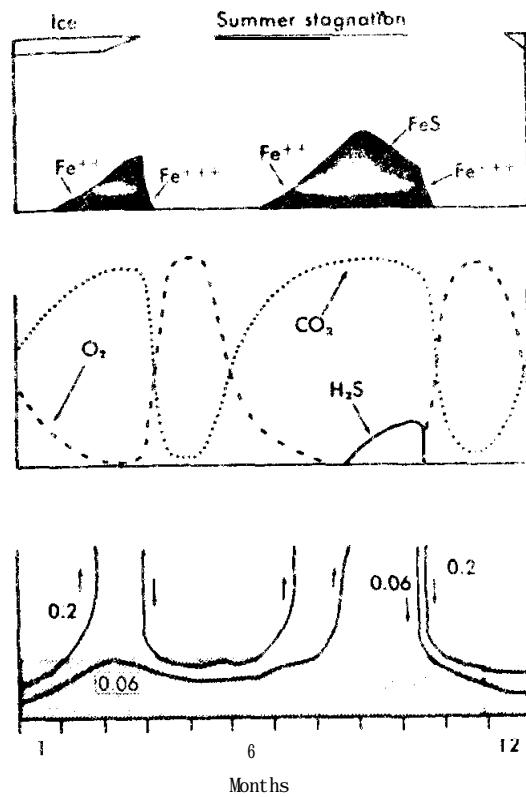


Fig. 13-1. Schematic presentation of events due to anoxic and intense reducing conditions in the hypolimnion of a dimictic, eutrophic lake. Lowest block shows the progress of two critical isovolts throughout the year within the sediment and the overlying hypolimnetic water; 0.2 volt line represents the redox potential at which ferric iron is reduced to ferrous iron; 0.06 volt line represents the redox potential at which sulfate is reduced to sulfide. Top block shows the appearance of Fe^{2+} in the water beneath winter ice and subsequent precipitation of Fe^{2+} at the vernal overturn, the appearance of Fe^{2+} during the summer stagnation, the precipitation of some iron as FeS when the redox potential falls to 0.06 volt, and the precipitation of Fe^{2+} at the fall overturn. Middle block shows the appearance and disappearance of the gases O_2 , CO_2 , and H_2S in hypolimnetic waters.

Iron

Fe เป็นธาตุที่สำคัญและมีมาก ในสิ่งที่มีชีวิตมันอยู่กับ enzyme มาก เช่น peroxidase, catalase, cytochrome oxidase และอื่น ๆ Fe จะเป็นต่อพืชที่มีขบวนการสังเคราะห์แสงของพืช

ในบริเวณผิวน้ำของทะเลสาป ที่มีความเค็มจะไม่มี Iron ใน epilimnion มี O₂ มากจะมี Fe น้อย ใน hypolimnion Fe จะเปลี่ยนแปลงไปกับธรรมชาติของ O₂ Iron ใน Oligotrophic lake ขณะที่มีระดับ O₂ สูง และปฏิกิริยาของ alkali เกิดขึ้น ใน Eutrophic lake มี O₂ ที่กันพื้นน้ำใกล้ศูนย์และแล้ว สถานะภาพสำหรับการ reduction ของ Fe(OH)₃ และสารละลายน้ำ Fe(HCO₃)₂- ดังนั้นทรากของ organic substance จมลงและ Aggressive CO₂ มีอยู่ Fe ถูก reduce โดย mineral และใน sediments กลายเป็น Fe(HCO₃)₂

แหล่งที่มา

- ผิวนอกของโลก
- การประกอบอินทรีย์ในสภาพแวดล้อม
- humus water

Fe อยู่ในรูปสารประกอบ

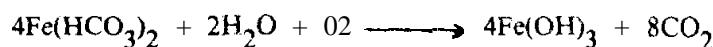
- oxidized Ferric (Fe⁺⁺⁺) หรือ trivalent
- reduced Ferrous (Fe⁺⁺) หรือ bivalent

น้ำสามารถละลาย Iron เช่น Fe(HCO₃)₂ เมื่อมันมี

- free O₂ ที่ละลายอยู่
- จำนวน CO₂ เพียงพอ
- pH ไม่มากกว่า 7.5

4. เมื่อสารอินทรีย์สูงขึ้น ได้จากการเน่าเปื่อย จะทำหน้าที่เป็นตัว reduce Fe(OH)₃- ทั้ง ๆ ที่สารประกอบ Fe⁺⁺⁺ ไม่สามารถตัว

สารละลาย ferrous สามารถตัวในน้ำได้ ในสภาพแวดล้อมที่มีน้ำ สารประกอบ ferric ไม่ละลาย ดังสมการ



Fe ตกตะกอนใน alkali และสภาวะ oxidised มีการเปลี่ยนแปลง reducing และ oxidizing Iron โดยตัวที่มีชีวิตขนาดเล็ก chemosynthetic bacteria เช่น Thiobacillus, Ferrobacillus เปลี่ยน electron จาก Fe⁺⁺

ต่อ O_2 และผลนี้เปลี่ยนเป็น Fe^{++} , H_2O และพลังงานซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์สารอินทรีย์จาก CO_2

pH มีผลต่อ Fe ในน้ำ Einsele (1940) ว่าค่า pH = 7 แสดงว่าสารละลายที่มี $Fe(HCO_3)_2$ สามารถบังเกิดขึ้น เมื่อน้ำมี O_2 ไม่มากกว่า mg/l ของ O_2 ถ้าจำนวน O_2 มากกว่า หรือในปฏิกิริยาที่ได้เป็น alkaline มาก, $Fe(OH)_3$ จะตกลงกอน เมื่อค่า pH 7.5-7.7 เมื่อเติมกรดลงในน้ำที่เป็นกลาง จะมี O_2 ต่ำ และ redox potentials 0.3-0.2 volts ถ้าค่า pH ต่ำกว่า การตกลงกอนจะช้ากว่า และเพราะະฉะนั้น เรายาจำนวน Iron ในน้ำที่เป็นกรดเมื่อเติม O_2 เพิ่มเข้าไป Fe จะถูก oxidise และตกลงกอน, ถ้าในแหล่งน้ำมี $Fe(OH)_2$ สะสมมากจะไปทำให้การหายใจของปลาขัดข้อง

