

УДК 570.68(28)

*А. Н. Дзюбан*

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МИКРОБНАЯ  
ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕТАНА В ВОДЕ РЯДА  
ПРИТОКОВ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

В воде ряда притоков Рыбинского водохранилища определена концентрация растворенного метана, показаны особенности его распределения и масштабы трансформации в летний период. Выявлена связь количественных характеристик цикла метана с экологическим состоянием водоемов.

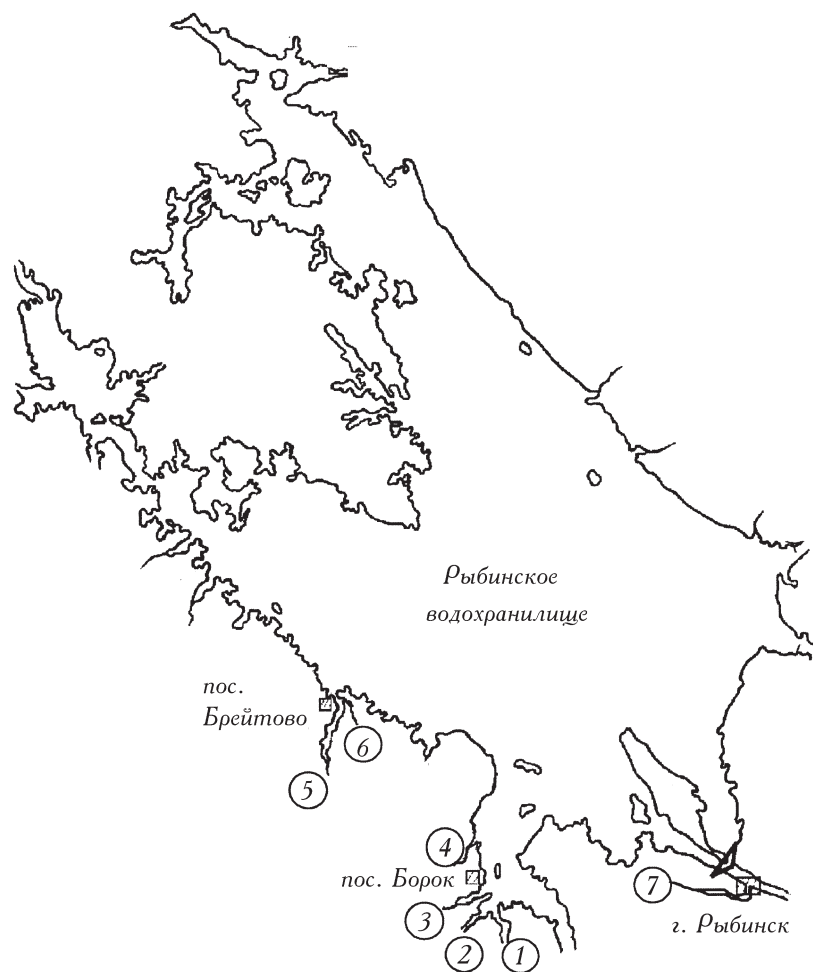
*Ключевые слова:* концентрация и трансформация метана в воде, малые реки.

Малые реки — первичное звено водосбора, через которое осуществляется влияние ландшафта на процессы средообразования в крупных водоемах и в целом на функционирование всей биоты. Alloхтонные соединения, поступающие в реки с прилегающей площади, а также продукты распада осадков, выделяющиеся из донных отложений (ДО), оказывают воздействие не только на речные экосистемы, но также на приустьевые участки водоемов-приемников. При загрязнении водосбора такое воздействие может быть довольно существенным [2], и оно в значительной степени зависит от интенсивности и направленности микробной деструкции органического вещества (ОВ). В водотоках со слабым антропогенным загрязнением аэробная минерализация ОВ — важный механизм процессов самоочищения вод — преобладает как в воде, так и в отложениях. В водных объектах урбанизированных территорий, особенно на участках массивного поступления хозяйственных отходов, структура аэробных бактериальных ценозов нарушается и возрастает роль анаэробного распада ОВ [3], основным продуктом которого является метан (СН<sub>4</sub>) [1, 12].

