



Агроекологія, радіологія, меліорація

УДК 504:625

© 2016

Е.О. Аристархова,
кандидат
біологічних
наук

*Інститут агроекології
і природокористування
НААН*

ПРОБЛЕМА ПІДВИЩЕНОГО ВМІСТУ МАНГАНУ У ВОДОЙМАХ

Мета. Визначити особливості сезонних змін концентрації мангану та проаналізувати можливі причини її коливань у водоймах. **Методи.** Проби води відібрано з водозабору Відсічне р. Тетерів і резервуарів чистої води протягом 2006–2008 рр. Концентрацію мангану визначено колориметричним методом. **Результати.** У дослідженнях розглянуто проблему перевищення ГДК мангану у водах водозабору (особливо у літні місяці) та запропоновано способи її розв'язання. **Висновки.** Виявлене у водозаборі Відсічне р. Тетерів у 2006–2008 рр. і наявне донині перевищення ГДК мангану на фоні його значних сезонних коливань потрібно зменшити завдяки використанню гідробіонтів-концентраторів та запобіганню надходження у водозабір залишків марганцевих мікродобрив, гумусових речовин тощо з агроландшафтів.

Ключові слова: манган, сезонні коливання, води водозабору, резервуари чистої води, питна вода, сільськогосподарські джерела мангану.

Постановка проблеми. Антропогенна евтрофікація є поштовхом до цілого ряду негативних процесів, що запускаються у водних екосистемах разом з «цвітінням» води і призводять до так званих самозабруднень. Основною причиною цього є збагачення води біогенами внаслідок вимивання з полів добрив, надходження стоків тваринницьких ферм і комунально-побутових стічних вод. Біогенні елементи провокують активний ріст угруповань планктонних водоростей, особливо синьозелених (ціанобактерій), які мають алелопатичний вплив на інші угруповання фітопланктону. З активним розвитком ціанобактерій, що виділяють токсини, у багатьох водоймах припиняється ріст діатомових, зелених та інших угруповань, які починають розкладатись, забруднюючи воду шкідливими речовинами. Практично завжди серед них є сполуки мангану, які, звільняючись

з органічних комплексів у складі водоростей, надходять у воду у вигляді іонів [4, 5].

Крім біотичного походження, нагромадження у водоймах сполук мангану може мати і техногенний характер [5]. На деяких територіях манган потрапляє у поверхневі води в результаті вилуговування залізомарганцевих руд та інших мінералів, до складу яких він входить (піролюзит, псиломелан, брауніт, манганіт, чорна вохра). Сполуки мангану потрапляють у водойми зі стічними водами марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості та з шахтними водами. Зрештою він активно включається у біогеохімічний колообіг за участю водних організмів, насамперед фітопланктону [4, 5].

У багатьох роботах наведено дані про те, що манган (як важкий метал) є загрозливим для біоти через його гостру токсичність і здатність до акумуляції у водоймах

до небезпечних рівнів. У процесі окиснення і адсорбції на завислих у воді органічних і неорганічних частинках манган переходить у форми, які накопичуються у донних відкладах, зумовлюючи вторинне забруднення водойм. Вихід його з мулових шарів значно погіршує якість води та є загрозливим для питного водопостачання [5, 12].

Надмірне надходження мангану у складі питної води в організм людини і тварин спочатку може призвести до ураження центральної нервової системи, згодом — до порушення функціонування легеневої, серцево-судинної та гепатобіліарної систем і зрештою — до алергенних, мутагенних та канцерогенних ефектів. Саме тому концентрацію мангану у воді потрібно жорстко нормувати [5].

Однак у ряді літературних джерел показано, що у водних екосистемах значення мангану не обмежується лише його негативним впливом [5, 9]. Відомо, що цей елемент має особливий статус. Він належить до есенціальних мікроелементів, недостатнє надходження яких в організм призводить до виникнення ряду захворювань. Багато біохімічних реакцій і процесів за дефіциту мангану пригнічуються [4, 9]. Він сприяє утилізації карбону з CO_2 в реакціях карбоксилування у вищих і нижчих рослин, підвищує інтенсивність фотосинтезу, бере участь у процесах відновлення нітратів та асиміляції азоту рослинними організмами. Також забезпечує перехід активного Fe(II) у Fe(III) , що захищає клітину від токсичних впливів, прискорює ріст рослин. Манган входить також до складу багатьох ферментативних систем, які регулюють тканинне дихання і забезпечують біосинтез білків, ліпідів та полісахаридів у людини і тварин [5, 9, 11].

