

## ИЗМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННОСТИ И АКТИВНОСТИ МИКРОБОЦЕНОЗОВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ КРУПНОГО ОПОЛЗНЯ НА БУРЕЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

© 2021 г. Л. М. Кондратьева<sup>а</sup>, З. Н. Литвиненко<sup>а</sup>, Д. В. Андреева<sup>а, \*</sup>, А. С. Башкурова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, Россия

<sup>б</sup>Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, Россия

\*e-mail: freckles2008@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 18.11.2020 г.

Представлены результаты натуральных и экспериментальных микробиологических исследований проб воды, почвы и горных пород в зоне влияния крупного оползня, произошедшего в декабре 2018 г., который перекрыл Бурейское водохранилище от берега до берега. Для восстановления гидрологического режима в результате взрывных работ с использованием тротила (тринитротолуола) и гексогена в теле оползня был создан искусственный канал. Проведен сравнительный анализ численности культивируемых гетеротрофных бактерий вокруг тела оползня и в искусственном канале; определена активность микробных сообществ по отношению к легкодоступным (пептон, лактат, крахмал) и трудно минерализуемым гуминовым соединениям. Методами спектрометрии и газовой хроматографии показано, что увеличение разнообразия ароматических соединений в воде сопровождалось ростом численности гетеротрофных бактерий. Среди доминирующих компонентов в воде обнаружен ряд токсичных веществ, включая метанол и метилированные производные бензола, концентрация которых увеличивалась после дренажа воды сквозь тело оползня и после взрывных работ. Многие из летучих органических веществ могли быть продуктами микробного метаболизма при взаимодействии воды с горными породами. Обсуждается гипотеза о роли метанотрофных и метило-трофных бактерий в генезисе метанола и толуола.

**Ключевые слова:** микробные сообщества, Бурейское водохранилище, оползень, летучие соединения, тринитротолуол, гексоген

**DOI:** 10.31857/S0320965221030086

### ВВЕДЕНИЕ

Оползни широко распространены в регионах с резкочересеченным рельефом, в горах, на крутых берегах рек, водохранилищ и морей (Andres, Vadoux, 2018). В России оползни происходят на Северном Кавказе, Урале, в Поволжье, Восточной Сибири, Приморье, на берегах рек Дон и Кубань, о. Сахалин, полуостровах Кольский и Камчатский. На примере Красноярского водохранилища показано, что скорость смещения оползней зависит от интенсивности дезинтеграции горных пород в основании оползневых блоков и формирования глинистого материала, способного к пластическим деформациям (Козырева и др., 2015). Чаще всего процессы оползнеобразования

рассматривают с геологической и физической точки зрения. В отдельных случаях разрушение пород на склонах рассматривают как результат химической эрозии при их замерзании-оттаивании (Zhang et al., 2017; Qu et al., 2018). Однако, в результате оползней происходит изменение динамики биогеохимических процессов в почвах и водной среде, которые могут сопровождаться структурными преобразованиями в биоценозах. Крайне редко учитывают экологические проблемы связанные с загрязнением воды и возможными последствиями для гидробионтов.

В декабре 2018 г. впервые на Дальнем Востоке произошел крупный оползень, который обрушился непосредственно в Бурейское водохранилище. Заполнение водохранилища Бурейской ГЭС началось в 2003 г. Особенности сооружения ГЭС на Дальнем Востоке связаны с суровыми климатическими условиями и распространением многолетнемерзлых пород. Приплотинная и цен-

**Сокращения:** КГБ – культивируемые гетеротрофные бактерии; КОЕ/мл – колониеобразующие единицы; МС – микробные сообщества; ОВ – органические вещества; ГNa – гумат натрия.

тральная часть Бурейского водохранилища находятся в области островного распространения многолетнемерзлых пород. Острова мерзлоты приурочены к залегающим с поверхности суглинкам и перекрывающим их торфяникам. В рыхлых отложениях мерзлота располагается не глубже 12 м, под старицами и небольшими водотоками граница мерзлоты понижается до 6–7 м (Научные..., 2005).