Цель настоящего исследования — изучение концентрации и особенностей распределения СН<sub>4</sub> в воде ряда притоков Рыбинского водохранилища, различающихся по уровню загрязненности, а также оценка интенсивности протекающих в водной массе микробных процессов трансформации метана.

**Материал и методика исследований.** Работы проводили в летние периоды 2002—2006 гг. на шести притоках юго-западной и южной части Рыбинского водохранилища, расположенных близ поселков Борок и Брейтово и

© А. Н. Дзюбан, 2014



1. Схема Рыбинского водохранилища с расположением обследованных рек: 1 — Сутка; 2 — Ильдь; 3 — Шуморовка; 4 — Латка; 5 — Сить; 6 — Ладогора; 7 — Черемуха.

испытывающих в разной степени их влияние, а также на р. Черемухе у г. Рыбинска (рис. 1).

Пробы воды отбирали плексигласовым батометром Рутнера объемом 2 л. Содержание в воде растворенного  $\text{CH}_4$  определяли методом фазового равновесия [11, 13] на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение газов проводили в колонках длиной 2,5 м со специализированным для анализа легких углеводородов сорбентом Porapak-N при температуре термостата  $35^\circ\text{C}$  в токе гелия со скоростью 30 мл/мин.

Интенсивность бактериального метаноокисления (МО) оценивали по убыли  $\text{CH}_4$  в инкубируемых *in situ* опытных склянках по сравнению с контролем [4, 6, 11]. Для этой цели воду из батометра осторожно (без пузырьков

воздуха) разливали в трехкратно ополоснутые стеклянные флаконы объемом 60 мл и закрывали силиконовыми пробками с фиксирующими колпачками, выдавливая излишек воды через инъекционные иглы. Затем контрольные пробы фиксировали 0,1 мл насыщенного раствора сулемы ( $\text{HgCl}_2$ ), а остальные (в трех повторностях при каждом отборе) инкубировали в естественных условиях 8—24 ч в зависимости от сапробности участка. Во второй части исследований эксперименты проводили в расширенном варианте, добавляя в параллельную серию проб ингибитор МО аллилтиомочевину (АТМ) до конечной концентрации 1 мг/л [2, 10]. Последнее необходимо для учета идущего параллельно с МО бактериального метаногенеза (МГ), который может протекать в специфических условиях даже при наличии растворенного  $\text{O}_2$  [14]. Подобное сочетание процессов наблюдалось в обогащенных детритом водах на высокосапробных участках, в зарослях прибрежной растительности или при сильном загрязнении вод хозяйственными и бытовыми отходами [4, 7, 8].

После инкубации пробы фиксировали, а затем склянки хранили в перевернутом виде до лабораторной обработки. Перед анализом во флаконах создавали газовую фазу, отсасывая шприцем 10 мл воды и замещая ее инертным газом (аргоном или гелием). Для выравнивания межфазового парциального давления газов пробы встряхивали и выдерживали при комнатной температуре 2—3 ч. Затем рассчитывали концентрацию  $\text{CH}_4$ , интенсивность его потребления (или образования) [6, 13].

Содержание в воде растворенного  $\text{O}_2$  и величину его биохимического потребления за 1 сут (БПК<sub>1</sub>) определяли с помощью кислородомера «КЛ-115» и БПК-тестера «Sanage». Численность гетеротрофных микроорганизмов, отражающих уровень сапробности вод (сапрофиты), оценивали по результатам глубинного посева проб на разбавленный (1:10) РПА в чашках Петри [6].

