

# МЕТАН В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ИХ КАЧЕСТВА

**Изучены процессы цикла  $\text{CH}_4$  и деструкции органического вещества в донных отложениях Череповецкой зоны Рыбинского водохранилища, подверженной сильному антропогенному воздействию.**

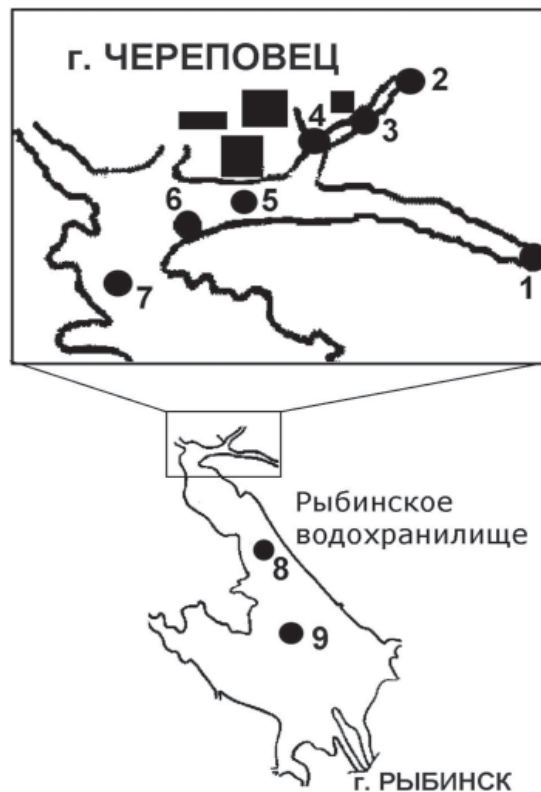
**Дана количественная оценка потоков образования метана, его окисления, и с учетом полученных данных сделан расчет «полной деструкции». Выявлена роль процессов цикла  $\text{CH}_4$  в иловом распаде органических веществ в зависимости от уровня и типа загрязненности донных отложений. Показано, что вклад метана в полную деструкцию составляет 2,1–57 %, а доля окисления метана в аэробной минерализации – 4,6–76 %.**

## Введение

Усиление антропогенного воздействия на водные экосистемы, особенно вблизи крупных городов и промышленных центров, ведет к накоплению в донных отложениях (ДО) загрязняемых акваторий как бытовых, так и техногенных отходов, которые не успевают или не могут быть утилизированы биотой водной толщи. В подобных ДО формируются специфические бактериоценозы, способные разрушать трудноминерализуемые органические вещества (ОВ) не только в аэробных, но и в анаэробных условиях [1]. Для понимания возможностей «самоочищения» таких водоемов важно знать деструкционную активность микробных сообществ илов, особенно анаэробных. Одной из самых массовых групп анаэробов в ДО загрязняемых экосистем являются метаногены, однако исследованию их деятельности до сих пор уделяется недостаточное внимание [2-4].

Цель настоящей работы – количественная оценка протекающих в ДО загрязняемых водоемов микробных процессов трансформации метана и деструкции ОВ, а также исследование роли отдельных звеньев цикла  $\text{CH}_4$  в общем распаде  $\text{C}_{\text{орг}}$  отложений в зависимости от характера загрязнений на примере Череповецкой зоны Рыбинского водохранилища.

**А.Н. Дзюбан\***,  
доктор биологических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук



**Рис. 1.** Расположение станций отбора проб в Череповецкой зоне Рыбинского водохранилища и прилегающей акватории.

1 – р. Шексна выше г. Череповец, 2 – р. Ягорба вне городской зоны, 3 – р. Ягорба у стоков фанерно-мебельного комбината, 4 – устье р. Серовка при впадении в р. Ягорба, 5 – у порта г. Череповец, 6 – у городских очистных сооружений г. Череповец, 7 – у о. Каргач, 8 – Моложский плес у д. Мякса, 9 – центр Главного плеса.

## Материалы и методы исследования

Исследования проводились в августе 2005 г. на 9 станциях, расположенных на разных водных участках зоны влияния промышленного комплекса г. Череповец, а также в открытой акватории водохранилища (рис. 1).

