

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Многолетние исследования метана в поверхностных водах водохранилищ Верхней Волги, проведенные газохроматографическим методом, выявили пределы колебаний его концентраций на различных участках. В период «открытой воды» содержание CH_4 варьирует от 1–5 мкл/л в открытых плесах вне городов до 20–60 мкл/л в зоне влияния промышленных центров. У бытовых и хозяйственных стоков и в портовых акваториях содержание CH_4 достигает 100–200 мкл/л. Полученные данные позволяют оценить качество поверхностных вод.

Введение

Проблема «метан в водоемах» давно привлекала экологов разных направлений. Долгое время считалось, что этот газ концентрируется лишь в котловинах продуктивных озер благодаря активному метаногенезу в анаэробных илах [1]. Однако исследования, проведенные за последние 10–15 лет с помощью газохроматографических методов, показали, что растворенный CH_4 присутствует во всех акваториях [2–4]. При этом было обнаружено, что на ряде участков с сильным техногенным загрязнением концентрация метана в поверхностных слоях резко увеличивается и значительно превышает его содержание у дна [3]. Последнее свидетельствует об аллохтонном поступлении CH_4 в водоемы с нефтепродуктами и различными отходами в отличие от автохтонного – при иловом метаногенезе, но для серьезных выводов до последнего времени явно не хватало данных полевых наблюдений.

Цель настоящей работы – выработать новые критерии оценки качества воды (дополнительно к стандартным), используя многолетние результаты исследований метана в поверхностных водах верхневолжских и прилегающих к ним водохранилищ.

Материалы и методы исследования

Экспедиционные исследования проводились в различные сезоны 1992–2007 гг. на трех верхневолжских водохранилищах (Иваньковском, Угличском и Рыбинском), а также на Горьковском и Шекснинском, которые тесно связаны с бассейном верхней Волги. Часть экспериментов выполнялась в быстрых сквозных рейсах по русловому ходу, что позволило получить (особенно для объектов большой протяженности) максимально сопоставимый материал. Другие исследования проводились в виде локальных съемок на отдельных водоемах или их участках. При выборе станций отбора проб воды (всего проанализировано 1500 проб) учитывались морфометрия и гидрологические особенности участка, расположение городов и других возможных источников антропогенного воздействия на водоемы. Пробы отбирали плексигласовым батометром Рутнера объемом 2 л. Содержание в воде растворенного CH_4 определяли методом фазового равновесия [5, 6] на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором по уточненной схеме, позволившей повысить рабочую чувствительность измерений до 0.005 мкл CH_4 /л [3]. Разделение газов проводили в колонках длиной 2,5 м со специализированным для анализа легких углеводородов сорбентом «Porapak-N» при температуре термостата не выше 35 °С в токе гелия (He) со скоростью 30 мл/мин. Пробы газа вводили специализированным газовым шприцем фирмы «Hewlett Packard».

Воду из батометра осторожно (без пузырьков воздуха) разливали в трехкратно ополоснутые стеклянные флаконы объемом 60 мл

А.Н. Дзюбан*,

доктор биологических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

* Адрес для корреспонденции: microb@ibiw.yaroslavl.ru

и закрывали силиконовыми пробками с фиксирующими колпачками, выдавливая излишек воды через инъекционные иглы. Затем пробы фиксировали (с теми же иглами) 0,1 мл насыщенного раствора сулемы (HgCl_2) и создавали во флаконах газовую фазу, отсасывая шприцем 10 мл воды и замещая ее инертным газом (Ar или He). Перед хроматографическим анализом пробы выдерживали при комнатной температуре 2–3 ч для выравнивания межфазового парциального давления газов. Концентрацию в воде растворенного CH_4 рассчитывали согласно [5, 7] по формулам:

1. Содержание CH_4 в газовой фазе склянки (m_1), мкл

$$m_1 = m_{\text{проб}} \cdot V_1 / V,$$

где $m_{\text{проб}}$ – содержание CH_4 во вводимой пробе газовой фазы, мкл; V_1 – объем газовой фазы, мл; V – объем вводимой пробы, мл.