Согласно проекту, колебания уровня воды в водохранилище составляют 20 м, в результате в зону затопления и осушения периодически попадают сравнительно широкие и пологие пространства. При наполнении водохранилища до проектных отметок путем циклических затоплений–осушений прогнозировали активизацию экзогенных геологических процессов: оползни, обвалы, осыпи, заболачивание, курумы, бугры пучения, термокарст и др. Предполагалось, что величина переработки береговых откосов может составить за первые 10 лет от 5 до 15 м, а далее может достигнуть 40–50 м (Научные..., 2005).

В первые годы заполнения Бурейского водохранилища главными негативными факторами, влияющими на изменение качества природных вод, были замедление водообмена, температурный режим, особенности лесосводки на берегах, накопление в донных отложениях растительных остатков, снижение самоочищающей способности и избыточное развитие сине-зеленых водорослей (Гидроэкологический..., 2007).

Неравномерность распределения растворенных и взвешенных ОБ, поступающих с поверхностным стоком из затопленных почв и растительных остатков в период формирования экосистемы водохранилища, нашла отражение в изменении численности микроорганизмов-деструкторов в воде на разных створах. Перед плотиной (первый створ) была проведена качественная лесосводка, на правом берегу расположена инфраструктура ГЭС и дорога. На расстоянии 8 км от плотины (второй створ) заполнение водохранилища происходило при неполной лесосводке (затопленные на корню деревья, невывезенная древесина). Одним из методов оценки качества воды в водохранилище была биоиндикация, основанная на определении численности КГБ и их активности по отношению к различным группам ОБ (Кондратьева, Чухлебова, 2005). Так, летом 2003 г. на первом створе у левого полого берега в поверхностном слое воды численность КГБ была  $9.2 \cdot 10^2$  КОЕ/мл; у правого берега – в 10 раз выше ( $110 \cdot 10^2$  КОЕ/мл). На втором створе численность КГБ у левого берега среди затопленной на корню древесины достигала  $13 \cdot 10^2$  КОЕ/мл, у правого –  $65 \cdot 10^2$  КОЕ/мл. В октябре после интенсивных дождей численность КГБ увеличивалась на обоих створах. Перед плотиной она была сопоставимой у обоих берегов,  $\sim 160 \cdot 10^2$  КОЕ/мл, ниже плотины

увеличивалась до  $360 \cdot 10^2$  КОЕ/мл у левого берега и  $289 \cdot 10^2$  КОЕ/мл – у правого.

Несмотря на существовавшие прогнозы о возможности активизации экзогенных геологических процессов в зоне влияния Бурейского водохранилища, сход гигантского оползня в декабре стал большой неожиданностью. В результате оползня, перекрывшего водохранилище от берега до берега, возникла угроза режиму работы Бурейской ГЭС и затопление поселений, расположенных выше по течению (Махинов и др., 2019). Для восстановления проточности в водохранилище было решено создать в теле оползня искусственный канал путем проведения крупномасштабных взрывных работ. По данным Минобороны России, для создания этого канала использовано  $\sim 260$  т тротила (тринитротолуола) и подорвано  $\sim 520$  комплектовкумулятивных зарядов, содержащих гексоген.

В результате оползня и следующего за ним цунами в водную среду Бурейского водохранилища поступил большой объем размельченных метаморфизованных горных пород и раздробленной древесины (Махинов и др., 2019). После взрывных работ дополнительными источниками загрязнения окружающей среды (воды, почвы, породы) выступали взрывчатые вещества тринитротолуол и гексоген. Среди продуктов их детонации встречаются токсичные 2,4-динитротолуол и 4-аминодинитротолуол (Juhasz, Naidu, 2007; Won, Borden, 2016). Несомненно, что эти факторы (оползень и взрывные работы) оказали влияние на качество воды, структуру и активность МС водохранилища, обеспечивающих его самоочищающий потенциал.