ДО отбирали коробчатым дночерпателем, позволяющим сохранять их структуру, отку-

\* Адрес для корреспонденции: [microb@ibiw.yaroslavl.ru](mailto:microb@ibiw.yaroslavl.ru)

да извлекали пробы поверхностного слоя для экспериментов. Окислительно-восстановительный потенциал (Red/Ox) среды в виде Eh измеряли иономером «Radelkis», концентрацию растворенного в воде  $O_2$  – оксиметром «КЛ-115», органический углерод ( $C_{орг}$ ) – на газохроматографическом анализаторе «СНН-1». Легкогидролизуемые фракции ОВ ( $C_{лг}$ ) выделяли обработкой пробы 5 %-ной  $H_2SO_4$ . Содержание в ДО  $CH_4$  определяли методом фазового равновесия [5] на газовом хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором в условиях: длина колонок 2,4 м, сорбент – «Porapak-Q», носитель – гелий, температура термостата 36 °С.

Эксперименты по образованию и потреблению метана в ДО проводили в стратометрических флаконах по следующей схеме [6]: 1 – нижняя цилиндрическая часть заполняется иловой колонкой, на нее наслаивается придонная вода и сосуд герметично закрывается с использованием инъекционных игл; 2 – контрольная пара флаконов, а также придонная вода, разлитая в герметичные склянки, фиксируются насыщенным раствором сулемы ( $Hg_2Cl_2$ ); 3 – в первую пару опытных флаконов (в аэробных водах) добавляется ингибитор метаноокисления [7] и вместе со второй парой (без добавок) сосуды инкубируются в светонепроницаемых мешках 8–24 ч *in situ*, затем содержимое фиксируется и перемешивается; 4 – в лаборатории с помощью инъекционных игл во всех флаконах создается газовая фаза инертного газа, в течение 1 ч межфазовое парциальное давление  $CH_4$  выравнивается и пробы анализируются на газовом хроматографе.

Расчеты концентраций  $CH_4$ , а также интенсивностей его образования (МГ) или окисления (ОМ) производили по разности между

контролем (К) и различными вариантами опытов (ОП) согласно [5, 8, 9] по формулам:

$$\begin{aligned} \text{МГ (анаэробные условия)} &= \\ &= \text{ОП (без добавок)} - \text{К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{МГ (аэробные условия)} &= \\ &= \text{ОП (с ингибитором МО)} - \text{К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ОМ} &= \text{ОП (с ингибитором МО)} - \\ &- \text{ОП (без добавок)} \end{aligned}$$

Деструкцию ОВ в отложениях (Д) определяли по схеме [9] с помощью герметично закрывающихся стеклянных трубок – две заполняются иловым монолитом с придонной водой (опыт), а третья только водой (контроль). После инкубации 12–24 ч в темноте *in situ* вода из трубок осторожно сливается и в пробах анализируется содержание  $CO_2$  и  $O_2$ . Эти данные по традиционному методу служат для расчета деструкции: общая ( $D_{общ}$ ) оценивается по выделенной из илов в воду метаболической  $CO_2$ , аэробная ( $D_a$ ) – по поглощенному из воды  $O_2$ , анаэробная ( $D_{ан}$ ) – по разности  $D_{общ} - D_a$ . Однако при такой оценке возможно занижение величины  $D_{общ}$  и  $D_{ан}$  из-за микробных процессов, идущих с реассимиляцией  $CO_2$ , к которым, в первую очередь, относятся автотрофный МГ и темновая ассимиляция  $CO_2$  (ТА). Последнее потребовало внести дополнения в расчеты «полной деструкции» [5], где учтено, что автотрофный МГ составляет в среднем около 50 % [10] от общего:

$$\begin{aligned} \text{Общая полная деструкция (D}_п\text{)} &= \\ &= D_{общ} + S \text{ C/CO}_2 \text{ МГ} + \text{C/CO}_2 \text{ ТА} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Анаэробная полная деструкция (D}_{ан-п}\text{)} &= \\ &= D_п - D_a \end{aligned}$$



Интенсивность ТА в илах определяли радионуклидным методом с  $^{14}\text{C}$ -карбонатом [9], выделение из ДО метана (ВМ), а также химическое потребление  $\text{O}_2$  (ХПК) илами (применяя в качестве антисептика раствор сулемы –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) измеряли в трубках параллельно с опытами по деструкции [5].