Chelating agents หมายถึง สารที่เข้าไปจับ electron คล้ายกับกัมปู การเปลี่ยน Fe^{++} ที่ไม่สลายตัวเป็น Fe^{++} ที่สลายตัวใน chemical reduction โดยการเติม chelating agent จะทำให้ Iron สลายตัวมาก พอยไม่ใช้ Iron ทั้งหมด

Chelator เป็นชั้นของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ สามารถจับอะตอมหรือ iron ของโลหะ โลหะถูกยึดระหว่างอะตอมของโมเลกุลโดย Chlorophyll เป็น chelate molecule กับ Magnesium atom ยืดโดย H atom พวก polypeptide ที่เกิดจาก blue green algae สร้างที่นอก cell และทำ Fe และ โลหะอื่น, ธาตุหนักถูกพิชิตมาใช้โดยการสลายตัวในสารละลาย

ในการเพิ่ม algal primary production โดยการเพิ่ม chelator

วัฏจักรของ Iron ในทะเลสาป (The Iron cycle in lakes)

คุณลักษณะที่สำคัญที่สุดของ Fe คือมันเปลี่ยนแปลงไปตามฤดูกาล

น้ำที่มี O_2 Fe^{++} บังเกิดแต่น้อย เพราะว่ามันไม่สลายตัว ระหว่างเกิดการหมุนเวียนกระแสน้ำในฤดู spring Fe^{++} ส่วนมากอยู่ที่ sediments ในเดินที่ profundal zone มันพบ ferric hydroxide, ferric phosphate, ferric silicate, ferric carbonate ในการเกิด summer stagnation จะทำให้เพิ่ม CO_2 , O_2 ลดลง, pH ต่ำ, redox voltage ลดลง 0.3, 0.2 แล้ว Fe^{++} เปลี่ยนเป็น Fe^{++} (fig. 13-I) เพราะมันกิจการ reduce Fe ในสารละลาย, oxidized หายไป จะมีสารต่างๆ เช่น Fe^{++} , P และ Si มากในชั้น hypolimnion NH_3 ถูกสร้างที่ redox potential สูง โดยการ reduction

ของ nitrate (Table 13-1) และเพิ่มมากขึ้น alkalinity ในชั้น hypolimnion มี NH_4HCO_3 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$

ในน้ำเมื่อการ oxidize หายไป มีการเพิ่ม nutrient ลงไป ทำให้เกิด O_2 มากขึ้น ดังนั้น พวก organism เล็ก ๆ ปรากฏขึ้นที่ชั้นระหัวงผิวของ sediments ผิวน้ำของ sediment เกิด การ oxidized ใน oligotrophic lake พยายามรักษาธาตุ เพื่อจะให้เกิดการหมุนเวียนขึ้นมาใหม่ และรักษาสถานะ nutrient ของ oligotrophic ในสภาพสมดุลย์

ใน Fall turnover มีการเปลี่ยนแปลง Fe^{++} เป็น Fe^{+++} และ FePO_4 ตกตะกอนทันที (Fig. 13-1)

bog iron หมายถึงแร่ธาตุเหล็กในโลกลมเป็นส่วนน้อย เช่น siderite (FeCO_3), hematite (Fe_2O_3), และ Ochre (Fe(OH)_2) มาจากน้ำในดิน มีเหล็กเมื่อถูกกับอากาศจะตกตะกอน

Fe มีไม่มากใน meromictic lake เนื่องจากว่ามันหายาก และมีน้อยใน summer stagnation ของ pulluted eutrophic lakes (Fig. 13-1) ในสภาพของสิ่งที่มีชีวิตที่ไม่ใช้ O_2 ในการหายใจ และมีการรับ electron เกิดขึ้น พนใน monimolimnia ของ meromictic lake ทำให้ Redox potential ต่ำกว่า 0.1 volt และ SO_4^{2-} ถูก reduce เป็น Sulfide (Table 13-1) Sulfide ส่วนมากจะเปลี่ยนรูป H_2S เมื่อร่วมกับ Iron เป็น FeS FeS ไม่สามารถตัวใน sapropel ที่คำ ตะกอนของ FeS เป็นระยะสุดท้ายใน summer stagnation

Manganese (Mn)

Mn เป็นโลหะหนัก มันจำเป็นต่อพืช และสัตว์ มันกระตุ้นให้ plankton จริญเติบโต และทำให้เกิด plant nutrient

แหล่งที่มา (Source of Manganese)

Mn ส่วนมากได้มาจาก igneous rock และดิน มีไม่มากกว่า 0.5% แต่จำนวนนี้คูพอเพียง

Mn ออยู่ในรูปสารประกอบ (Type of Manganic compound)

Mn ออยู่ในรูป bivalent state ถูก reduced ที่ redox voltage สูงกว่า Fe ภายใต้สภาวะ oxidizing อย่างแรง Mn เป็นสารแขวนลอยเล็ก ๆ อนออยู่กับ Fe ในชั้นลึกลงไปของ sediment, มันจะอยู่ในสภาพ tetravalent หรือ trivalent ตัวอย่างเช่น $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ จะคงรูปใน $\text{O}_2 1 \text{ mg/l}$ ที่ pH 7 และไม่มี oxidation เกิดขึ้น เมื่อ pH ต่ำกว่า 6, การถลายน้ำของ Mn บังเกิดขึ้นในที่มี O_2 สูง

มากกว่า Fe, Mn(OH)₂ จะตอกตะกอนโดย O₂, MnS manganous sulfide จะไม่ตอกตะกอนเมื่อ pH สูงกว่าปีกติ

ใน summer stagnation, Mn ถ่ายตัวดีกว่า Fe แต่มันจะตอกตะกอนหลัง Fe เมื่อเกิดการหมุน เวียนของน้ำในทะเลสาบที่มีน้ำไหลออก Mn จะสูญหายมากกว่า Fe

Phosphorus (P)