Многие микроорганизмы способны к трансформации тринитротолуола в аэробных и анаэробных условиях, включая бактерии из родов *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Rhodococcus*, *Mycobacterium*, *Clostridium*, *Desulfovibrio* и грибы *Phanerochate*, *Stropharia* (Serrano-González et al., 2018).

Несмотря на то, что микроорганизмы способны разлагать ароматические соединения, доказано, что взрывчатые вещества и продукты их разложения могут вызывать токсикологические эффекты. Например, для некоторых анаэробных деструкторов ароматических соединений эффективные концентрации, приводящие к ингибированию их роста на 50%, зарегистрированы в диапазоне  $\sim 0.2$  мМ для этилбензола и ксилола,  $\sim 0.5$  мМ для толуола и 1.5 мМ для бензола (Duldhardt et al., 2007). В природных условиях на загрязненных акваториях эти концентрации бывают выше, т.е. микроорганизмы, деградирующие ароматические соединения *in situ*, могут испытывать существенное токсическое воздействие (Tischer et al., 2013).

Тротил и гексоген характеризуются канцерогенными свойствами. Экспериментально показа-

но, что в гидробионтах накапливаются в основном продукты трансформации взрывчатых веществ (Sims, Steevens, 2008; Strehse et al., 2017). Наиболее опасны водорастворимые продукты, оказывающие токсичное воздействие на рыб и моллюсков непосредственно через водную среду (Chatterjee et al., 2017). Независимо от сезона в тканях мидий накапливается 4-амино-2,6-динитротолуол (Appel et al., 2018). Стойкие метаболиты тринитротолуола обнаружены в мышечной ткани лососей (Mariussen et al., 2018). Наиболее опасны смеси взрывчатых веществ (Panz et al., 2013). Например, в смеси тринитротолуола с гексогеном время разложения продуктов детонации может составлять от 6 до 600 сут в зависимости от размера частиц и физико-химических условий окружающей среды (Lever et al., 2005).

Приведенные примеры свидетельствуют о длительных последствиях для водных организмов после использования взрывчатых веществ. Одновременное поступление размельченных горных пород и продуктов детонации взрывчатых веществ в Бурейское водохранилище повышает степень экологического риска для гидробионтов. Чувствительными индикаторами загрязнения могут выступать микроорганизмы, принимающие участие в самоочищении водных экосистем.

При оценке влияния экологических факторов на оползневые процессы особое место занимают ответные реакции микроорганизмов, развивающихся в микронизах порового пространства горных пород в прибрежной зоне. Различные виды микроорганизмов способны формировать биопленки, участвовать в разрушении или образовании минералов, а также в трансформации и деструкции ОВ. Появились доказательства о взаимосвязи между микробными сообществами и формированием оползней (Włóńska et al., 2018).

Цель работы – определить численность планктонных гетеротрофных бактерий вокруг тела крупного оползня и в искусственном канале после проведенных взрывных работ на Бурейском водохранилище; исследовать активность микробных сообществ почвы и размельченных горных пород по отношению к разным источникам углерода; дать сравнительный анализ изменения состава летучих органических веществ до и после проведения взрывных работ и обосновать их генезис.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В районе оползня на Бурейском водохранилище левый берег высотой ~400 м, крутой, с уклоном 30°–35°. Правый склон долины – террасовидная поверхность эрозионного происхождения шириной >1 км и высотой ≤50 м над современным уровнем водохранилища. Ширина затоплен-



Рис. 1. Место локализации оползня на Бурейском водохранилище. Снимок из космоса “Sentinel-2A” (earth-chronicles.ru).