Отже, у водних екосистемах манган загалом відіграє позитивну роль, має важливу екологічну та фізіологічну функції. Однак перевищення його вмісту негативно позначається не тільки на стані популяцій гідробіонтів і екологічній рівновазі водойм, а й може істотно підвищувати токсичність води, роблячи її (навіть після очищення) непридатною для вживання. Тому важливо чітко контролювати концентрацію мангану у водному середовищі.

Мета досліджень — визначити сезонні зміни концентрації мангану та проаналізувати можливі причини її коливань у водоймах.

Методика досліджень. Дослідження проводили за участю співробітників КП «Житомирводоканал», використовуючи загальноприйняті методики [6]. Відбір проб води (1 дм^3)

здійснювали з водозабору Відсічне р. Тетерів і резервуарів чистої води ($\text{PЧВ } 5000 \text{ м}^3$) тричі на місяць протягом 2006–2008 рр. Концентрацію мангану у пробах води визначали колориметричним методом [6]. Уміст мангану у водоймі питного водопостачання і його сезонні коливання порівнювали з відповідними змінами вмісту мангану у питній воді. Обробку даних виконували з використанням стандартної комп'ютерної програми Microsoft Office Excel 2003.

Результати досліджень. Оскільки стоки з хімічних, металургійних, збагачувальних та інших підприємств, які містять манган і його сполуки, у водосховищах р. Тетерів відсутні, можна припустити, що антропогенний внесок дають гумусові речовини, які змиваються атмосферними опадами з сільськогосподарських угідь та приватних селянських господарств [2]. Манган потрапляє в ґрунт переважно у вигляді марганцевих мікродобрив, що зазнають біогідрогенної акумуляції. До того ж він, як і інші мікроелементи, має високу міграційну здатність. Наприклад, на дерново-підзолистих ґрунтах Полісся з кожного гектара площ сільськогосподарського призначення щороку вимивається мангану близько 408 г — найбільша кількість серед мікроелементів (цинку — 228 г, купруму — 25, бору — 5 г) та ін. [3]. Притому підвищений природний уміст мангану виявлено практично в усіх водних об'єктах зони Полісся. Це зумовлено вимиванням його сполук з лісової підстилки, торфовищ і залізо-марганцевих конкрецій ґрунту [1, 2, 5]. Тобто залісненість, заболоченість басейнів поліських водойм і наближеність до них ілювіальних горизонтів дерново-підзолистих ґрунтів, що є типовими для регіону, завжди нестимуть у собі ризик забруднення водного середовища надмірною кількістю сполук мангану. Особливо це стосується водойм з уповільненим водообміном, до яких належать і водосховища. Тому стають зрозумілими причини високого вмісту мангану у водозаборі Відсічне р. Тетерів. Водночас значні коливання його концентрації у водах протягом року можна пояснити біотичними змінами, що відбуваються у різні сезони.

У наших дослідженнях навесні 2006 та 2008 рр. під час водопілля концентрація мангану у воді була більшою понад норму у 2–4 рази. А влітку 2006–2008 рр. з підвищенням температури повітря і води його кількість зросла щодо ГДК у 8–10 разів (ГДК за іоном мангану — $0,1 \text{ мг/дм}^3$) (рисунок, а).

Пояснити це явище лише наявністю мангану у складі гумусових речовин та його природним

надходженням у водойми неможливо. З огляду на це доцільно згадати про важливу біотичну складову, тобто участь гідробіонтів у метаболізмі мангану: значна його кількість потрапляє у водне середовище під час відмирання й розкладання водних організмів, особливо синьо-зелених і діатомових водоростей, меншою мірою — водних рослин [5]. Дійсно, у проведених нами дослідженнях діатомові водорості, активно розвиваючись у весняні місяці 2006–2008 рр. з піком у березні, зазнавали практично повного розкладання у травні. Відповідно до цього у липні 2006–2007 рр. та у червні 2008 р. можна було спостерігати піки зростання вмісту іонів мангану у водозаборі. Подібна різниця між роками пояснюється тим, що у 2008 р. внаслідок підвищення середньомісячної травневої та червневої температури порівняно з попередніми роками угруповання синьо-зелених водоростей розпочали свій активний ріст не як у попередні роки (з 2-ї половини липня), а з початку червня. У наступні «післяпикові» місяці концентрація мангану зменшувалася, що збіглося з ростом угруповань зелених та особливо швидким зростанням чисельності синьо-зелених водоростей. Відомо, що ціанобактерії здатні накопичувати у великих кількостях мікроелементи і завдяки цьому знижувати їх концентрацію у воді [8, 10]. Саме цими особливостями можна пояснити зменшення вмісту мангану у липні та серпні.

