

УДК 579.8:504.054

Е. А. Соколова

**АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЕМОВ ПРИ
АНТРОПОГЕННОМ ЕВТРОФИРОВАНИИ**

Исследован процесс сульфатредукции в донных отложениях волжских водохранилищ и в оз. Неро. Установлено, что в зонах поступления промышленно-бытовых сточных вод происходит активизация этого процесса. Максимальные величины скорости сульфатредукции (143,6 мг S/(кг·сут) и численности сульфатредуцирующих бактерий (10 млн. кл/г) отмечены в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища у г. Череповца.

***Ключевые слова:** скорость сульфатредукции, численность сульфатредуцирующих бактерий, содержание сероводорода, антропогенное евтрофирование.*

В результате деятельности человека в континентальные водоемы, в первую очередь в речную сеть, сбрасывается большое количество промышленных и бытовых сточных вод. При этом заметно повышается концентрация растворенных сульфатов и происходит закисление слабозабуференных вод пресных озер. Кроме того, наблюдается интенсивное загрязнение водоемов как аллохтонным органическим веществом (ОВ), так и образующимся за счет фотосинтеза в самом водоеме [3]. В итоге возникают условия для стимулирования процесса сульфатредукции. Так, в донных отложениях оз. Байкал в зоне сброса сточных вод целлюлозно-бумажного комбината скорость процесса восстановления сульфатов в 10—10 000 раз выше, чем в контрольных районах [7]. В осадках оз. Друкшай интенсивность сульфатредукции увеличилась с 0,03 до 0,20 мг S²⁻/дм³·сут в связи с ростом концентрации сульфатов и ОВ на фоне повышения температуры воды [21].

Высокая скорость восстановления сульфатов зафиксирована в загрязненных ОВ прибрежных осадках Японского моря (223,7), в районе стока вод агарового завода — 230,1 мг S_{восст}/кг·сут [4]. Таким образом, сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) работают более активно на загрязненных участках водоемов [20] и могут служить индикатором их экологического состояния.

Цель настоящей работы — оценить влияние антропогенного евтрофирования на функционирование СРБ в волжских водохранилищах и в оз. Неро.

© Соколова Е. А., 2011

Материал и методика исследований. Материалом для данной работы послужили пробы донных отложений, собранные в Рыбинском, Горьковском, Чебоксарском, Куйбышевском водохранилищах и в оз. Неро, принадлежащем к бассейну Горьковского водохранилища.

Донные отложения отбирали трубчатым стратометром. Анализировали верхний 2-сантиметровый слой ила. При помощи переносного иономера И-102 измеряли Eh и pH. Содержание сульфатов определяли в лаборатории весовым методом [1]. Общее количество сероводорода в иловых отложениях находили по модифицированной нами методике [10]. Численность СРБ подсчитывали на агаризованной среде Постгейта В с добавлением в качестве ростового вещества лактата. Скорость процесса сульфатредукции в грунтах определяли радиоизотопным методом с $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$. Методики подробно изложены в руководстве и в нашей работе [9, 13].

Результаты исследований и их обсуждение

В результате аварии на Череповецком металлургическом комбинате и на производственном объединении «Аммофос» в 1987 г. произошел сброс серной кислоты, погубившей активный ил на установке биохимической очистки. Сточные воды г. Череповца стали беспрепятственно поступать в Рыбинское водохранилище. Чтобы изучить последствия, в июле и сентябре 1988 г. мы провели исследования на 9 загрязненных станциях, расположенных на Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища, и на 5 контрольных станциях (рисунок). На всех участках, находящихся в зоне влияния города, отмечали повышенное содержание основных биогенных элементов, что должно было бы активизировать развитие фитопланктона. Однако у самого города процессы фотосинтеза протекали менее интенсивно, что, возможно, связано с низкой прозрачностью и токсичным влиянием сточных вод. Но, тем не менее, на загрязненных станциях скорость фотосинтеза фитопланктона была в 1,5—2 раза, а деструкции — в 1,5—3 раза выше. В районе города в воде общее количество бактерий было в 2 раза, а численность сапрофитных бактерий — в 5—30 раз больше, чем на контрольных станциях, что свидетельствует о значительном загрязнении этого участка органическими соединениями [11].