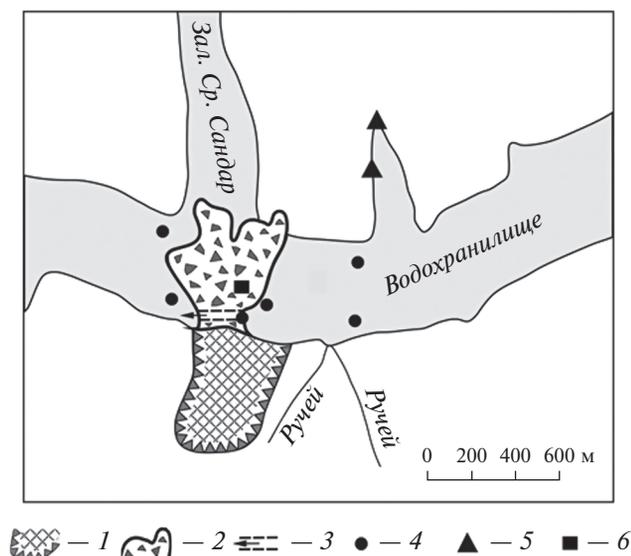
ного русла 500–550 м, глубина 60–80 м. Устьевые участки притоков образуют узкие и глубокие заливы протяженностью 1.5–3.0 км (рис. 1). Колебания уровня воды в водохранилище между максимальными отметками в начале осени и минимальными весной 20 м.

Объем сошедшего оползня достигает 24.5 млн м<sup>3</sup>, объем надводной части >4.5 млн м<sup>3</sup>, основная часть находится под водой. Глубина водохранилища на месте схода оползня – >70 м. Длина оползня 800 м, высота – 7.5–46 м (Махинов и др., 2019). Значительную роль в подготовке условий для смещения оползня сыграло заполнение водохранилища, в результате которого подземные воды проникли под основание склона, увеличив обводненность трещиноватых пород в нижней его части и снизив устойчивость горных пород (Кулаков и др., 2019).

В связи с труднодоступностью района схода оползня исследования в акватории Бурейского водохранилища проводили во время краткосрочных вылетов вертолетов МЧС России. Пробы воды отбирали вокруг оползня, затем (после проведения взрывных работ) из образованного в теле оползня канала (рис. 2).

Для оценки активности МС из разных местобитаний по отношению к легкодоступным и трудно минерализуемым ОВ использованы: пробы воды, отобранные в водохранилище выше и ниже тела оползня; наледи (январь 2019 г.), вода из искусственного канала (февраль и март, 2019 г.), пятисуточные водные вытяжки почвы и горных пород, размельченных взрывами. Вытяжки готовили из расчета 1 г субстрата на 100 мл стерильной дистиллированной воды.

Численность КГБ определяли на рыбо-пептонном агаре, разбавленном в 10 раз, и выражали в КОЕ/мл (Намсараев и др., 2006). Потенциальную активность МС по отношению к различным источникам углерода, включая лактат кальция, пептон, дрожжевой экстракт, крахмал и ГНа, определяли по результатам их культивирования



**Рис. 2.** Границы оползня и места отбора проб: 1 – стенка срыва оползня, 2 – оползневое тело, 3 – канал из верхней части водохранилища в нижнюю после взрывных работ, 4 – места отбора проб воды, 5 – то же наледей, 6 – то же почв и горных пород.

при температуре 20°C на среде М9 следующего состава, г/л дистиллированной воды:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 1.33,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 2.67,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 2,  $\text{KNO}_3$  – 2,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.001,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.1. Источники углерода использовали в следующих концентрациях: лактат кальция, пептон, дрожжевой экстракт и крахмал – 2 г/л,  $\text{GNa}$  – 0.2 г/л. Рост микроорганизмов на легкодоступных субстратах (накопление биомассы) определяли фотометрическим методом по изменению оптической плотности культуральной жидкости на КФК-3-01 при длине волны 600 нм.

Особенности микробной трансформации  $\text{GNa}$  определяли по изменению значений абсорбции культуральной жидкости на 30 сут при разных длинах волн: изменение общего содержания  $\text{OB}$  при  $\lambda = 254$  нм; присутствие ароматических групп при  $\lambda = 275$  нм (Kumar, 2006); трансформацию хромофорных групп, ответственных за окраску водной среды при  $\lambda = 436, 465$  нм (Ширшова и др., 2015), используя спектрофотометр SHIMADZU UV-3600 (Япония).