2. Содержание CH_4 в жидкой фазе склянки (m_2), мкл

$$m_2 = d \cdot m_1 \cdot V_2,$$

где d – коэффициент растворимости метана в воде (0,03 при 20 °С); V_2 – объем жидкой фазы, мл; m_1 – содержание CH_4 в газовой фазе, мкл.

3. Концентрация CH_4 в воде (M), мкл/л

$$M = (m_1 + m_2) \cdot 1000 / V,$$

где $m_1 + m_2$ – содержание CH_4 в газовой и жидкой фазах, мкл; 1000 – пересчетный коэффициент на 1 л воды; V – объем склянки, мл.

Микробиологические анализы проводили стандартными методами [7]. Общее количество бактерий (**ОКБ**) подсчитывали на мембранных фильтрах «Synpro» с размером пор 0,17 мкм под микроскопом «Ergoval» при увеличении $100 \cdot 1000$. Численность аэробных гетеротрофных (сапрофитных) бактерий учитывали на рыбном агаре методом поверхностного посева в чашках Петри. Численность бактерий, окисляющих нефтепродукты (**НОБ**), оценивали методом предельных разведений на жидкой среде с простерилизованным соляровым маслом, получая конечные результаты после статистической обработки [8].

Результаты и их обсуждение

Одно из первых полномасштабных исследований по оценке содержания и распределения растворенного метана в поверхностных водах крупного водоема бассейна Верхней Волги (с использованием новой схемы анализа) было проведено на

Рыбинском водохранилище в июне 1992 г. Результаты исследования показали, что на всей открытой части водоема концентрация CH_4 в 0,5 м горизонте составляла 1,6–3,8 мкл/л и лишь на локальных участках – вблизи шлюзов Рыбинской ГЭС (пос. Переборы) и в акватории промышленной зоны г. Череповец – достигала 75–90 мкл CH_4 /л (рис. 1).

Анализ проб, отобранных в серии сквозных рейсов по судовому ходу верхневолжских водохранилищ в разные годы (начиная с 1993 г.) и сезоны, выявил пространственную неравномерность распределения CH_4 в поверхностных водах русловой зоны. Если на большей ее части концентрация CH_4 не превышала в летне-осенний период 5–10 мкл/л, то у городов Дубна, Углич, Мышкин,