Вследствие попадания серной кислоты в воды водохранилища в июле 1988 г. в 5 раз увеличилось содержание сульфатов в донных отложениях в северной части Шекснинского плеса (в среднем $160,4 \pm 101,7$ мг S/кг) по сравнению с центром водохранилища ($33,3 \pm 9,0$ мг S/кг) (табл. 1). Наибольшее количество сульфатов зафиксировано в р. Серовке — $963,3$ мг S/кг, в р. Кошта и р. Шексне (сброс городских сточных вод). В сентябре содержание сульфатов на большинстве станций уменьшилось, составляя в среднем $30,2 \pm 9,3$ мг S/кг на контрольных и $34,1 \pm 7,0$ мг S/кг на загрязненных участках. Высокая концентрация сульфатов, автохтонного и аллохтонного ОВ, низкий окислительно-восстановительный потенциал (rH_2 от 7,6 до 13,6) создали благоприятные условия для жизнедеятельности СРБ в донных отложениях в районе поступления стоков г. Череповца.

На участках, удаленных от города, численность СРБ в июле составляла $5,9 \pm 2,4$ тыс. кл/г сырого ила, а в зоне влияния г. Череповца увеличивалась на 2—3 порядка. В сентябре количество СРБ в черте города было в 4 раза выше, чем на контрольных станциях. Снижение численности СРБ в осенний период, вероятно, связано с понижением температуры воды в среднем на 10°C — до $13,2^\circ\text{C}$ на контрольных, до $15,4^\circ\text{C}$ на загрязненных станциях — и уменьшением содержания сульфатов.

Скорость процесса сульфатредукции на чистых участках в июле составляла в среднем $2,5 \pm 1,0$, а на загрязненных — $21,4 \pm 15,3$ мг S/(кг·сут). Особенно интенсивно данный процесс протекал

в устье р. Серовки (сброс подогретых до 35°C сточных вод деревообрабатывающего комбината). Численность СРБ, скорость сульфатредукции и количество сероводорода были здесь на 2—3 порядка выше, чем на контрольных станциях и значительно превосходили величины, наблюдавшиеся в евтрофных меромиктических озерах Черный Кичиер, Репное, Мендота, Винтергрин [17—19, 22].

Содержание сероводорода летом в чистых районах в среднем составляло 26 ± 7 мг S/кг сырого ила и было в 10 раз меньше, чем в северной части Шекснинского плеса. Осенью концентрация H_2S на фоновых участках увеличилась в среднем до $53,8 \pm 6,5$ мг S/кг, что в 1,5 раза меньше по сравнению с загрязненными ($82,2 \pm 33,3$ мг S/кг).

Сравнение наших результатов с данными более поздних исследований [5] показало, что по-прежнему сохраняется активация процесса сульфатредукции вследствие загрязнения в районе г. Череповца (табл. 2). Мы получили более высокие значения изучаемых параметров на ряде станций, что, по-



Схема расположения станций в зоне влияния г. Череповца; 1 — ст. Наволок; 2 — ст. Средний Двор; 3 — д. Мякса; 4 — д. Васильево; 5 — ст. Любец; 6 — о. Каргач; 7 — р. Суда (устье); 8 — о. Луковец; 9 — р. Кошта (устье); 10 — р. Шексна; 11 — р. Ягорба (выше города); 12 — р. Серовка (устье); 13 — р. Ягорба (устье); 14 — д. Кабачино.