P จำเป็นต่อสิ่งที่มีชีวิตทั้งหมด, ทำหน้าที่ในการรักษา และเปลี่ยนพลังงานของ cell ในระบบ การถ่ายทอด gene, ATP(adenosine triphosphate) เป็นตัวนำพลังงานไป P มีอยู่ในสเก็ตของดวงดาว กีตอกตะกอนลงมา, หิน, ดิน, บรรณยาการในดวงอาทิตย์จะถูกนำเข้าไปสะสมในสิ่งที่มีชีวิต P oxidize ได้เร็ว และเกิดในพืชนของโลก อยู่ในรูป orthophosphate

แหล่งที่มา (Source of phosphorus) มาจาก igneous rock จะมี phosphatic mineral เช่น apatite Ca₅(PO₄)₃⁺ รวมกับ OH⁻ หรือ Cl⁻ หรือ fluoride Phosphine (PH₃) เป็นแก๊สที่ถูก reduced ได้ง่าย มันมีสภาพคงตัวไม่ดีนัก จึง oxidize อย่างรวดเร็ว

Igneous rock เป็นแหล่งกำเนิดเริ่มแรกของ P บนโลก เมื่อมี H₂CO₃ มาทำปฏิกิริยา จะให้ P มาก และแพร่กระจายลงสู่น้ำจืด, น้ำเค็ม

P ถูกสะสมจากสิ่งมีชีวิต เริ่มแรก เช่น plankton นำมาใช้ และปลากินเข้าไปต่อ นกกินปลา คนกินกหหรือกินปลา จะเห็นได้ว่า มีการสะสมแต่ละระดับ และมีมากในโครงกระดูกของกระดูกคน

ของเสีย และเกลือแร่ของพืช, สัตว์ เป็นแหล่งที่มาของ P ต่อส่วนประกอบของสิ่งมีชีวิต ใน ecosystem bacteria เป็นโมเลคูล phosphorous เป็น inorganic orthophosphate ถูกนำมาใช้โดยพืช มันจะไม่หมุนเวียนกลับมาใหม่ เพราะสามารถหาได้จากพืช และวัตถุจากทะเลได้

วิธีทดสอบ ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาสนองกลับของกรด ammonium molybdate กับ inorganic phosphate (orthophosphate) ผลของปฏิกิริยาได้ molybdophosphoric acid จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน เมื่อถูก reduced Stannous chloride เป็น reducing agent ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทาง molybdenum สีน้ำเงิน เมื่อ orthophosphate ถ่ายตัวในตัวอย่าง Organic phosphate (meta- หรือ polyphosphate) ได้จากการนำ orthophosphate มาถ่ายตัวกับน้ำโดยมีแสง, กรดเป็นตัวช่วย จาก molyb-

date test โดยนำ molybdenum ละลายตัวในน้ำได้ total phosphate Organic phosphate = Total phosphate - Orthophosphate

การละลายตัวของ orthophosphate ได้ว่องไวเป็นประ予以ชันต่อการนำไนโตรเจนไปใช้ของพืช (autotrophic plant)

Phosphorus cycle เป็น limiting factor สำหรับ primary production

แหล่งน้ำมีขบวนการสัมเคราะห์แสงที่ orthophosphate พบรูปในน้ำ จะมี PO_4^{3-} ส่วนหนึ่งถูกพิชิตนำไปใช้, P ที่เหลือก็หายาก

จากการใช้รังสี isotope ของ P คือ ^{32}P จะทราบว่า PO_4^{3-} ถูก plankton นำไปใช้อย่างรวดเร็ว และถูกเปลี่ยนแปลงจากสารที่อยู่บน sediments โดยทั่วไป inorganic phosphorus ถูกปล่อยออกมานอกจาก sediment

Riger (1964) ว่า P จะมีการหมุนเวียนเปลี่ยนแปลงครบรอบอย่างเร็วใน bog lake, และ PO_4^{3-} ลดระดับต่ำลงที่เป็นเวลาหลาย ๆ ชม. ไม่มีผลต่อการทำอาหารของ plankton ที่จะนำมันไปใช้เพียงบ้าง 7% ของรังสี isotope ของ phosphate เพิ่มเข้าไปในเรือภายใน 4 สัปดาห์, 3% หายไปใน sediments, 2% ถูกปล่อยออกมานอกจากทะเลสาบ ส่วนที่เหลือถูกนำไปใช้โดย littoral organisms โดยจะมี PO_4^{3-} มากตามไป, รากในพืชที่มีขนาดใหญ่

plankton สร้าง organic phosphorus compound มีสภาพเป็นสารแขวนลอย

Phosphorus cycle ในทะเลสาบ เริ่มจากสิ่งที่มีชีวิตได้ใช้จำนวน P ทั้งหมดในแหล่งน้ำ และ P ถูกสะสมกลับออกมานอกจากสิ่งที่ไม่มีชีวิตใน ecosystem P นี้เรียกว่า Total phosphorus (ประกอบด้วย, อนินทรีย์สาร, อนิทรีย์สารละลายน้ำ เป็นสารแขวนลอย และ particulate เป็นอนุภาคเล็ก ๆ ของสารที่แตกกระจายเคลื่อนไหวติดต่อกัน หรือไม่ติดต่อกันรวมกันในการตกตะกอน) มีการเปลี่ยนแปลงทางปรับปรุงโครงสร้างของการสะสม P เป็นปกติในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการจม และการลอยของมัน ไม่ได้นำไนโตรเจนให้เกิดสภาพเป็นที่น้ำพร้อมกับการเพิ่มผลผลิตของ blue green algae จะมีการเพิ่มขึ้น หรือลดลง เป็นไปตามทะเลสาบและถูกตัด

Jones (1972) ตรวจสอบ 16 ทะเลสาบใน English lake District ในการหาความสัมพันธ์ที่ดีที่สุดใน standing crop ช่วงฤดูร้อน และองศาของการเปลี่ยนแปลง Eutrophication ปรากฏว่า total P เป็นอันดับแรกในการรายงาน alkaline phosphatase คือ enzyme เป็นตัวบ่งบอกของ epilimnetic sample Phosphatase มีความสำคัญต่อ algae, dinoflagellate, ของทะเลสาบ, โดยเป็นตัวช่วย