## Результаты и их обсуждение

Обследованные участки Череповецкой зоны значительно различаются по характеру и уровню загрязнений. В воды р. Ягорба у фанерно-мебельного комбината (ст. 3) сбрасываются отходы в виде щепы, лаков, фенолов и кислот; р. Серовка (ст. 4), превращенная в коллектор различных промышленных производств, принимает большое количество органических соединений, так и токсичные; в акваторию близ городского порта (ст. 5) поступают различные нефтепродукты и бытовые отходы; на участке р. Шексна у коллекторов городских очистных сооружений (ст. 6) в воду сбрасывается большое количество органических веществ [11]. Условной границей Череповецкой зоны является о. Каргач (ст. 7), расположенный перед выходом в открытую акваторию водохранилища.

ДО, подвергаемые сильному антропогенному воздействию, в особенности техногенному, претерпевают резкие изменения по сравнению с природными грунтами как по внешнему виду, так и большинству физико-химических характеристик. Техногенные ДО

### Ключевые слова:

цикл метана, деструкция, донные отложения, Череповецкая зона

обычно представляют темную массу со следами нефтепродуктов и неприятным запахом. На участках, испытывающих преимущественно бытовое или смешанное загрязнение с обилием лабильного ОВ, формируются газифицирующие илы.

Важнейшими свойствами ДО, определяющими формирование илового микробного сообщества и возможности его функционирования, являются обеспеченность доступными ОВ и Red/Ox потенциал среды. Последний, в свою очередь, зависит от кислородного режима, состава органико-минерального комплекса осадков и деятельности бактериобентоса.

Обследованные участки Череповецкой зоны мелководны, поэтому растворенный  $\text{O}_2$  при постоянном перемешивании вод проникает в придонные слои и его концентрация даже над газифицирующими и техногенными ДО не падала летом ниже 3–4 мг/л. Однако эти осадки, несмотря на присутствие кислорода, оказались (судя по значениям Eh) восстановленными уже на самой поверхности, а в более глубоких слоях – сильно восстановленными. Содержание общего  $\text{C}_{\text{орг}}$  во всех техногенных осадках весьма велико, причем в большинстве из них доля Слаб оказалась также достаточно высокой. Последнее благоприятствует функционированию микробного сообщества, а при восстановленных условиях – его анаэробным группам, на что указывает высокая концентрация  $\text{CH}_4$  в подобных ДО (табл. 1).

Действительно, интенсивность выделения из грунтов Череповецкой зоны метаболической  $\text{CO}_2$  свидетельствует об активности бактериобентоса, а уровень биохимического поглощения  $\text{O}_2$  (без ХПК) – об энергичной деятельности аэробов (табл. 2). Расчет деструкционных потоков по традиционной

Таблица 1

Общая характеристика поверхностного слоя (0–3 см) донных отложений Череповецкой зоны и прилегающих участков Рыбинского водохранилища

№ станции	h, м	Характер грунта	$\text{O}_2$ у дна, мг/л	Eh, мВ	$\text{C}_{\text{орг}}$ , г/дм <sup>3</sup>	$\text{C}_{\text{лг}}$ , % $\text{C}_{\text{орг}}$	$\text{CH}_4$ , мл/дм <sup>3</sup>
1	4,2	Слабо заиленный песок	7,8	110 / 90*	6,8	11	0,4
2	0,9	Песок с черным наилком	7,2	60 / –10	24	12	3,1
3	1,4	Черный грубодетритный газифицирующий ил со щепой	4,1	20 / –40	54	14	156
4	0,5	Черная масса с резким запахом	3,8	–20 / –	63	6,3	30
5	2,5	Темный замазученный ил	4,2	30 / –10	28	13	6,6
6	1,8	Серый газифицирующий ил	3,1	15 / –35	38	32	34
7	3,1	Серый глинистый ил	6,9	–	21	16	0,2
8	5,2	Песчанистый ил	7,4	115 / 80	18,2	11	0,2
9	6,2	Песчанисто-торфянистый ил	6,2	80 / 30	8,1	18	0,6

Примечание. h – глубина на станции. \*Над чертой – в слое 0–1 см, под чертой – в слое 1–3 см. Прочерк означает отсутствие данных (так же в табл. 2 и 3).