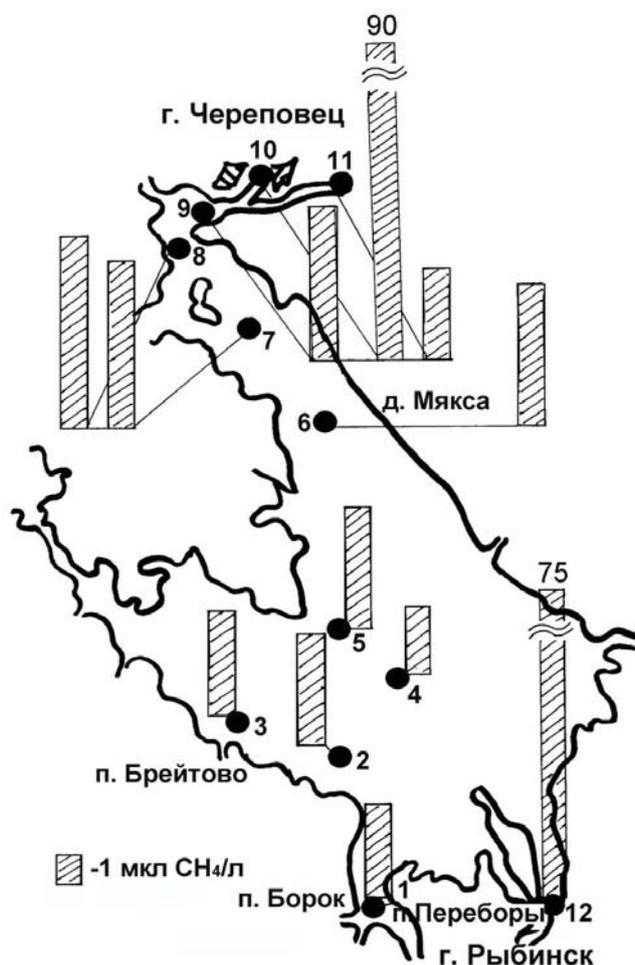


Рис. 1. Схема Рыбинского водохранилища с расположением станций и концентрация CH_4 в его поверхностных слоях 11–14.06.1992 г.

1 – Волжский участок у с. Коприно, 2 – затопленное русло р. Молога, 3 – у пос. Брейтово, 4 – центр Главного плеса, (1), 5 – там же, (2), 6 – Моложский плес у д. Мякса, 7 – там же, у д. Васильево, 8 – там же, у о. Каргач, 9 – устье р. Шексна, 10 – устье р. Серовка при впадении в р. Ягорба, 11 – р. Шексна выше г. Череповец, 12 – у пос. Переборы (верхний бьеф плотины Рыбинской ГЭС).

Рыбинск, Тутаев, Ярославль, Кострома и пос. Переборы возрастала до 20–60 мкл $\text{CH}_4/\text{л}$ (табл. 1). То есть было обнаружено, что акватории вблизи населенных пунктов обогащаются CH_4 , который поступает туда вместе с городскими бытовыми и техническими отходами и четко регистрируется, несмотря на сильное разбавление сточных вод в русловом потоке. Причем на загрязненных участках содержание растворенного газа в поверхностных слоях оказалось в несколько раз выше, чем в придонных [3], что, безусловно, указывает на его аллохтонное поступление. Весной и летом 1992 г. на речном отрезке Горьковского водохранилища (от г. Ярославль до г. Кинешма) были проведены исследования распределения растворенного метана в поверхностных слоях руслового потока. Пробы для анализа отбирали на поперечных разрезах, расположенных с учетом нахождения городов и предприятий на расстоянии 10–20 км друг от друга [2]. В результате было обнаружено существование в пределах этого отрезка специфических водных масс (несмотря на энергичное перемешивание потока) с повышенным содержанием CH_4 , определены особенности их локализации и протяженности. В зависимости от гидрологических условий на отдельных русловых отрезках и расположения городов эти водные массы оказывались прижатыми либо к одному, либо к другому берегу [2], а концентрации CH_4 достигали 30–54 мкл/л. При этом на фарватере или у противоположного берега того же разреза концентрация метана могла быть в 2–3 раза ниже. Повышенное содержание газа в поверхностных слоях воды в совокупности с другими характеристиками свидетельствовало о загрязнении водохранилища промышленно-бытовыми стоками и способствовало их обнаружению [2].

Поступление в водоемы аллохтонного CH_4 вместе с антропогенными отходами, содержащими нефтепродукты, было подтверждено микробиологическими исследованиями



Таблица 1

Концентрация CH_4 в поверхностных водах русловой зоны водохранилищ Верхней Волги (включая Горьковское)