ให้ total phosphate บางส่วนเปลี่ยนเป็น inorganic phosphate

PO_4^{3-} (phosphate)

Plankton, algae ใช้ P บางส่วนในการเจริญเติบโต และการสืบพันธุ์ การแสวงหาแหล่งออกของ phosphorus ปัจจัยสำคัญคือ P การสูญเสีย P นี้ โดย phytoplankton, zooplankton และพืชที่อยู่ตามบริเวณชายฝั่งได้สะสมไว้ใช้ ในน้ำมี PO_4^{3-} น้อยกว่า NO_3^- ในระหว่าง summer stagnation จะเห็น PO_4^{3-} ใน oligotrophic lake น้อยกว่า Eutrophic lake

Einsele (1936) พบความสัมพันธ์ระหว่าง P และ Fe cycle ใน eutrophic lake เมื่อ Fe^{++} และ PO_4^{3-} มีพร้อมกันใน hypolimnion ในรูปของ FePO_4 (ferric phosphate) จะตกตะกอนใน sediment เมื่อ O_2 เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันจำนวน P ทั้งหมดจะลงสู่ก้นพื้นน้ำ เมื่อเกิด fall turnover เมื่อ sediment ขาดออก O₂ iron ถูก reduced จาก Fe^{++} เป็น Fe^{+} และ P จะอิสระอยู่ในสารละลายในน้ำ ในทะเล saproleptic ไม่ลึก PO_4^{3-} ยังคงมีอยู่ใน P cycle แม้ว่ามันจะตกตะกอนลงบน sediment (ตกตะกอนระหว่างการหมุนเวียน และระหว่าง stagnation) ถ้า H₂S มีอยู่ FeS ถูกฟอร์มตัวภายใต้สภาพ alkaline และจะมี P อิสระ

Nitrogen (N)

ในโลกมี 97.6% ใน lithosphere, 2.3% ใน biosphere และ hydrosphere วัฏจักรไนโตรเจนส่วนมากเกิดจาก organisms

N_2 อิสระ เป็นแก๊สเดียว มีมากใน biosphere และพืชชั้นสูง, พอกสัตว์ไม่สามารถรับ 755 gm/cm² ที่บรรยายให้แต่ก็มี prokaryotes 2-3 ชนิดเปลี่ยน N_2 ให้อยู่ในรูปของสารประกอบ

น้ำ份มี N_2 อยู่ในรูปอื่นๆ เช่น NH_3 ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้น ในการกำเนิดของ NO_3^- โดยแบคทีเรียในตระกูล nitrogen-fixing เช่น bacteria บางชนิด, blue green algae เปลี่ยนน้ำเป็นสารประกอบเพื่อนำมาใช้ที่อุณหภูมิและความดันปกติ

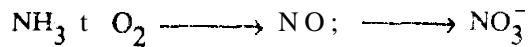
มี organism 2 พอกที่เกิดกระบวนการเคมีชีวะเปลี่ยน N_2 เพื่อสร้างโปรตีน ได้แก่

1. Symbiotic fixers (reducers) ทำหน้าที่ reduce N_2 ในองค์กรของ eukaryotic plants เช่น Rhizobium ที่อาศัยที่รากของพอกตันไม้ในตระกูล Leguminosae โดยเปลี่ยน N_2 ให้เป็น NH_4^+ (อยู่ในรูป inorganic form)

2. Nonsymbiotic type คือ N_2 เป็นตัว reduce โดยมี bacteria ที่อาศัยอยู่อิสระเป็นตัวช่วย เช่น Azotobacteria เปลี่ยน organic matter

Blue green algae เกี่ยวข้องกับ N_2 หลายระดับและกระจายต่อ legume ในน้ำ

ตัวน้ำสร้าง NH_3 จากกระบวนการ metabolism, มันยังมาจากการพิช และสัตว์ โดยพวກ bacteria บางทีก็ oxidized NH_3 เป็น NO_2^- และ NO_2^- เป็น NO_3^-



แต่ก่อนจำนวน N_2 ที่มีอยู่ใน bacteria, blue green algae จะเท่ากับกระบวนการ denitrification (หมายถึง ขบวนการพวก organism เล็กๆ รักษาแก๊ส N_2 และ N_2O ในบรรณยาการ) เมื่อ N_2 ถูกปล่อยสู่บรรณยาการในสภาวะแก๊สเดี่ยว มันจะถูกเปลี่ยนเพื่อนำมาใช้เป็นประโยชน์ โดยพวก prokaryotes

ในการศึกษา N_2 fixed โดย bacteria และ blue green ใช้ Isotope ของ N_2 คือ ^{15}N โดยแบ่งอยู่กับแก๊ส N_2 ใน median ที่ทำการทดลอง พวก blue green algae ถ้า blue green algae สามารถจับและใช้ไม่เลกุของ N_2 , มันจะถูกพบใน cell ของมัน

Ryther และ Dunstan (1971) ว่า N_2 เป็น limiting factor ในน้ำตามชายฝั่งเมือง 2 สาเหตุ

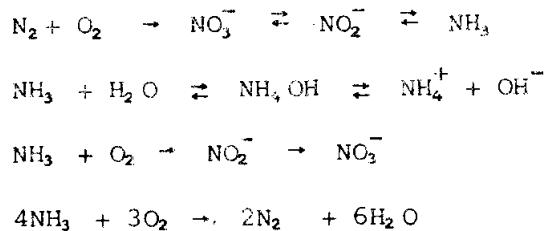
สาเหตุแรก มี N/P ต่ำในการกระจายของพวกของเสียจากท่อระบายน้ำ หรือจากพื้นดิน แหล่งมา

สาเหตุสอง P จะกลับมีมากอย่างรวดเร็วแก่ NH_3 , ซึ่งได้จากการสลายตัวของทรายสิ่งมีชีวิต