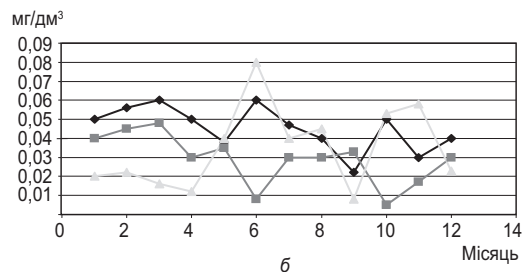
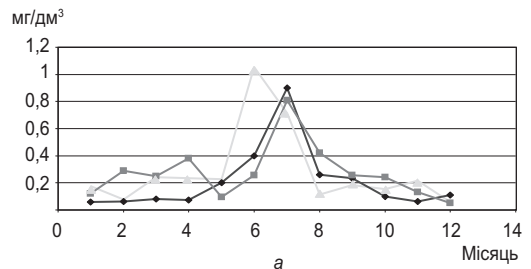
З підвищенням температури влітку концентрація розчиненого кисню (РК) у воді водозабору знижувалася. Тобто окиснення мангану на належному рівні за таких умов не здійснювалось, найімовірніше, він перейшов у водну товщу з мулових відкладів. Це могло стати однією з причин надмірної концентрації мангану у воді. Зі зниженням температури восени та підвищенням РК порушений окисно-відновний потенціал водойми нормалізувався, що позитивно вплинуло і на рівень вмісту у воді мангану. Навіть незважаючи на тривалий процес розкладання синьо-зелених водоростей, що розпочався у жовтні і закінчився лише у грудні місяці, вміст мангану вже не дуже підвищувався. Частково його сполуки, що виділялись у воду під час гниття синьо-зелених, могли утилізуватися діатомовими водоростями, які знову почали з'являтися зі зниженням температури води. Однак основна їх частина внаслідок окиснення повинна була з часом опинитись у мулових відкладах. Це припущення підтверджують літературні дані, згідно з якими концентрація мангану у воді знижується

як унаслідок утилізації їх водоростями, так і окиснення Mn (II) до MnO_2 та інших оксидів, що випадають в осад [7, 8].

У водозаборі за показником якості води рівень вмісту мангану належав до 3-го класу, після водопідготовки — 2-го, проте зміни у воді водозабору позначилися також і на питній воді (рисунок, б).

У питній воді сформувалися чітко виражені періоди особливо високої концентрації мангану: травень — серпень і жовтень — листопад. У ці терміни його вміст істотно перевищував норму ($0,05 \text{ мг/дм}^3$), тому питна вода мала металевий присмак і підвищену забарвленість.

Для нормалізації вмісту мангану у питній воді з 2012 р. під час водопідготовки 2-ге хлорування було замінено на гіпохлорування: гіпохлорит натрію виявився сильнішим окиснювачем, ніж рідкий хлор. Проте дотепер залишилася проблема підвищеної концентрації мангану у воді водозабору, яка має тенденцію до зростання. Для її розв'язання доцільно застосовувати біотехнологічні методи за участю рослинних і тваринних організмів-концентраторів. Можуть бути використані риби, моллюски, вищі рослини, культури бактерій та водоростей [2, 11–13]. У літературі є дані про здатність ціанобактерії *Spirulina platensis* сорбувати важкі метали на клітинній поверхні і переводити їх



Концентрація мангану, мг/дм³: а — у водах водозабору Відсічне р. Тетерів; б — у воді РЧВ на КП «Житомирводоканал»; ▲ — 2008 р.; ◆ — 2007 р.; ■ — 2006 р.

у нетоксичну хелатну форму. Ціанобактерію зараховано до акумуляторів мангану з пороговою величиною накопичення у клітинах близько 10 мг/г сухої маси [8, 9]. Тобто використання культури ціанобактерій дає змогу одночасно зі зниженням концентрації мангану у воді забезпечувати його детоксикацію як важкого металу.