Расположение станций	CH_4 , мкл/л				
	06.1993	07.1994	09.1996	08.1999	07.2001
Иваньковское					
У с. Юрьевское	–	5,1	7,8	–	6,4
У с. Городня	5,8	6,0	9,1	7,1	7,9
Затопленное оз. Видогощь	29,2	–	21,9	–	–
У д. Свердлово	6,2	4,9	7,6	–	–
У о. Липня	–	3,7	4,6	–	5,8
У плотины Иваньковской ГЭС	8,3	6,9	8,2	6,9	7,2
Угличское					
У г. Дубна	14,6	13,8	12,4	–	17,6
У г. Кимры	7,8	8,1	8,6	–	–
У г. Калязин	–	–	9,6	–	–
У с. Прилуки	5,6	4,1	4,6	4,2	4,6
Выше г. Углич	4,9	5,0	5,3	–	5,2
У г. Углич	14,1	16,4	18,2	11,9	16,2
Рыбинское					
Ниже г. Углич	17,6	16,2	14,6	14,8	18,7
Выше г. Мышкин	5,4	4,9	5,9	4,6	5,1
Ниже г. Мышкин	12,7	13,6	16,4	18,3	16,6
У с. Коприно	6,4	5,0	4,7	3,7	4,9
У о. Шуморов	6,7	5,8	10,9	12,1	–
Затопленное русло р. Молога	4,2	4,9	4,2	–	–
У п. Переборы (у шлюзов)	37,7	28,1	47,6	59,9	31,4
Горьковское					
Нижний бьеф Рыбинской ГЭС	20,4	25,3	29,6	22,7	26,2
У водозабора г. Рыбинск	8,5	–	11,4	8,5	–
У очистных сооружений г. Рыбинск	24,1	–	28,4	22,7	–
Выше г. Тутаев, водозабор	8,5	6,1	–	4,9	7,3
Ниже г. Тутаев	31,7	22,3	18,0	18,3	21,4
У с. Константиново	7,7	6,1	5,8	8,5	–
У г. Ярославль (устье р. Которосль)	12,7	14,8	12,4	11,2	–
Ниже г. Ярославль	22,4	28,2	26,7	28,6	34,2
Выше г. Кострома	7,2	7,8	6,5	7,1	8,0
Ниже г. Кострома	–	–	19,0	22,8	29,4
Выше г. Плес	–	–	5,2	6,0	–
Озеровидный плес у г. Юрьевец	–	–	7,1	–	–

Примечание. Прочерк (во всех таблицах) – отсутствие анализа.

на Шекснинском [3] и Рыбинском водохранилищах, которые выполнялись параллельно с анализом метана. Для этого из проб воды, где определялась концентрация CH_4 , производились посевы на питательную среду, предназначенную для оценки численности НОБ. Подобный тест используется в водной микробиологии и в гидробиологических природоохранных работах и считается вполне удовлетворительным индикатором наличия и степени нефтяного загрязнения вод [9].

Сопоставление результатов исследований показало, что изменение экологических условий на отдельных участках обуславливает сходную динамику анализируемых характеристик. Вдали от населенных пунктов и судоходных трасс, где концентрация CH_4 в поверхностных водах, как уже отмечалось, минимальна, численность НОБ также была низкой и не превышала 0,01–0,3 тыс. кл./мл. В акваториях портов, а также вблизи коллекторов городских и техногенных отходов содержание CH_4 в поверхностных слоях воды оказалось весьма высоким, а количество обнаруживаемых НОБ достигало 40–110 тыс. кл./мл (табл. 2.) Подобные зоны, где визуально отмечаются пятна нефтепродуктов и полученные характеристики вод на порядок выше, чем на большинстве участков, можно

Ключевые слова:

метан,
верхневолжские
водохранилища,
качество воды

оценить как чрезвычайно грязные [9, 10]. Динамика ухудшения качества воды хорошо прослеживается на примере разреза по Шекснинскому плесу Рыбинского водохранилища по направлению к Череповецкой промышленной зоне (рис. 1, табл. 2).

Следует отметить, что сопряженность высоких значений концентрации метана и численности НОБ отмечается лишь для поверхностных слоев воды. Выполненные на Рыбинском водохранилище параллельные анализы поверхностных и придонных проб показали, что в акваториях, не испытывающих техногенного воздействия, даже значительный поток автохтонного CH_4 из природных газифицирующих илов не отражается на количестве НОБ в придонной воде. Лишь там, где сформировались богатые нефтепродуктами техногенные осадки, как в устьевых участках рек-коллекторов Серовка и Ягорба в череповецкой промышленной зоне, численность НОБ очень высока во всей толще насыщенной метаном воды (табл. 2).