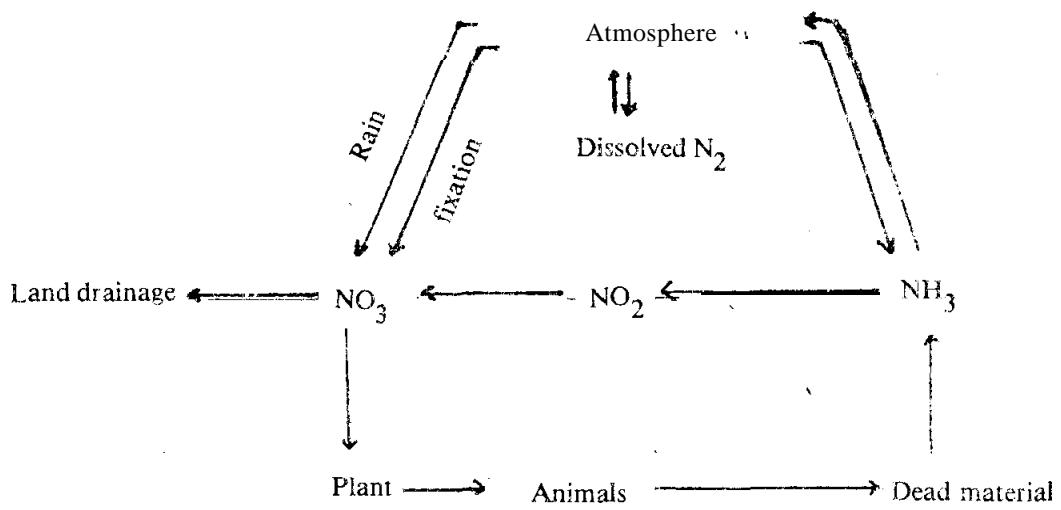
ไม่มี blue green algae ที่ทำหน้าที่ reduce N_2 มากในทะเลเมื่อมีน้ำแข็งในน้ำจืด เมื่อ P เพิ่มขึ้นในแหล่งน้ำ N_2 ปรกติกลับเป็น limiting factor

ในฤดูร้อน N_2 จะมีมากใน metalimnion และ hypolimnion เพราะ N_2 ถูกยึดโดยความกดดันของน้ำในขณะที่น้ำอุ่นเล็กน้อย

N_2 ส่วนมากอยู่ในรูป oxidise เช่น



วัฏจักรของ N_2 (N_2 cycle)



ผ้าตืมใน Iowa river มี N_2 45 ppm.

ในทฤษฎีไม้มผลิ จำนวน N_2 อยู่ในรูปของ NO_3^- เป็นส่วนใหญ่ จะพบที่ผิวน้ำจะกึ่งกันพื้น
น้ำ จาก Fig. 13-2

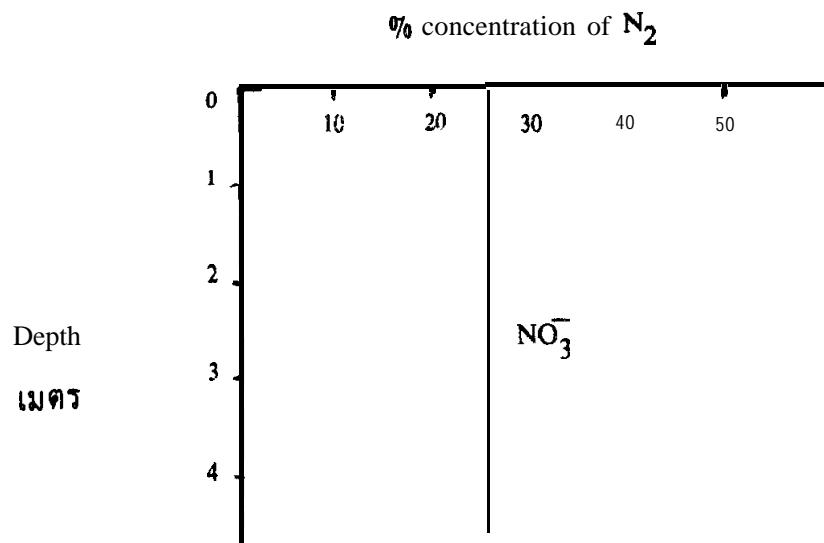


Fig. 13-2 แสดงถึงจำนวน NO_3^- ในทฤษฎีไม้มผลิ
ในทฤษฎีร้อน จำนวน N_2 มักจะอยู่ในรูปของสารประกอบ เช่น NO_2 , NO_3^-

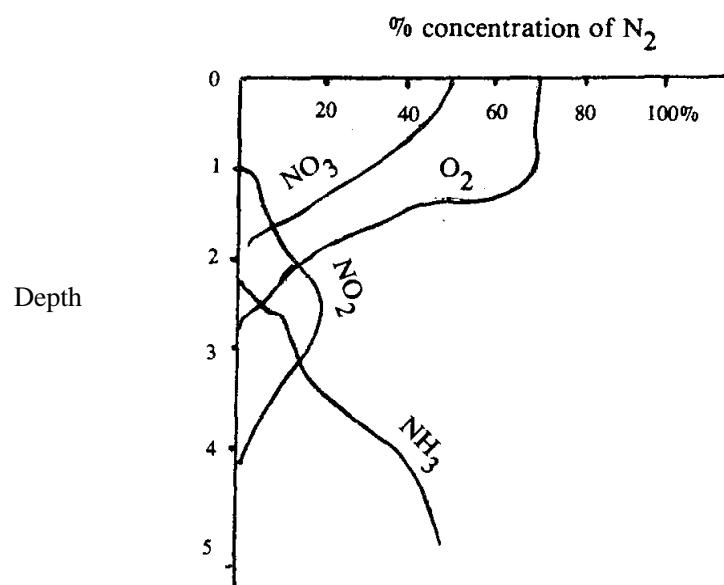


Fig. 13-3 แสดงถึงจำนวน NO_3^- จะพบมากที่ชั้น epilimnion, NO_2^- พบรากในชั้น metalimnion และ NH_3 พบรากในชั้น hypolimnion

Ammonia (NH_3)