Определение содержания летучих  $\text{OB}$  в пробах воды из водохранилища и пятисуточных водных вытяжках разных субстратов (почвы, размельченных горных пород после взрывов) проводили методом газовой хроматографии с использованием колонки HP-FFAP (50 м; 0.320 мм; 0.50 мкм) при интервале температур 45–200°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным гидроэкологического мониторинга, в период заполнения Бурейского водохранилища (2003–2007 гг.) качество воды по гидрохимическим, микробиологическим и гидробиологическим показателям существенно различалось на разных створах вследствие изменения скорости течения водных масс и аккумуляции растительного детрита в нижних слоях воды перед плотиной (Гидроэкологический..., 2007). Высокая цветность поверхностных вод среди затопленных на корню деревьев была обусловлена разложением лигноцеллюлозы. Этот показатель оказался сопоставимым с цветностью водных масс, отобранных в придонных слоях, где происходила трансформация и деструкция растительных остатков.

Принимая во внимание, что существенное влияние на качество воды оказывает состав и количество  $\text{OB}$ , используемых МС в качестве источников углерода и энергии, в зимне-весенний период 2019 г. проведены исследования состава  $\text{OB}$  в воде Бурейского водохранилища до и после взрывных работ. Спектральный и хроматографический методы определения  $\text{OB}$  показали их влияние на численность КГБ. Так, выше тела оползня общее содержание  $\text{OB}_{254}$  незначительно отличалось у берегов, что нашло отражение в сопоставимой численности КГБ (табл. 1). Однако ниже тела оползня в результате инфильтрации воды происходило изменение количественного и качественного состава  $\text{OB}$ , повлиявшее на численность КГБ. Причем, у левого берега, где произошел оползень, численность КГБ была в 2.3 раза ниже, чем у правого берега, на котором в результате цунами уничтожен лес. Это могло быть связано с разным составом и количественным соотношением  $\text{OB}$  растительного происхождения, поступивших с поверхностным стоком. После проведения взрывных работ в пробах воды, отобранных из искусственного канала в феврале 2019 г., наблюдали ярко выраженное увеличение общего содержания  $\text{OB}_{254}$ , ароматических соединений  $\text{OB}_{275}$  и изменение качественного состава летучих  $\text{OB}$ . Важным фактором качества воды выступала присутствующая в канале взвесь. В пробах воды с тонкодисперсной взвесью зарегистрирована максимальная численность КГБ. Можно предположить, что увеличение КГБ происходило за счет почвенных микроорганизмов и бактерий, развивающихся в поровом пространстве горных пород, которые поступили в воду при их размельчении. Это подтверждается существенным изменением качества воды в марте 2019 г. В результате промывного режима рыхлых склонов канала произошло уменьшение общего содержания  $\text{OB}$  и численности КГБ до величин, сопоставимых с их содержанием в водохранилище выше оползня.

**Активность микробных сообществ *in vitro* на легкодоступных субстратах.** В результате экспериментальных исследований установлено, что планктонные бактерии, присутствующие в воде

**Таблица 1.** Содержание органических веществ и численность культивируемых гетеротрофных бактерий в воде Бурейского водохранилища в районе оползня