Накопленные данные по распределению метана в поверхностных водах экологически разнотипных участков водоемов позволяют с уверенностью регистрировать в них хозяйственные загрязнения. Для возможности судить по таким данным о качестве воды

Таблица 2

Концентрация CH_4 и численность НОБ в водной толще Рыбинского водохранилища и ряда его притоков в июле 2003 г.

Расположение станций	CH_4 , мкл /л		НОБ, тыс. кл./мл	
	поверхность	дно	поверхность	дно
Моложский плес				
У д. Противье	6,3	14,4	0,04	–
У п. Брейтово	7,8	15,5	0,2	0,1
Устье р. Сить	9,2	12,0	0,4	0,1
Волжский плес				
Устье р. Сутка	7,6	20,8	0,7	–
Главный плес				
Затопленное русло р. Молога	6,1	76,0	0,1	0,07
Центр водохранилища, 1	5,1	18,7	0,07	0,01
Там же, 2	4,2	17,3	0,01	0,01
Шекснинский плес				
У д. Мякса	11,7	12,3	0,7	0,1
У д. Васильево	18,2	7,6	1,3	0,2
У о. Каргач	12,8	8,0	2,7	0,7
Устье р. Суда	6,8	12,1	0,04	0,04
Устье р. Ягорба	95,4	63,9	110	40
Устье р. Серовка	87,7	89,1	110	110
У плотины Рыбинской ГЭС				
Верхний бьеф у п. Переборы	76,8	21,6	110	7,1
Нижний бьеф у г. Рыбинск	44,6	18,6	70	4,8

в целом, на Рыбинском водохранилище были выполнены (параллельно с анализом CH_4) расширенные микробиологические исследования. Помимо учета НОБ определялось ОКБ и численность сапрофитных бактерий (**СБ**), разрушающих соединения белковой природы и чутко реагирующих на поступление коммунальных отходов [9]. Рассчитано также соотношение СБ/ОКБ · 100 %, используемое в водной микробиологии как показатель качества вод для оценки сапробиологического состояния водоемов [9, 10] по следующей шкале:

Показатель, % (П)	Качество воды
< 0,003	Особо чистая (родники)
0,003–0,03	Чистая
0,03–0,1	Слабо загрязненная
0,1–0,3	Загрязненная
0,3–3,0	Грязная
> 3,0	Особо грязная

Таблица 3

Концентрация CH_4 и микробиологическая характеристика поверхностных вод на различных участках Рыбинского водохранилища (июнь 2007 г.)

Расположение станций	CH_4 , мкл/л	Численность бактерий, кл/мл			СБ/ОКБ, % (П)
		ОКБ, 10^6	НОБ, 10^3	СБ, 10^3	
Ниже г. Углич	17,6	2,4	3,7	7,5	0,31
Выше г. Мышкин	5,4	1,1	1,1	0,2	0,018
Ниже г. Мышкин	15,1	1,8	3,4	1,3	0,072
У с. Коприно	6,4	1,4	1,4	0,3	0,021
Центр водохранилища, 1	4,2	1,6	0,3	0,22	0,014
Там же, 2	3,5	1,2	0,2	0,15	0,013
Шекснинский плес, у д. Мякса	11,2	1,9	11	0,44	0,023
Там же, у д. Васильево	18,6	1,8	17	0,76	0,042
Там же, устье р. Ягорба	61,8	3,9	70	15,2	0,39
Там же, устье р. Серовка	81,9	3,2	70	16,6	0,52
Затопленное русло р. Молога	3,8	1,6	0,8	0,3	0,018
У п. Переборы	39,7	3,1	70	12,2	0,39

Примечание: ОКБ – общее количество бактерий, СБ – сапрофитные бактерии, П – «показатель качества воды» [9].