1. Бактериальная редукция сульфатов в иловых отложениях Рыбинского водохранилища

Станции	Содержание сульфатов, мг S/кг		Содержание сероводорода, мг S/кг		Численность СРБ, тыс. кл/г		Скорость сульфатредукции, мг S/(кг·сут)	
	VII	IX	VII	IX	VII	IX	VII	IX
Главный плес								
<i>Наволоки</i>	11,6	10,3	13,9	70,2	1,0	10,0	0,46	0,97
<i>Средний Двор</i>	17,1	33,6	36,0	34,8	0,2	20,0	1,82	0,80
Шекснинский плес								
<i>Мякса</i>	34,9	19,6	8,2	43,6	6,0	10,0	4,62	0,54
Васильево	23,3	17,5	22,1	17,7	4,0	30,0	1,92	0,06
Любец	15,8	13,1	31,6	13,3	4,0	6,0	1,37	0,07
О-в Каргач	32,2	24,0	25,3	14,5	4,0	10,0	4,70	0,20
Р. Суда	34,9	22,6	31,6	10,8	200,0	50,0	9,70	0,60
О-в Луковец	52,1	26,1	173,9	138,5	100,0	50,0	10,43	0,67
Р. Кошта	101,4	34,3	234,0	70,8	150,0	70,0	1,72	0,03
Р. Шексна	175,4	43,3	102,4	83,5	50,0	100,0	11,74	1,11
<i>Р. Ягорба (выше города)</i>	68,5	64,4	26,3	55,7	12,5	30,0	0,58	0,63
Р. Серовка	963,3	82,2	1524,1	322,5	10000,0	350,0	143,58	4,08
Р. Ягорба, устье	45,2	43,8	37,9	68,3	1000,0	50,0	7,50	1,70
<i>Кабачино</i>	34,3	23,3	46,3	64,7	10,0	30,0	4,95	1,03

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 курсивом выделены станции, не подвергшиеся загрязнению.

мимо мозаичности грунтов и межгодовых колебаний, связано с тем, что наши исследования проводились вскоре после аварии на очистных сооружениях г. Череповца.

При антропогенном евтрофировании за счет поступления большого количества лабильного ОВ и при увеличении скорости восстановления сульфатов вклад сульфатредукторов в процесс анаэробного разложения ОВ возрастает. Так, на загрязненных участках расход органического углерода в процессе сульфатредукции в июле в среднем составлял $16,06 \pm 11,50$ мг С/(кг·сут) и был в 9 раз больше, чем в чистых районах водохранилища ($1,87 \pm 0,73$ мг С/(кг·сут)) (табл. 3).

В летний период нами проведено определение численности СРБ и содержания сероводорода в иловых отложениях Рыбинского, Горьковского, Чебоксарского и Куйбышевского водохранилищ. Точки отбора проб располагались вблизи крупных городов. Температура придонных слоев воды в июне

2. Сульфатредукция в донных отложениях Рыбинского водохранилища в 1988 и 1993 гг.

Станции	Содержание сульфатов, мг S/кг		Численность СРБ, тыс. кл/г		Скорость сульфатредукции, мг S/(кг·сут)	
	IX.1988 г.	IX.1993 г.*	IX.1988 г.	IX.1993 г.*	IX.1988 г.	IX.1993 г.*
Наволоок	10,3	10,0	10	6	0,97	0,08
Мякса	19,6	13,0	10	25	0,54	0,30
Любец	13,1	37,0	6	6	0,07	0,41
О-в Каргач	24,0	18,3	10	25	0,20	0,19
Р. Кошта	34,3	382,0	70	6	0,03	1,67
Р. Серовка	82,2	16,0	350	600	4,08	0,30
Р. Ягорба, устье	43,8	13,0	50	60	1,70	0,36

* По литературным данным [5].

3. Расход органического углерода в процессе сульфатредукции в донных отложениях Рыбинского водохранилища в 1988 г.

Станции	Расход $C_{орг}$, мг С/(кг·сут)	
	июль	сентябрь
Главный плес		
Наволоок	0,35	0,73
Средний Двор	1,37	0,60
Шекснинский плес		
Мякса	3,47	0,41
Васильево	1,44	0,05
Любец	1,03	0,05
О-в Каргач	3,53	0,15
Р. Суда	7,28	0,45
О-в Луковец	7,82	0,50
Р. Кошта	1,29	0,02
Р. Шексна	8,81	0,83
Р. Ягорба (выше города)	0,44	0,47
Р. Серовка	107,69	3,06
Р. Ягорба, устье	5,63	1,27
Кабачино	3,71	0,77

равнялась 17,7—23,0°C. Содержание кислорода у дна колебалось от 2,9 до 10,3 мг/л, на большинстве станций находилось в пределах 6—7 мг/л. Окислительно-восстановительный потенциал изменялся от –60 до +130 мВ, rH_2

варьировал от 12,4 до 19,4, что указывает на существование восстановленных и слабовосстановленных условий в донных отложениях (табл. 4).