### *Результаты исследований и их обсуждение*

Известно, что  $\text{CH}_4$  поступает в водную толщу озер и водохранилищ в основном из ДО, где образуется при анаэробном распаде ОВ в процессах метаногенеза [1]. В высокотрофных, а также загрязняемых бытовыми отходами слабопроточных водоемах продукция  $\text{CH}_4$  в ДО значительно превышает иловое МО. Газ выделяется в воду, накапливаясь в придонных слоях. Здесь концентрация  $\text{CH}_4$  может достигать 5—20 мл/л [3, 5], но к поверхностным горизонтам, благодаря процессам МО в воде, его содержание всегда резко снижается и обычно не превышает 3—10 мкл  $\text{CH}_4$ /л. При изучении водных объектов, испытывающих техногенное загрязнение, было показано, что источник поступления  $\text{CH}_4$  в водную массу — не только иловый МГ (автохтонный  $\text{CH}_4$ ), но также хозяйственные, особенно нефтяные, отходы (аллохтонный источник). Причем аллохтонный  $\text{CH}_4$  концентрируется в самых поверхностных слоях воды [4].

Чтобы получить представление об особенностях вертикального распределения  $\text{CH}_4$  в воде разнообразных притоков Рыбинского водохранилища под влиянием грунтов или поверхностного стока, исследования проводили в

**Концентрация  $\text{CH}_4$ , интенсивность метаноокисления (МО) и БПК<sub>1</sub> в воде приустьевых участков ряда притоков Рыбинского водохранилища**

Реки	$L$ , км [10]	$h$ , м	$\text{O}_2$ , мг/л		$\text{CH}_4$ , мкл /л		МО, мкл $\text{CH}_4$ / (л·сут)		БПК <sub>1</sub> , мг $\text{O}_2$ /л
			0,5 м	дно	0,5 м	дно	0,5 м	дно	
Сутка	81	3,8	7,8	6,6	3,3	7,9	0,23	4,3	0,22
Ильдь	46	3,2	8,2	7,5	4,5	17,8	0,17	0,82	—
Шуморовка	21	1,8	8,0	7,7	3,2	4,3	0,12	—	0,12
Латка	15	2,1	7,9	—	4,4	17,1	0,10	1,1	0,18
Сить	159	4,1	7,9	7,2	3,8	6,9	0,09	2,8	0,18
Ладогора	12	1,9	6,8	4,2	215	220	82	90	1,22
Черемуха	62	2,6	6,6	4,5	180	150	70	55	0,96

Примечание.  $L$  — длина;  $h$  — глубина на станции; прочерк — отсутствие данных.

устьевых участках рек, где отмечалась наибольшая глубина. Эта зона интересна еще и тем, что здесь происходит осаждение основной части речных наносов и в ДО накапливаются привносимые с водосбора биологически активные соединения.

Максимальная глубина обследованных рек в местах отбора проб обычно не превышала 3—4 м, а у некоторых — была даже меньше. Однако в таких мелководных и постоянно перемешиваемых водотоках повсеместно регистрировалась неоднородность водных масс, что хорошо видно по вертикальному распределению в них  $\text{O}_2$  и  $\text{CH}_4$  (таблица).

В притоках, испытывающих слабое или умеренное загрязнение (Сутка, Ильдь, Шуморовка, Латка и Сить), концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах и скорость его окисления были низкими, составляя соответственно 2,4—14,1 мкл  $\text{CH}_4$  и 0,02—0,24 мкл  $\text{CH}_4$ / (л·сут). В придонных же слоях содержание метана и интенсивность его окисления заметно, а порой и существенно увеличивались (см. таблицу), но оставались в целом невысокими и соответствовали аналогичным характеристикам слабопродуктивных водоемов [3, 5]. Максимум концентрации  $\text{CH}_4$  у дна свидетельствует о выделении (хоть и слабом) газа из отложений и о преобладании здесь автохтонного поступления  $\text{CH}_4$  в экосистему. Однако экологическая роль метана в этой группе притоков явно невелика.