Крім концентрування мангану в організмі гідробіонтів, існують також способи його перехоплення під час надходження з водозбірної площі у водойми. Змивні води часто містять у собі залишки добрив, гумусових речовин та інших джерел мангану. Для їх затримання обов'язковим повинно стати висаджування на берегах чагарників і дерев

(вересу, верби, лози, ліщини та ін.), а також періодичне вилучення заростей повітряно-водних макрофітів (рогози, стрілолисту, маннику, куги, очерету та ін.). Досить ефективним способом зменшення міграції сполук мангану з агроландшафтів у водойми є використання зелених добрив (підсвінних, поживних, озимих) [3, 8, 13].

Ці заходи будуть корисними не тільки для зниження у воді концентрації важких металів, зокрема сполуки мангану, а й сприятимуть звільненню водного середовища від надлишкових кількостей деяких інших забруднювальних речовин (нітратів, біогенів, радіонуклідів та ін.).

Висновки

У водозаборі Відсічне р. Тетерів та у питній воді на КП «Житомирводоканал» у 2006–2008 рр. було виявлено перевищення нормативу концентрації мангану на фоні її значних сезонних коливань. Надзвичайно високому вмісту мангану влітку сприяло підвищення температури води та зниження концентрації РК у водозаборі, що активізувало вихід сполук мангану з мулових відкладів і діатомових водоростей під час їх розкладання. Для зменшення його вмісту до нормативного значення під

час водопідготовки питної води на водоканалі з 2012 р. замінено рідкий хлор на гіпохлорит натрію. Для розв'язання проблеми зниження вмісту сполук мангану у водозаборі доцільно використовувати гідробіонти-концентратори. На особливу увагу заслуговує усунення антропогенних джерел мангану — запобігання надходженню у водозбір гумусових речовин з агроландшафтів (застосування зелених добрив, висаджування кущів і дерев, вилучення заростей макрофітів).

Бібліографія

1. *Визначник еколого-генетичного статусу та родючості ґрунтів України: навч. посіб./Н.І. Полупан, В.Б. Соловей, В.І. Кисіль, В.А. Величко. — К.: Колодуб, 2005. — 304 с.*
2. *Гідрохімія та радіогеохімія річок і боліт Житомирської області/С.І. Сніжка, О.О. Орлов, Д.В. Закревський та ін.; за ред. С.І. Сніжка, О.О. Орлова. — Житомир: Волинь, 2002. — 264 с.*
3. *Довбан К.И. Зеленое удобрение в современном земледелии: вопросы теории и практики/К.И. Довбан. — Минск: Белорус. наука, 2009. — 404 с.*
4. *Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: монограф./А.К. Запольский. — Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. — 296 с.*
5. *Романенко В.Д. Основы гидрoэкологии: учебн. для студентов высших учебных заведений/В.Д. Романенко. — К.: Генеза, 2004. — 664 с.*
6. *Унифицированные методы анализа вод; под ред. Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1973. — 376 с.*
7. *A new paradigm manganese superoxide dismutase influences the production of H₂O₂ in cells and thereby their biological state/G.R. Buettner, C.F. Ng, M. Wang et al.// Free Radic Biol. Med. — 2006. — V. 41. — P. 1338–1350.*
8. *Arunakumara K.K.I.U. Heavy metal bioaccumulation*

and toxicity with special reference to microalgae/K.K.I.U. Arunakumara, Z. Xuecheng//J. Ocean Univ. Chin. — 2008. — V. 7. — P. 60–64.

9. *Cyanobacterial photosystem II at 2.9-Å resolution and the role of quinones, lipids, channels and chloride/A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov et al.//Nat. Struct. Mol. Biol. — 2009. — V. 16 (3). — P. 334–342.*

10. *Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives/M.I. Lone, Z. He, P.J. Stoffell, X. Yang//J. Zhejiang. Univ. Sci. B. — 2008. — V. 9. — P. 210–220.*

11. *Responses of Trapa natans L. floating laminae to high concentrations of manganese/C. Baldisserotto, L. Ferroni, E. Anfusio et al.//Protoplasma. — 2007. — V. 231. — P. 65–82.*

12. *Screening the phytoremediation potential of desert broom (Baccharis sarothroides Gray) growing on mine tailings in Arizona. USA/N. Haqea, J.R. Peralta-Videab, G.L. Jonesc et al.//Environ. Pollut. — 2008. — V. 153. — P. 362–368.*

13. *Yan-de J. Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils/J. Yan-de, H.E. Zhen-li, Y.J. Xiao-el//Zhejiang. Univ. Sci. B. — 2007. — V. 8. — P. 192–207.*

Надійшла 26.08.2015.