**Таблица 2**

Оценка деструкция ОВ (традиционным методом) в ДО обследованных участков,

№ станции	Выделение CO <sub>2</sub> , мг С/(м <sup>2</sup> · сут)	Поглощение O <sub>2</sub>		Деструкция, мг С/(м <sup>2</sup> · сут)		
		общее, мг/(м <sup>2</sup> · сут)	химическое, %	общая (D <sub>общ</sub> )	аэробная (D <sub>а</sub> )	анаэробная (D <sub>ан</sub> )
1	175	160	17	75	55	20
2	370	190	–	160	85	80
3	760	475	20	485	165	160
4	210	495	48	90	110	–20
5	255	545	41	110	120	–10
6	780	805	28	340	255	85
7	210	215	16	90	65	25
8	300	210	12	130	70	60
9	255	180	15	110	50	60

**Таблица 3**

Интенсивность процессов цикла метана и темновой бактериальной ассимиляции CO<sub>2</sub> (ТА) в обследованных ДО

№ станции	МГ		ОМ		ВМ, мл CH <sub>4</sub> /(м <sup>2</sup> · сут)	ТА, мг С/(м <sup>2</sup> · сут)
	мл CH <sub>4</sub> /(дм <sup>3</sup> · сут)	мг С/(м <sup>2</sup> · сут)	мл CH <sub>4</sub> /(дм <sup>3</sup> · сут)	мг С/(м <sup>2</sup> · сут)		
1	0,04	1,2	0,51	5,1	0,9	18
2	0,48	23	0,42	4,1	–	1,2
3	25,9	780	12,8	128	960	–
4	12,1	365	8,2	82	260	49
5	6,11	185	3,4	68	164	51
6	14,3	430	16,2	162	530	–
7	0,69	21	0,81	8,1	9,7	4,2
8	0,05	1,5	1,1	11	3,0	12
9	0,79	24	0,62	6,2	26	3,0

схеме неожиданно показал, что на сильно загрязняемых участках Да даже преобладает в распаде ОВ. Оценка же анаэробной составляющей по этой схеме оказалась в целом низкой, хотя экологические условия здесь особо благоприятны именно для анаэробных бактериоценозов. Более того, в р. Серовка и вблизи портовой акватории (ст. 4, 5), где ДО насыщены техническими отходами, значения Дан были отрицательными (табл. 2). Последнее особенно наглядно выявило неполноту подобных оценок Д в грунтах без учета процессов реассимиляции CO<sub>2</sub> и особенно метаногенеза.

Образование в осадках CH<sub>4</sub> регистрировалось повсеместно, а в загрязняемых ДО интенсивность МГ была на 1–2 порядка выше, чем вне Череповецкой зоны и достигала 14–26 мл CH<sub>4</sub>/(дм<sup>3</sup> · сут). Его продукция под 1 м<sup>2</sup> дна в расчете на слой 0–3 см (в богатых ОВ илах МГ может идти и глубже [12]) составляла в загрязняемой зоне 21–780 мг

С/(м<sup>2</sup> · сут) с максимумом в восстановленных отложениях (табл. 3).

Окисление CH<sub>4</sub> также происходило во всех грунтах с интенсивностью 0,32–16,2 мл CH<sub>4</sub>/(дм<sup>3</sup> · сут). В загрязняемых ДО скорость ОМ была значительно выше, а максимальной она оказалась на участках поступления отходов с высоким содержанием Слаб – у фанерно-мебельного комбината и городских очистных сооружений (ст. 3, 6). На подобных участках, как и в мелководных продуктивных озерах [13], в пограничном слое «вода – ил» с микроаэробными условиями и притоком CH<sub>4</sub> формируется экологическая ниша метанотрофов. Помимо энергичного поглощения O<sub>2</sub>, метанокисляющие бактерии чрезвычайно активно ассимилируют CO<sub>2</sub> [14], и максимально высокие показатели здесь ТА отражают их деятельность (табл. 3).