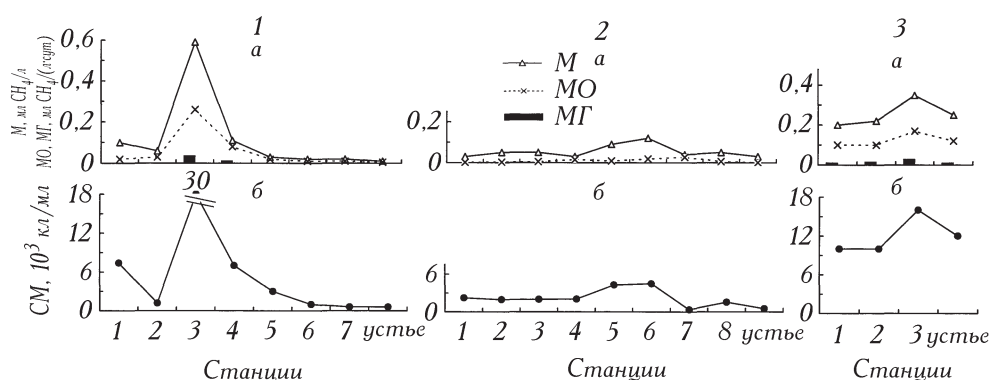
В реках Черемухе и Ладогоре, подверженных сильному антропогенному воздействию, концентрация  $\text{CH}_4$  в воде и активность бактериального МО были значительно выше, чем в предыдущей группе водотоков, достигая соответственно 160—220 мкл  $\text{CH}_4$ /л и 55—90 мкл  $\text{CH}_4$ / (л·сут). При этом характер вертикального распределения метана и интенсивности его окисления оказались различными. В р. Черемухе, принимающей большое количество техногенных отходов, в том числе нефтепродуктов, образующих масляные пятна, максимум концентрации  $\text{CH}_4$  и интенсивности МО регистрировался у поверхности. Последнее является безусловным показателем преобладания

в этой реке аллохтонных поступлений  $\text{CH}_4$ . В р. Ладогоре, являющейся коллектором бытовых отходов пос. Брейтово, вся толща воды насыщена  $\text{CH}_4$  и его активный распад идет по всей глубине, что свидетельствует о мощном поступлении как аллохтонного, так и автохтонного метана. Экологическая роль цикла  $\text{CH}_4$  в обеих сильно загрязняемых реках весьма велика — при максимальном для обследованных водотоков БПК<sub>1</sub> (см. таблицу), доля в нем МО достигала 15—20%.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение пространственной динамики концентрации  $\text{CH}_4$  и процессов его трансформации в поверхностных водах рек Латки, Сутки и Ладогоры в зависимости от уровня и локализации поступающих в них различных бытовых и хозяйственных отходов. Работы проводились в приустьевых зонах, протяженность которых в зависимости от длины реки составляла от 6 км до 12 км. Расстояние между станциями отбора проб было около 1 км (рис. 2).

Анализы показали, что концентрация  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах рек варьирует на обследованных участках очень широко — от 2,2 до 610 мкл/л, но в целом отражает уровень сапробности водотоков. При этом в пространственной динамике  $\text{CH}_4$  был выявлен ряд особенностей. Его концентрация достигала максимума в местах поступления отходов, насыщенных лабильными ОВ (наши данные), как в р. Латке у стоков сырзавода и в р. Ладогоре возле коммунального коллектора, что согласуется с распределением в воде микроорганизмов (СМ), отражающих сапробность вод (см. рис. 2). Однако если в первой из них содержание метана на основной части акватории было низким и после резкого пика в локальной зоне загрязнения быстро падало (см. рис. 2, 1, а), то в высокосапробных водах р. Ладогоры концентрация  $\text{CH}_4$  оставалась высокой вплоть до самого устья (см. рис. 2, 3, а). То есть в этой реке, отличающейся сильно газифицированными илами (наши данные, автохтонный  $\text{CH}_4$  играет важную или даже основную роль в обогащении метаном всей ее водной толщи. В р. Латке, напротив — этот газ поступает в водные массы лишь на локальных участках и в основном за счет аллохтонных источников. В поверхностных водах р. Сутки концентрация  $\text{CH}_4$  была практически на всем протяжении обследованной зоны низкой, как и численность сапрофитных микроорганизмов (см. рис. 2, 2, а, б).