NH_3 เป็นแก๊สที่ได้มาจากการเน่าสลายทับถมของ plant และ animal protein ในขณะที่มี O_2 อยู่ มันจะเปลี่ยนรูปโดย nitrifying bacteria เป็น nitrate ผ่านสลายเข้าไปในดิน ดังนั้นนำไปในดินหรือน้ำพุ ไม่มีผลเสียต่อ human activity ปรกติมี N_2 ในรูป NO_3^-

NO_3^- (nitrate)

เป็นรูปของ inorganic พบในผิวน้ำตลดลงพื้นน้ำใน oligotrophic lake และมีเล็กน้อยใน Eutrophic lake ใน summer stagnation จะไม่พบ NO_3^- ในชั้นบน เมื่อ O_2 ลดลง จำนวน NO_3^- ก็จะลดน้อยลงด้วย ในชั้น hypolimnion เมื่อ NO_3^- หายไปโดยจำกัด O_2 ถูก denitrifying bacteria ไป reduce มันเป็น NO_2^- , N_2O , และ N_2

NO_2^- (nitrite)

เกิดขึ้นระหว่าง NO_3^- และ NH_3

CH_4 (Methane) พบใน anaerobic decomposition บริเวณผิวน้ำของดินโคลน และจะลดน้อยลงในการแสวงหาน้ำที่มีการเคลื่อนไหว

Silica

Silicon เป็นธาตุที่มีมากที่สุดอันดับสองใน lithosphere

แหล่งที่มา หิ้งในน้ำจืดและน้ำเค็ม ได้มาจาก แร่ธาตุในก้อนหิน (feld spar rock) น้ำในแม่น้ำ ดินจะมี 0.4-4,000 ppm และได้มาจากการหลอมละลาย แร่ธาตุที่หลอมละลายจากน้ำพุร้อน ในแม่น้ำ, ทะเลสาป มี silicon อยู่ระหว่าง 2-25 ppm มันอยู่ในรูปของ silicon (SiO_2) จากการวิเคราะห์ของน้ำ

Silica เป็น nutrient ที่จำเป็นสำหรับ diatom ซึ่งนำมาสร้างฝาที่ครอบตัวของมัน มันจำเป็นในการเจริญเติบโตของ chrysophycean เช่น Dinobryon sp., Uroglena sp. และ Mallomonas sp. ระหว่างสัตว์ที่อาศัยในน้ำจืด พากที่ใช้มากได้แก่ sponges สร้าง spicules ที่เป็น silica ในทะเล silica-หาญมันมี 5 mg/l พบในพาก silico-flagellates, siliceous sponges และ diatoms

ความสามารถของการละลายของ silica สูงในสารละลายเพิ่มขึ้น โดยตรงกับอุณหภูมิ มีมากในน้ำพุร้อน การละลายตัวของ silica มักอยู่ในรูปของสารประกอบ $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ หรือ H_4SiO_4 ถ้า pH สูงกว่า 9.0 แล้ว silicate ion กลับสำคัญต่อการ titrate หา alkalinity เพียงแต่ที่ความเข้มข้นของ H^+ ต่ำ

Lund (1964) ว่าสาเหตุของเหตุการณ์ลดลง ได้เปิดเผย อัตราส่วนกลับกันของ diatom crop และ silica ถลวยตัวในน้ำ (Fig. 13-4)

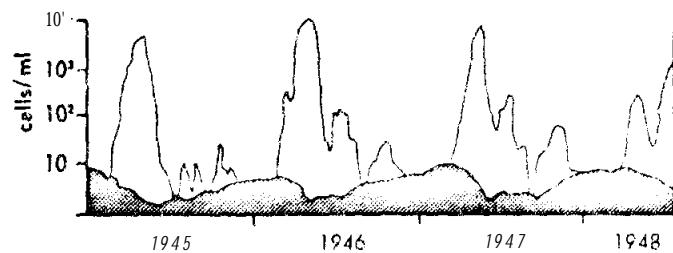


Fig. 13-4. The relationship between soluble silica (dark area) and the waving and waning of diatom populations (cell numbers shown by thin line). The greater SiO_2 concentration shown here is about 2.5 mg per liter. (Modified from Lund 1964.)

การเคลื่อนไหวจำนวน diatom ที่ถลวยต่ำร้อนพร้อมกับการเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ของ silica ที่ถลวยตัวมากขึ้นใหม่ในน้ำ ท ragazzi เป็นปัจจัยทำให้ silica ลดลงในสารประกอบของสิ่งมีชีวิต เพราะฝ่า 2 ฝ่าของ diatom ผังตัวหรือสูญหายไป แม้ว่าฝ่า 2 ฝ่าของ diatom จะหาย, มี silica ใน hypolimnion เพิ่มมากขึ้นระหว่างเกิดการหมุนเวียนของกระแสน้ำได้ແบ່ງชັ້ນ บางทีມันจะกระจายไปบนผิว epilimnion เมื่อเกิดการหมุนเวียนของกระแสน้ำ

ในขบวนการ eutrophication เมื่อเพิ่ม P ลงไป กระตุ้นการเจริญเติบโตของ diatom ซึ่งใช้ silica มากเหมือนกับการเพิ่มจำนวนของมัน ภายหลังการเจริญเติบโต, diatom จะคงพัก silica จะอยู่บน sediment ก่อนเกิดการแห้งเปื้อย บางทีถูกผังตัวโดยวัตถุอื่น และหายไปตามกระแสน้ำไป เมื่อ diatom หายไป พาก algae เช่น blue green algae จะมาแทนที่ เช่นใน lake Michigan

โลหะหนัก (Trace metals)

Trace metals หมายถึง จำนวนของโลหะหนักก่อภัยหนึ่งที่ต้องการโดย organisms จำนวนมาก ไม่สามารถสัมผัสมันมากนัก Trace mineral (แร่ธาตุหนัก) ไม่มีผลทางชลธิวิทยา ยกเว้นไม่โดยตรงในการศึกษาพาก nutrition