Место и дата отбора проб	ОВ <sub>254</sub>	ОВ <sub>275</sub>	Летучие ОВ	Численность КГБ, КОЕ/мл
	у.е. абсорбции			
<b>До взрывных работ 25.01.2019</b>				
Выше оползня:				
левый берег	0.324	0.282	Ацетальдегид, ацетон, метанол, бензол, толуол	111.0 ± 9.6
правый берег	0.303	0.196	Ацетальдегид, ацетон, метанол, толуол, <i>m</i> -ксилол, изопропилбензол	101.3 ± 3.5
Ниже оползня:				
левый берег	0.524	0.312	Ацетон, метанол, бензол, толуол, бутилацетат, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилолы, изопропилбензол	63.0 ± 2.2
правый берег	0.587	0.324	Гексан, ацетон, метанол, бензол, толуол, бутилацетат, <i>o</i> -, <i>m</i> -ксилолы, бутанол, изопропил-бензол	144.7 ± 10.4
<b>После взрывных работ (канал)</b>				
14.02.2019* г.	0.682	0.494	Ацетальдегид, ацетон, метанол, толуол, <i>o</i> -ксилол, изопропил-бензол	315.3 ± 3.5
	0.521	0.321	Ацетальдегид, ацетон, толуол, <i>o</i> -, <i>m</i> -ксилолы	173.0 ± 8.3
	0.753	0.545	Гексан, ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метанол, толуол, <i>o</i> -, <i>m</i> -ксилолы, изопропилбензол	484.7 ± 12.0
	0.724	0.514	Гексан, ацетальдегид, ацетон, метанол, толуол, <i>m</i> -ксилол, изопропилбензол	414.7 ± 3.7
01.03.2019 г.	0.385	0.211	Гексан, ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метанол, толуол, <i>o</i> -ксилол, изопропилбензол	133.0 ± 12.8

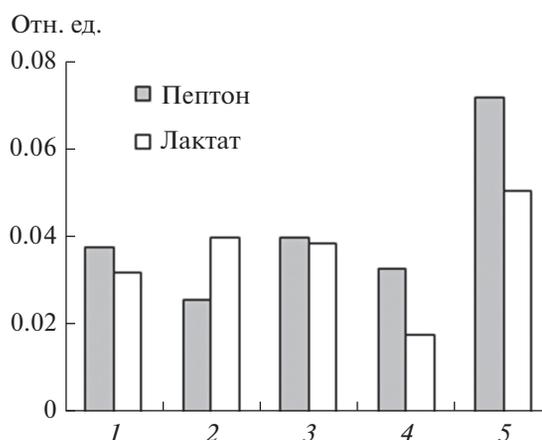
\* Пробы воды отобраны с правого пологого берега с интервалом 5 мин.

вокруг тела оползня, при росте на лактате (продукте трансформации растительных остатков) мало отличались по своей активности (рис. 3). Однако в пробах воды, отобранных из проточного канала, активность микроорганизмов изменялась во времени – от минимальных значений сразу после проведения взрывных работ до последующего увеличения более чем в 2 раза в марте 2019 г. На азотсодержащем субстрате (пептоне) максимальная активность отмечена у МС из проб воды, отобранных в канале, при высоких скоростях течения, несмотря на их низкую численность. Полученные результаты свидетельствуют о том, что между численностью и активностью МС не обнаружено прямой зависимости.

По-видимому, сразу после проведения взрывных работ в воде канала доминировали физиологические группы с низкой активностью по отношению к лактату, либо на них оказывали токсичное воздействие некоторые летучие ОВ.

По своей активности роста на легкодоступных ОВ (пептоне и лактате) МС, присутствующие в пробах воды, отобранных выше и ниже тела оползня, отличались незначительно. Менее активным было сообщество микроорганизмов из искусственного канала сразу после завершения взрывных работ (14.02.2019 г.), вероятно за счет ингибирования микробного сообщества продук-

тами детонации, присутствующими в воде. Активность утилизации пептона и лактата существенно возрастала у МС, которые присутствовали в воде, отобранной из канала в марте. Это



**Рис. 3.** Активность планктонных гетеротрофных бактерий на легкодоступных субстратах до (1–3) и после взрывных работ (4, 5). 1 – выше оползня у левого берега, 2, 3 – ниже оползня у правого и левого берегов соответственно, 4 – канал, 14.02.2019 г., 5 – канал, 01.03.2019 г.