Известно, что с промышленными и бытовыми сточными водами в р. Волгу в течение длительного времени поступает большое количество загрязняющих веществ, в частности различные соединения азота, фосфора, тяжелые металлы, нефтепродукты, фенолы и т. д. В результате хронического антропогенного загрязнения в грунтах происходит формирование специфического комплекса бентосных организмов, важнейшей составной частью которых являются СРБ [5].

По нашим результатам, численность СРБ в Рыбинском водохранилище равнялась нескольким десяткам клеток на 1 г ила, а на большинстве станций Горьковского, Чебоксарского и Куйбышевского водохранилищ она составляла сотни тысяч клеток в 1 г ила. На участке, расположенном выше г. Ярославля, количество СРБ было низким, а ниже города достигало 1 млн. 300 тыс. кл/г, что указывает на значительное загрязнение. Наибольшее число СРБ отмечено у г. Кстово.

Содержание сероводорода варьировало от 4,8 до 333,6 мг S/кг, достигая максимальных величин на станциях Кстово и Сорочьи горы. В то же время в грунтах на большинстве участков волжских водохранилищ не происходит накопления значительных количеств H_2S . По мнению Ю. И. Сорокина [15], это связано с интенсивной ветровой циркуляцией, отсутствием термической стратификации и периодическим переотложением илов.

Неро — самое крупное озеро Волжского бассейна в пределах Ярославской обл. (средняя площадь — 51,7 км²). Вода его сильно минерализованная, гидрокарбонатного класса, с высоким содержанием кальция и хлоридов. Дно покрыто сапропелем слоем от 5 до 20 м с содержанием ОВ 25—43%. Водоем находится под сильным влиянием сточных вод г. Ростова и поселков, расположенных на притоках. Прослеживается интенсивное антропогенное воздействие на все звенья биоты. Средняя биомасса фитопланктона — 12,1 мг/дм³ [6], содержание хлорофилла — 88 мкг/л [12], высокая биомасса зоопланктона (до 8 г/м³, в среднем 2,2—4,7 г/м³), доминирующая, как по численности, так и по биомассе роль коловраток характеризуют озеро Неро как высокоевтрофный водоем [8]. Такая же ситуация сохраняется и в современный период [16].

По нашим данным, в июне 1988 г. содержание сульфатов в иловых отложениях в среднем составляло $112,6 \pm 24,2$ мг S/кг (табл. 5). Численность СРБ была высокой — $68,6 \pm 22,1$ тыс. кл/г. Скорость процесса сульфатредукции достигала значительных величин (до 59,6 мг S/(кг·сут)), что соответствует уровню высокоевтрофных водоемов. Концентрация сероводорода в среднем равнялась $124,8 \pm 21,4$ мг S/кг. Такая высокая скорость бактериального восстановления сульфатов оказывают существенное влияние на химический и биологический режим водоема. По данным А. И. Баканова [2], биомасса бентоса в озере не соответствует благоприятным трофическим условиям. Одной из причин этого, возможно, является большая концентрация в илах сероводорода, который оказывает токсическое действие на бентосные

4. Окислительно-восстановительные условия, содержание сероводорода и численность СРБ в иловых отложениях волжских водохранилищ в июне 1983 г.