Cu และ Zn บางที่ทำหน้าที่คล้ายกับ Fe และ Mn, มันคงที่ในสภาพ oxidized และถูก reduce โดยสภาพแวดล้อม เพื่อเปลี่ยนรูปเป็น sulfide ส่วนธาตุอื่น Vernerium, Chromium, Selenium คล้ายตัวเมื่อถูก oxidized Cobalt และ nickle ทำหน้าที่คล้ายกัน แต่สภาพของการสลาย โดยการ oxidized คล้ายกับ Fe

ในทะเลสาป มีธาตุที่เป็น minor group ได้แก่ boron, cadmium, iodine, rubidium, และรูปของสารพิษ เช่น lead (ตะกั่ว), mercury (ป्रอท), arsenic

Molybdenum (Mo) เป็นโลหะหนัก เกิดในสภาวะคงที่ 7 ครั้ง, และรังสี isotope 5 ครั้ง มันสำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชชั้นสูง ผลของ Mo ขึ้นอยู่กับระบบเอนไซม์ ซึ่งลด N_2 และ reduce NO_3^- มันร่วมงานทางอ้อมกับ nitrogenase

Mo มีมากขึ้น หรือลดลงในทะเลสาปคล้ายกับ iron cycle เพราะว่ามันอยู่ในเวลาเดียวกัน $Fe(OH)_3$ และ FeS ถูกนำออกโดยการตกตะกอน มันอยู่ในน้ำลึก และมีมากใน plankton cells และ sediments

Dumont (1972) ว่าการขึ้นลงของ Mo ในประจำวันใน eutrophic pond แสดงถึงการเปลี่ยนถูกกาลมีน้อยในฤดูหนาว เมื่อ sediment ถูก oxidized, มีมากในฤดูร้อนต้น ๆ และลดลงตอนท้ายช่วงฤดูร้อน

Cobolt เป็นโลหะหนัก จำเป็นต่อชีวิต มันทำให้ enzyme ทำงานแน่นอนไม่ว่ามันถูกพบในวิตามิน B_{12} ซึ่งเป็นความต้องการสำคัญของ blue green algae และ dino flagellates

Cu เป็นแร่ธาตุหนัก มันอยู่ในรูปของ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ซึ่งใช้เป็นยาฆ่าพยาธิ algae Cu จะถูกสะสมในรูป $CuCO_3$ ใน sediment ของน้ำกระดัง ซึ่งใช้ฆ่าหอย Cu จึงเป็นหัวใจในการอินทรีย์ที่ทำลาย algae และ mollusc

Zinc มีความสำคัญต่อระบบของสิ่งที่มีชีวิต มันเป็นตัวหนึ่งในการปล่อย hydrogen และต้องการในกระบวนการสังเคราะห์แสง น้ำ份มีสารประกอบ Zinc 2.5-12 mg/m³ Zn ตกตะกอนใน sediment รังสี Isotope ของมันคือ ^{65}Zn ใช้ในการศึกษาโลหะในสิ่งที่มีชีวิต

Vanadium ทำหน้าที่สำคัญใน medical geology และมันหยุดกระบวนการสังเคราะห์แสง Cholesterol Vanadium จะมีมากขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์แสง ใน green algae เช่น Scenedesmus มันถูกใช้โดย Azotobacteria เมื่อเป็น Catalyst สำหรับ N_2 reduction

สารสลายตัว และรูปแบบของมัน (Dissolve substance and their transformation)

น้ำธรรมชาติไม่ว่าสูตรมีก็มีสารอื่นเจือปน สารพากน์ได้มาจากการดิน, อากาศ และ metabolism ของสิ่งที่มีชีวิต, แม้แต่น้ำฝนจะมีจำนวน nutrients, gas น้ำธรรมชาติมีพวกเกลือปนอยู่เล็กน้อย เพราะได้มาจากการน้ำฝน, และจากหิน, บนดินที่แตกออก organism ได้ใช้มัน และพยายามปรับตัวของมัน

มวลทุกมวลของน้ำเป็นตัวกลางที่มี nutrient medium สำหรับพืชที่ไม่มีรากยึดเกาะที่ก้นพื้นน้ำ โดยการเปลี่ยนชาตุจากแหล่งน้ำมาสร้างเป็นเนื้อเยื่อ และปล่อยผลผลิตจาก metabolism ออกมานะ พืชที่อยู่ชั้นบนของผิวน้ำที่มีแสงจะนำพวกอาหารราชูที่สะสมมาใช้ และมีผลต่อที่อยู่ลึกลงไปข้างล่าง เมื่อไม่มีแสง มันจะทำให้พืชตาย พวกร bacteria ที่อยู่ในกรากสิ่งที่มีชีวิตจะคงส่วนประกอบของอนินทรีย์สารที่ถูกสร้างขึ้นในชั้นผิวน้ำ เมื่อมีพลังงานของแสง จะเปลี่ยนส่วนประกอบของอนินทรีย์สาร และเพิ่มขึ้นที่ก้นพื้นน้ำ

สิ่งที่มีชีวิตที่เกิดขึ้นในทะเลสาป (biological productivity the water of lakes) ในแหล่งน้ำแบ่งออกได้ 2 บริเวณ

1. trophogenic zone คือ บริเวณชั้นบนที่มีแสงส่องถึง ทำให้เกิดขบวนการสังเคราะห์แสงขึ้น ทำให้สิ่งที่มีชีวิตมีผลผลิตเพิ่มขึ้น

2. tropholytic zone คือ บริเวณชั้นล่างถัดจากชั้นบนลงไป แสงส่องลงไปไม่ถึง จึงไม่มีขบวนการสังเคราะห์แสง สิ่งที่มีชีวิตอยู่ส่วนใหญ่สามารถดำรงชีพอยู่ได้โดยการกินอาหารอุณหภูมิยืนกว่ากิจกรรม stagnation ในฤดูร้อน ทำให้สิ่งที่มีชีวิตอยู่ชั้นบนจะระดาย แต่ในชั้นล่างจะตาย เพราะไม่มีการหมุนเวียนของน้ำ ทำให้เกิดของเสีย, แก๊ซพิษในชั้นล่าง

- สารที่ละลายในน้ำส่วนใหญ่จำเป็นต่อการที่สิ่งที่มีชีวิตจะนำไปใช้ เช่นการเจริญเติบโตของพืช จะต้องใช้สาร C, H, O, N, P, S, Ca, Mg, K, Fe