Пространственную динамику микробных процессов трансформации метана в поверхностных водах рек изучали по усовершенствованной методической схеме. Ранее при определении МО в высокосапробных водах традиционным способом — по разности его концентраций в контроле и опыте — иногда возникали «отрицательные» значения МО (опыт больше контроля), которые обычно отбраковывались. С учетом сведений о возможности процессов МГ в присутствии  $\text{O}_2$  [14], эксперименты были расширены дополнительной серией опытов с ингибитором МО [2, 10]. Анализы, проведенные по новой схеме, выявили, что на загрязняемых участках в пробах воды с добавкой ингибитора содержание  $\text{CH}_4$  по сравнению с контролем нередко увеличивалось, что возможно лишь при метаногенезе. То есть использование ингибиторного анализа позволило не только внести поправки в расчет МО, но также, что еще более важно, выявить участки, где в воде шли процессы МГ и оценить его масштабы.



2. Пространственная динамика в поверхностных (0—0,5 м) водах рек Латки (1), Сутки (2) и Ладогоры (3) концентрации метана, процессов его окисления и образования (а), а также численности сапрофитного микропланктона (б): М — метан, мл  $\text{CH}_4/\text{мл}$ ; МО — метаноокисление и МГ — метаногенез, мл  $\text{CH}_4/(\text{мл}\cdot\text{сут})$ ; СМ — сапрофитные микроорганизмы, тыс. кл./мл.

Оказалось, что пространственная динамика интенсивности окисления  $\text{CH}_4$  в поверхностных водах обследованных рек практически полностью совпадает с динамикой его концентрации в водотоке и с колебаниями численности сапрофитного микропланктона (см. рис. 2). На участках массивного поступления лабильных ОВ (реки Ладогора и Латка) потребление метана происходило особенно энергично — до 180—270 мкл  $\text{CH}_4/(\text{л}\cdot\text{сут})$ . Причем поправка результата при новом расчете МО составляла здесь 30—109%. Оказалось также, что в этих водах наряду с бактериальной деструкцией  $\text{CH}_4$  идут процессы метаногенеза (см. рис. 2, а), локализованные, по-видимому, в гниющих детритных частицах [7] и достигающие в зонах сточных коллекторов на реках Ладогоре и Латке 10—28 мкл  $\text{CH}_4/(\text{л}\cdot\text{сут})$ .

Полученные на различных этапах исследований данные по интенсивности бактериального окисления  $\text{CH}_4$  в воде притоков Рыбинского водохранилища позволили выполнить стехиометрические расчеты [10] расхода на эти процессы кислорода. Оказалось, что его потребление в ходе МО варьировало в летний период на разных участках рек от 0,02 до 2,1 мг  $\text{O}_2/(\text{л}\cdot\text{сут})$ , достигая в поверхностных водах сильно загрязненных рек Черемухи и Ладогоры 13—20% БПК<sub>1</sub>. В результате энергичного поглощения  $\text{O}_2$  на таких участках могут создаваться локальные бескислородные зоны (наши данные), что свидетельствует о большой экологической значимости бактериального метаноокисления, особенно в загрязняемых водотоках.

Отмеченные в поверхностных водах обследованных притоков процессы метанобразования также могут иметь большую экологическую значимость, особенно в зонах массивного поступления различных органических отходов. Обогащение вод автохтонным метаном ведет к еще большему усугублению неблагоприятной экологической обстановки — усилению микробного поглощения  $\text{O}_2$ , способствующего возникновению локальных заморов, проявлению токсического воздействия на чувствительные к  $\text{CH}_4$  группы гидробионтов, резкому снижению «самоочищающего потенциала» водотоков.