Станции	O ₂ , мг/л	pH	Eh, мВ	гН ₂	Численность СРБ, тыс. кл/г	Содержание сероводорода, мг S/кг
Рыбинское водохранилище						
Коприно	5,6	7,1	+110	18,0	20	25,8
Горьковское водохранилище						
Выше г. Ярославля на 3 км	8,7	—	-40	—	1	4,8
Ниже г. Ярославля	6,2	—	-40	12,4	1300	43,0
Кострома	7,2	7,5	+60	17,1	200	40,8
Кинешма	5,4	7,4	-20	14,1	200	31,3
Юрьеvec	4,0	7,3	+60	16,7	35	15,0
Пучеж	3,7	7,2	-10	14,1	55	—
Чебоксарское водохранилище						
Кстово	7,0	7,1	-50	12,5	6000	333,6
Васильсурск	5,8	7,4	-60	12,7	300	39,4
Куйбышевское водохранилище						
Казань	7,2	7,5	+130	19,4	55	44,9
Сорочьи горы	10,3	7,4	+110	18,6	225	333,0
Камское устье	6,4	7,1	+130	18,6	100	27,2
Ундоры	5,6	7,1	+130	18,7	50	42,2
Ульяновск	7,2	7,2	-10	14,1	225	13,6
Р. Черемшан, устье	2,9	7,1	0	14,2	100	—
Тольятти	5,5	7,2	+60	16,5	250	13,6

Примечание. «—» — данные отсутствуют.

организмы. Кроме того, окисление сероводорода приводит к возникновению заморных явлений. Подобное наблюдал Ю. И. Сорокин [14] в Черемшанском и Сусканском заливах Куйбышевского водохранилища, где биомасса бентоса не превышала 1—2 г/м², а при отсутствии сероводородного загрязнения грунта достигала 60 г/м².

Заключение

Таким образом, при загрязнении водных экосистем промышленными и бытовыми стоками происходит активизация процесса сульфатредукции, что позволяет выделить зоны наибольшей экологической опасности. Исследования, проведен-

5. Процесс бактериальной редукции сульфатов в илах оз. Неро в июне 1988 г.

Станции	Содержание сульфатов, мг S/кг	Содержание сероводорода, мг S/кг	Численность СРБ, тыс. кл/г	Скорость сульфатредукции, мг S/(кг·сут)
2	42,5	75,9	95	9,34
3	135,7	64,5	5	56,32
4	197,3	144,2	10	57,55
5	187,1	146,4	155	59,64
7	89,1	107,5	100	27,26
9	37,0	232,2	15	15,44
14	99,4	103,5	100	38,31

ные в северной части Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища, показали, что в донных отложениях этого участка наблюдается увеличение содержания сульфатов в среднем в 5 раз, сероводорода — в 10 раз. Численность СРБ и скорость сульфатредукции возрастали на 1—3 порядка. В волжских водохранилищах в черте городов и ниже по течению в донных отложениях зарегистрирована высокая численность СРБ (до 6 млн. кл/г). Большая скорость процесса сульфатредукции (до 59,6 мг S/(кг·сут)) зафиксирована нами в оз. Неро. В результате деятельности СРБ происходит вторичное загрязнение водоема сероводородом (до 232 мг S/кг), что приводит к возникновению заморных явлений и токсическому воздействию на бентосные организмы.

**

Вивчено процес сульфатредукції в донних відкладах волжських водосховищ і в оз. Неро. Встановлено, що в зонах надходження промислово-побутових стічних вод відбувається активізація цього процесу. Максимальні величини швидкості сульфатредукції (143,6 мг S/(кг·сут)) і чисельності сульфатредуючих бактерій (10 млн. кл/г) відмічено у Шекснїнському плесі Рибінського водосховища біля м. Череповця.

**

The process of sulphate reduction has been studied in bottom sediments in the Volga reservoirs and in Lake Nero. It is shown that activation of this process occurred in sites of municipal and industrial waste water discharges. The maximal values of the rate of sulphate reduction (143,6 mg S/(kg·day)) and the number of sulphate-reducing bacteria (10 mln. cell/g) were recorded in the Sheksna part of the Rybinsk Reservoir near City of Cherepovets.

**

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. — 491 с.
2. Баканов А.И. Бентос оз. Неро // Современное состояние экосистемы оз. Неро. — Рыбинск: Ин-т биологии внутр. вод, 1991. — С. 108—130.
3. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека / Под ред. М. В. Иванова — М.: Наука, 1983. — 421 с.