Таблица 4

Концентрация CH_4 и показатель качества воды (П) в поверхностных водах на различных типичных участках водоемов Верхней Волги с оценкой их загрязненности

Типичные участки водохранилищ	CH_4 , мкл/л	П	Качество вод
Открытые зоны (плесы) вдали от населенных пунктов	< 5	0,013–0,018	Чистые
Малозаселенные речные участки	5–15	0,02–0,023	Условно чистые
Судоходные трассы у городов	15–30	0,042–0,31	Загрязненные
Ближайшая акватория промышленных центров и портов	30–60	0,37–0,5	Грязные
Участки поступления промышленно-коммунальных стоков	> 60	> 0,5	Особо грязные

Анализ материалов комплексных исследований свидетельствует о сопряженности изменений концентрации CH_4 и показателя качества воды в зависимости от экологической ситуации на характерных участках Рыбинского водохранилища. В центральном плесе, где содержание CH_4 у поверхности минимально, оценка вод по этому показателю соответствует градации «чистая». Вблизи городов Углич и Мышкин с повышенной концентрацией CH_4 микробиологический показатель указывает на загрязненность вод. Вблизи череповецкой промышленной зоны и в пришлозовом участке (у пос. Переборы) воды оцениваются по обоим показателям как грязные (табл. 3).

Систематизация накопленных данных по концентрации и распределению CH_4 в поверхностных водах изученных водохранилищ и водотоков, с опорой на результаты микробиологических исследований и на сведения об уровне антропогенного давления на экосистемы в отдельных зонах, позволила

ранжировать качество вод водоемов Верхней Волги на пять групп (табл. 4). Предлагаемое ранжирование качества поверхностных вод по концентрации CH_4 может стать полезным дополнением в различных экологических исследованиях и комплексных оценках состояния водных экосистем.

Литература

1. Fallon R. The role of methane in internal carbon cycling in Lake Mendota during summer stratification / R. Fallon, S. Harrits, R. Hanson, T. Brock // *Limnol. and Oceanogr.* 1980. V. 25, № 2. P. 357–360.
2. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы в Горьковском водохранилище / А.Н. Дзюбан, Д.Б. Косолапов, И.А. Кузнецова // *Водные ресурсы.* 2001. Т. 28. № 1. С. 47–57.
3. Дзюбан А.Н. Метан и микробиологические процессы его трансформации в воде верхневолжских водохранилищ // *Водные ресурсы.* 2002. Т. 29. № 1. С. 68–78.
4. Федоров Ю.А. Метан в водных экосистемах. / Ю.А. Федоров, Н.С. Тамбиева, Д.Н. Гарькуша, В.О. Хорошевская. Ростов-н-Д.: Копицентр, 2005. 329 с.
5. Naguib M. A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research // *Arch. Hydrobiol.* 1978. Bd. 82. P. 66–73.
6. Boon P.I. Biogeochemistry of billabong sediments. 1. The effect of macrophytes / P.I. Boon, B.K. Sorrel // *Freshwat. Biol.* 1991. V. 26. № 2. P. 209–226.
7. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 286 с.
8. Meynell G.G. Theory and practice in experimental bacteriology / G.G. Meynell, E. Meynell. Cambridge: University Press, 1965. 300 p.
9. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 295 с.
10. Дзюбан А.Н. Бактериопланктон и микробиологическое окисление метана в воде загрязняемой малой реки // *Биология внутренних вод.* 2000. № 2. С. 65–72.



A.N. Dzyuban

ECOLOGICAL ASPECTS IN STUDIES OF METHANE IN NATURAL WATER

The gas chromatographic method was used to study methane content in surface water of the reservoirs in the Upper Volga River for several years; it was found that its concentration fluctuates depending on the area. During "open water season" in open river reaches outside cities CH_4 concentration varies from 1 to 5 mkL/L becoming as high as 20–60 mkL/L in the areas affected by industrial activity. Close to location of communal waste water discharges and in port water areas concentration of CH_4 can reach 100–200 mkL/L. The data obtained can help estimating the quality of the surface water.

Key words: methane, Upper Volga reservoirs, water quality methane, Upper Volga reservoirs, water quality