### Заключение

В слабо загрязняемых водотоках  $\text{CH}_4$  концентрируется у дна и его содержание в целом низко; на участках сильного техногенного воздействия регистрируется поступление аллохтонного  $\text{CH}_4$  и его накопление в поверхностных слоях воды; в зонах массивованного сброса бытовых отходов газом обычно насыщена вся толща водотока.

Микробное окисление  $\text{CH}_4$  происходит повсеместно, а расход на него  $\text{O}_2$  варьирует от 0,05% БПК<sub>1</sub> в чистых водах до 20% — в сильно загрязненных.

В поверхностных водах загрязняемых водотоков регистрируются процессы метаногенеза, достигающие экологически значимой интенсивности на участках мощного антропогенного воздействия.

\*\*

*У воді ряду притоків Рибінського водосховища визначено концентрацію розчиненого метану, показано особливості його розподілу та масштаби трансформації влітку. Виявлено зв'язок кількісних характеристик циклу метану з екологічним станом водоймищ.*

\*\*

*Concentrations of dissolved methane have been determined in water of some tributaries of the Rybinsk reservoir. Patterns of its distribution and the level of its transformation during the summer period are presented. The relationship between quantitative characteristics of the methane cycle and the ecological state of the reservoir is found.*

\*\*

1. Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И. Экология водных микроорганизмов. — М.: Наука, 1977. — 288 с.
2. Дзюбан А.Н. Влияние реки Трубеж на микробиологические процессы в озере Плещеево // Факторы и процессы эвтрофикации озера Плещеево. — Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 1992. — С. 144—161.
3. Дзюбан А.Н., Косолапов Д.Б., Кузнецова И.А. Метан и процессы его превращения в воде и грунтах // Экологические проблемы Верхней Волги. — Ярославль: ИБВВ РАН, 2001. — С. 262—271.
4. Дзюбан А.Н. Метан и микробиологические процессы его трансформации в воде верхневолжских водохранилищ // Водные ресурсы. — 2002. — Т. 29, № 1. — С. 68—78.
5. Дзюбан А.Н. Интенсивность микробиологических процессов круговорота метана в разнотипных озерах Прибалтики // Микробиология. — 2002. — Т. 71, № 1. — С. 111—118.
6. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. — М.: Наука, 1989. — 286 с.
7. Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы трансформации метана в воде мелководий Рыбинского водохранилища // Микробиология. — 2005. — Т. 74, № 6. — С. 856—858.

8. Пименов Н.В., Русанов И.И., Карначук О.В. и др. Микробные процессы циклов углерода и серы в озере Шира (Хакассия) // Там же. — 2003. — Т. 72, № 2. — С. 259—267.
9. Рохмистров В.Л. Некоторые морфометрические характеристики рек ярославского Поволжья // Уч. зап. Ярослав. пед. ин-та. — Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 1969. — Вып. 75. — С. 28—41.
10. Bange H., Dahlke S., Ramesh R. et al. Seasonal study of methane and nitrous oxide in the coastal waters of the southern Baltic Sea // Estuarine, Coast. and Shelf Sci. — 1998. — Vol. 47, N 6. — P. 807—817.
11. Boon P.I., Sorrel B.K. Biogeochemistry of billabong sediments. 1. The effect of macrophytes // Freshwater Biol. — 1991. — Vol. 26, N 2. — P. 209—226.
12. Fallon R., Harrits S., Hanson R., Brock T. The role of methane in internal carbon cycling in Lake Mendota during summer stratification // Limnol. and Oceanogr. — 1980. — Vol. 25, N 2. — P. 357—360.
13. Naguib M. A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research // Arch. Hydrobiol. — 1978. — Bd. 82. — S. 66—73.
14. Schuler S., Thebrath B., Conrad R. Seasonal changes in methane, hydrogen, and carbon monoxide concentrations in a large and a small lake // Large Lakes. Ecological structure and Function. — Berlin; Heidelberg; N.Y.; London; Paris; Tokyo; Hong Kong: Springer-Verlag, 1990. — P. 503—510.

Институт биологии внутренних вод РАН,  
Борок, РФ

Поступила 08.07.13