4. Карначук О.В. Процесс бактериального восстановления сульфатов, как показатель мониторинга загрязнения морской среды // Тез. докл. 3-й Всесоюз. науч. конф. «Проблемы экологии Прибайкалья», Иркутск, 5—10 сент. 1988 г. — Иркутск, 1988. — Ч. II. — С. 57.
5. Косолапов Д.Б. Анаэробные процессы деструкции органического вещества в донных отложениях Рыбинского водохранилища и озера Плещеево: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Борок, 1996. — 24 с.
6. Ляшенко О.А. Фитопланктон озера Неро // Современное состояние экосистемы оз. Неро. — Рыбинск: Ин-т биологии внутр. вод, 1991. — С. 10—32.
8. Намсараев Б.Б., Дулов Л.Е., Земская Т.И. и др. Антропогенная активация бактериальной деятельности в донных осадках озера Байкал // Микробиология. — 1995. — Т. 64, № 4. — С. 548—552.
9. Ривьер И.К., Столбунова В.Н. Зоопланктон оз. Неро // Современное состояние экосистемы оз. Неро. — Рыбинск: Ин-т биологии внутр. вод, 1991. — С. 74—108.
10. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. — Л.: Наука, 1974. — 194 с.
11. Романенко В.И., Рыбакова И.В., Соколова Е.А., Вереш Л. Вариант диффузного метода определения свободной углекислоты, карбонатов и сульфидов в воде и донных отложениях в закрытом сосуде // Гидробиол. журн. — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 64—69.
12. Романенко В.И., Захарова Л.И., Романенко В.А. и др. Оценка качества воды по микробиологическим показателям у г. Череповца. — Рыбинск: Ин-т биологии внутр. вод, 1990. — С. 24—41.
13. Сигарева Л.Е., Ляшенко О.А. Пигментные характеристики фитопланктона оз. Неро. — Там же. — С. 32—62.
14. Соколова Е.А. Бактериальная редукция сульфатов в донных отложениях Южного Байкала // Сиб. экол. журн. — 2004. — № 2. — С. 157—160.
15. Сорокин Ю.И. О содержании сульфидов в грунтах Черемшанского и Суздальского заливов Куйбышевского водохранилища // Бюл. Ин-та биологии водохранилищ. — 1960. — № 6. — С. 3—6.
16. Сорокин Ю.И. Содержание сульфидов и скорость их образования в илах Волжских водохранилищ в 1959 г. // Там же. — 1961. — № 11. — С. 44—48.
17. Состояние экосистемы озера Неро в начале XXI века / Под ред. В. И. Лазаревой. — М.: Наука, 2008. — 406 с.
18. Чеботарев Е.Н. Микробиологическое образование сероводорода в пресных карстовых озерах Большой Кичиер и Черный Кичиер // Микробиология. — 1974. — Т. 43, № 6. — С. 1105—1110.
19. Чеботарев Е.Н. Геохимическая деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М., 1975. — 26 с.
20. Ingvorsen K., Zeikus J.C., Brock T.D. Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake // Appl. Environ. Microbiol. — 1981. — Vol. 41, N 4. — P. 1029—1036.
21. Kostka J.E., Cowden L.B., King J.K. et al. Microbial biogeochemistry of salt marsh sediments co-contaminated with mercury and PCBs // Abstr. 99th

- Gen. meet. Amer. Soc. Microbiol., Chicago Ill, May 30—June 3, 1999. — Washington (D.C.), 1999. — P. 474.
22. *Kucinskiene A.* Sulfate reduction in sediments of lake Druksiai the cooling reservoir of nuclear power plant (Lithuania) // 6th Intern. Symp. Microb. Ecol. (ISME-6). — Barcelona, 1992. — P. 129.
23. *Lovley D.R., Klug M.J.* Intermediary metabolism of organic mater in the sediments of eutrophic lake // Appl. Environ. Microb. — 1982. — Vol. 43. — P. 522—560.

Институт биологии внутренних вод РАН, Борок

Поступила 22.11.10