Несмотря на интенсивное окисление CH<sub>4</sub> значительная его часть выделяется из осад-

**Таблица 4**

Оценка полной деструкции ОВ в ДО Череповецкой зоны, мг С / (м<sup>2</sup> · сут) и роли в ней процессов цикла метана

№ станции	Общая (D <sub>п</sub> )	Аэробная (D <sub>а</sub> )	Анаэробная (D <sub>ан-п</sub> )	Вклад МГ, %		Вклад ОМ в D <sub>а</sub> , %
				D <sub>п</sub>	D <sub>ан-п</sub>	
1	95	55	40	2,1	5	9,6
2	170	85	90	5,3	9	4,6
3	715	165	550	32	42	76
4	320	110	210	51	86	75
5	255	120	135	57	74	57
6	555	255	300	39	62	64
7	105	65	40	10	27	13
8	145	70	75	2,1	4	16
9	125	50	75	9,6	16	14

ков в воду и этот поток достигает на сильно загрязняемых участках экологически значимых величин – 530–960 мл СН<sub>4</sub>/ ( м<sup>2</sup> · сут) (табл. 3).

Проведенные исследования цикла СН<sub>4</sub> не только показали масштабность процессов его образования и последующей трансформации в ДО Череповецкой зоны, но также позволили восполнить отмеченные недостатки в расчетах отдельных потоков распада ОВ.

Оценки иловой деструкции, выполненные по новой схеме с учетом реассимиляции СО<sub>2</sub> при МГ и ТА, свидетельствуют, что низкие и даже «отрицательные» результаты Дан были не случайностью, а серьезной методической ошибкой и значимость анаэробных процессов в Череповецкой зоне весьма велика. Стало ясно, что они преобладают в иловом распаде ОВ на всей акватории близ г. Череповец, и это вполне отражает особенности экологической ситуации и физико-химических свойств ДО. По новой схеме «полная» общая деструкция (D<sub>п</sub>) увеличилась также повсеместно, но в грунтах Череповецкой зоны, где это увеличение максимально (40–70 %), D<sub>п</sub> оказалась в 2–3 раза больше, чем вне зоны сильного загрязнения (табл. 4).

Сопоставление полученных материалов позволяет выявить роль метаногенеза и метаноокисления в иловых процессах распада Сор<sub>г</sub> в зависимости от типа ДО и экологических условий. Расчеты показали, что вклад МГ в общую деструкцию на слабо- и умеренно загрязненных участках составлял на время исследований 2,1–10 %, а в сильно загрязняемых осадках 32–57 % с максимумом в ДО, перегруженных биохимически «жесткими» отходами. Доля МГ в анаэробном распаде оказалась еще более значимой, достигая в техногенных осадках 73–86 % от D<sub>ан-п</sub>.

Расход О<sub>2</sub> на окисление СН<sub>4</sub> в ДО колебался в летний период от 4,6–16 % вне Череповецкой зоны, до 57–76 % на участках массивного загрязнения (табл. 4).