ในน้ำจีดจะมีพวกเกลืออยู่เล็กน้อยได้แก่ CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CaCl_2 , Mg, Na, K) silicic acid, สารประกอบพวกร N_2 , P, Fe, Mn, และมีสารละลายพวกรอินทรีย์สารไม่ต่อสายชั้นนัก

ก้าน้ำจีดเป็นแบบกระแทกน้ำไหลจะมีพวก Cation $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K} = 64 > 17 > 16 > 3$

ในน้ำทะเลจะมีพวก anion Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} อุ่นมาก แต่ CO_3 จะมีมากกว่า ion อื่น ๆ

($\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}^- = 74 > 16 > 10$)

NaCl มีมากใน chloride water, Na_2SO_4 และ MgSO_4 ใน sulfate waters และ Na_2CO_3 (K_2CO_3) ใน carbonate water

alkaline carbonate มาจาก การถลอกหินที่เป็นกรูปผลัก และจากการทับถมของพืช borax lake หรือ borax

น้ำกร่อย (brackish water) หมายถึงน้ำที่มีน้ำเค็มเข้ามสก พอย่างเดบิกลัชายทะเล ทุกทำการศึกษาทาง Oceanography ไม่ใช่ limnology บริเวณปากแม่น้ำที่มีน้ำเค็มไหลเข้ามาอยู่บ้าง เว้นแต่กรอบเมริกา poikilohaline มีระบบทหารเปลี่ยนแปลงในความเค็ม

อินทรีย์สาร (Organic matter)

หากทำการตรวจสอบทางชลวิทยาศาสตร์ในทะเลสาบ, ล่าช้า, และแม่น้ำ ถูกพิจารณาไว้ เป็นสสารและถ่ายอนินทรีย์ (inorganic solution) นานเท่านาน แม้ว่ามันจะไม่เป็นอันตรายต่อคน และสัตว์ และเมื่อขึ้นของเดียวอย่างจากร่างกาย หรือของเดียวออกจากโครงร่างอุดมอาหาร รวม และ organic matter (อินทรีย์สาร) อยู่ในน้ำประกอบด้วย ธาตุที่สำคัญของ organism (สิ่งที่มีชีวิต) และทารกของ สิ่งมีชีวิต (organic detritus) พิชที่อยู่ใน community เป็นพาก autotrophic พากที่สร้างอาหารเอง ได้ โดยเปลี่ยน inorganic nutrients มีแสงเป็นตัวเร่ง (catalyst) กลายเป็น simple sugar Heterotrophic หรือเก็บจะเป็น mixotrophic พากที่ไม่สามารถสร้างอาหารเองได้ต้องเปลี่ยน organic เป็น inorganic

อินทรีย์สารถลอกหิน (Dissolved organic substances) น้ำในทะเลสาบมีอินทรีย์สาร อยู่ 0.1-1.5 mg/lit เช่น free sugar, amino acid, organic acids, polypeptides และสารอื่น ๆ

อินทรีย์สารถลอกหิน (Dissolved organic materials) นี่

1. Organic compound ได้แก่สิ่งที่มีชีวิตพาก allochthonous
2. Soluble organic เช่น ทารกของสิ่งที่มีชีวิต
3. Photosynthates หรือ extracellular metabolites หมายถึงสารที่สร้างขึ้นจาก photosynthesis จาก phytoplankton
4. Photosynthates หรือ extracellular metabolites หมายถึงสารที่ถูกสร้างจากพืชขนาดใหญ่ ที่อยู่ตามชายฝั่ง
5. Excretion สิ่งที่มีชีวิตตามชายฝั่งสร้างสารนี้ขึ้นมา

Humic materials เป็นสารผสมจากกราฟฟิชในดิน และกราฟฟิชที่เกิดขึ้นในทะเลสาป มันสามารถนำไปต่อเนื่องหรือเกลี่ย แต่ไม่สามารถแกะลิ้มแยก และแยกออกของทำให้น้ำทะเลเตาหมาบฟังสีเหลือง

Homolimnic acids หรือ yellow organic acids มี น.น. ไม่เลกุลต่ำกว่า humic acid ในดิน มีจุดกำเนิดของสิ่งที่มีชีวิตเกิดขึ้นภายในทะเลสาปน้อยกว่า humic acid ที่มีสิ่งที่มีชีวิตแรกเริ่มมาจากภายนอกเข้าสู่ทะเลสาป

Chelation of trace metal by humic substance หมายถึง การจับแบบก้ามปูของธาตุหนักใน electron ที่อิสระทั้ง 2 ในสารประกอบจากสารจาก humus ทำให้เกิดผลต่อ algae

1. มันสามารถลดความเข้มข้น จนกระทั่งความเจริญของ algae ถูกจำกัด
2. ธาตุที่เป็นพิษมาก กลายเป็นรูปที่ไม่เป็นพิษ
3. นำ ion ที่ได้ไปยังธาตุที่เป็นพิษ โดยเพิ่งพิษให้สูงขึ้น
4. รักษาธาตุหนักในการสลายตัวในสารละลาย ทำให้ algae เจริญเติบโต

Vitamins

ไนตามิน เป็นสารที่รักษาความเจริญเติบโต เช่น thiamine, biotin และ vitamin B₁₂ พบร้าไว้ในทะเลสาป และจำเป็นสำหรับการเจริญเติบโตของ algae บางชนิด Biotin ถูกนำไปใช้โดยพวกลike euglenoids, chrysomonads และ dinoflagellates

rotifer ขนาดใหญ่ ได้แก่ Asplanchna มันทำ Vitamine E ที่ได้รับมาจากเห็ดเชื้อเป็นพวกลike herbivore ที่กิน algae

Eternal metabolites

มันคือ ectocrine substance เป็นสารที่ถูกสร้างจาก organism ที่อยู่ในน้ำปล่อยออกมานา สารบางที่เป็นพิษ, กระตุ้นหรือควบคุมการเจริญเติบโต, antibiotic ป้องกันโรค