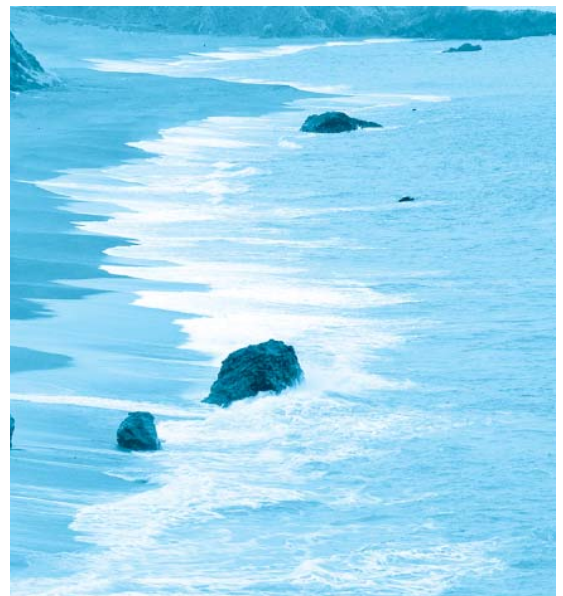
## Заключение

Таким образом, количественные оценки отдельных звеньев микробного цикла СН<sub>4</sub> в илах, проведенные в Череповецкой зоне Рыбинского водохранилища, свидетельствуют о большой экологической значимости метаногенеза и метаноокисления в функционировании загрязняемых водных систем, особенно в распаде ОВ. Показано, что интенсивность и направленность этих процессов определяются в первую очередь запасом лабильных соединений, Red/Ох условиями, гидрологическим режимом и степенью антропогенного воздействия.

Новые методические подходы расчета деструкции ОВ в ДО с учетом реассимиляции метаболической СО<sub>2</sub> в ходе метаногенеза и бактериальной ТА позволили выявить и устранить существенную недооценку анаэробных процессов распада С<sub>орг</sub> и показать их важнейшую роль в трансформации антропогенных осадков.

## Литература

1. Дзюбан А.Н. Микробиологическая характеристика донных отложений Верхней Волги в условиях антропогенного воздействия // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 16–23.
2. Oremland R.S., Methane in Mono Lake, California // US Geol. Surv. Circ. 1993. № 1086. P. 103–104.



3. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы круговорота органического вещества в донных отложениях водохранилищ Волжско-Камского каскада // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 262–271.
4. Дзюбан А.Н. Микробиологические процессы деструкции органического вещества и трансформации метана в донных отложениях озер Прибалтики // Биология внутренних вод. 2004. № 3. С. 29–37.
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. Кузнецова И.А. Определение валовой деструкции органического вещества в донных отложениях водоемов / И.А. Кузнецова, А.Н. Дзюбан // Гидробиол. журн. 2002. Т. 38. № 5. С. 94–98.
7. Topp E. Nitrapyrin inhibits the obligate methylophs *Methylosinus trichosporium* and *Methylococcus capsulatus* / E. Topp, R. Knaules // FEMS Microbiol. Lett. 1982. V. 14. № 1. P. 47–53.
8. 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.
9. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / С.И. Кузнецов, Г.А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 286 с.
10. Беляев С.С. Современное микробиологическое образование метана в пресных озерах Марийской АССР / С.С. Беляев, В.С. Лебедев, К.С. Лауринавичус // Геохимия. 1979. № 6. С. 933–940.
11. Dzyuban A. Effect of industrial-sanitary savage on benthic microbial communities in the Upper Volga (Russia) / A. Dzyuban, A. Kopylov, D. Kosolapov, J. Krylova, V. Kozlovskaya, T. La Point // SETAC 17th Ann. Meeting. Washington, DC, 1996. P. 303–305.
12. Thebrath B.J. Methane production in littoral sediment of Lake Constance / B. Thebrath, F. Rothfuss, M.J. Whitticar, R. Conrad // FEMS Microbiol. 1993. V. 102. P. 279–289.
13. Дзюбан А.Н. Интенсивность микробиологических процессов круговорота метана в разнотипных озерах Прибалтики // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 111–118.
14. Overbeck J. Dark CO<sub>2</sub> uptake-biochemical background and its relevance to in situ bacterial production // Arch. Hydrobiol./Beihft Ergebn. Limnol. 1979. H. 12. P. 38–47.



A.N. Dzyuban

## METHANE IN SURFACE WATERS AS INDICATOR OF THEIR QUALITY

The processes of CH<sub>4</sub> cycle and degradation of organic matter in sediments of the Rybinsk Reservoir Cherepovets area have been studied. Taking into account a quantitative estimation of methane fluxes and its oxidation, the calculation of «total

destruction» has been made. The role of the process cycle of CH<sub>4</sub> in the mud and the decay of organic matter depending on the level and type of contamination of sediments has been revealed. It is shown that the contribution of methane to the total

destruction is 2,1-57%, while the percentage of methane oxidation in aerobic mineralization is 4,6-76%.

**Key words:** methane cycle, destruction, bottom sediment, Cherepovets zone