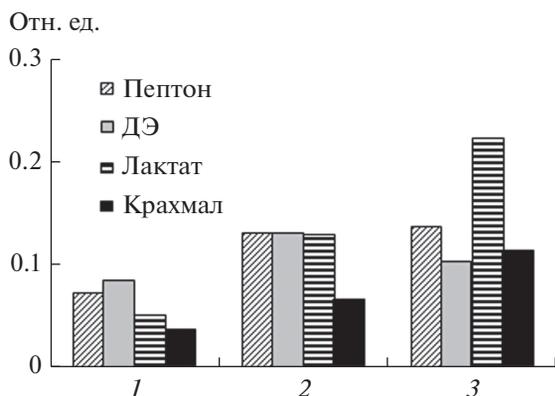


Рис. 4. Активность МС воды (1), водной вытяжки горных пород с гарью (2), водной вытяжки почвы с тела оползня (3) на различных субстратах.

может быть связано с диффузией ОВ из порового пространства тела оползня после размельчения горных пород в результате взрывных работ.

В период весеннего снеготаяния на активность МС воды в Бурейском водохранилище оказывали влияние не только органические и минеральные вещества, поступившие после оползня, свой вклад могли вносить ОВ, поступающие с поверхностным стоком с территории водосбора. Проведены экспериментальные исследования активности МС, присутствующих в воде, водных вытяжках горных пород с гарью и в вытяжках почв, отобранных на теле оползня. На рис. 4 представлена их активность на легкодоступных источниках углерода (пептоне, дрожжевом экстракте, лактате и крахмале). Бактериопланктон отличался минимальной активностью на всех использованных субстратах. Микроорганизмы, присутствующие в водной вытяжке почвы, проявляли максимальную активность по отношению к лактату и крахмалу. Сообщество, сформированное в водной вытяжке разрушенных взрывами горных пород, занимало по своей активности промежуточное положение. В большей степени это может быть связано с адаптацией почвенных микроорганизмов к продуктам трансформации растительных остатков. Активность роста экспериментальных МС на лактате существенно отличалась и могла зависеть от сочетания разных ко-субстратов. Не исключено, что низкая активность МС из проб воды обусловлена присутствием широкого набора ингибиторов роста, включая продукты разложения древесины и детонации взрывчатых веществ.

Известно, что при разложении лигноцеллюлозы, кроме лактата (Guo et al., 2010), могут присутствовать токсичные ко-субстраты. Так, возможные ингибирующие эффекты при поступлении растительных остатков в водную среду связывают с продуктами трансформации лигноцеллюлозы (фурфуролом, кумаровой, муравьиной, уксусной кислотами). Экспериментально показано, что в

зависимости от методов гидролиза лигноцеллюлозы, образующийся фурфурол является ключевым ингибитором ферментативной активности микроорганизмов, в том числе продуцирующих производные лактата (Van der Pol et al., 2014).

**Трансформация гуминовых веществ *in vitro*.** В районе оползня были зарегистрированы наледи с различной окраской. Химический состав наледей формируется под влиянием криохимических и биохимических процессов. Это позволяет судить о составе поровых вод в почвах/породах и грунтовых водах. В составе наледей обнаружены предельные и непредельные углеводороды, метан, оксиды углерода, аммиак и сероводород (Иванов, 1998). Максимальная численность КГБ (275 КОЕ/мл) зарегистрирована в наледи с бурой окраской, в прозрачной наледи их численность составляла 150 КОЕ/мл. Сделано предположение, что в наледях МС участвуют в трансформации гуминоподобных ОВ, присутствующих в почвах и поровом пространстве горных пород.

Гуминовые вещества рассматриваются как неотъемлемый компонент органического вещества природных экосистем, который выполняет множество жизненно важных функций. Они составляют до 70% органического вещества почвы, 50–80% растворенного ОВ в поверхностных водах, и 25% растворенного органического вещества в подземных водах. Состав гуминовых веществ формируется в результате взаимодействия почв с поверхностными и подземными водами и во многом зависит от климатических условий (Lipczynska-Kochany, 2018). Гуминовые вещества рассматривают как супрамолекулярные структуры или ассоциации гетерогенных макромолекул, генезис которых связан с деградацией и разложением биологического материала (в основном растительных остатков) (Piccolo, 2001). Реакционная способность гуминовых веществ в окружающей среде зависит от набора функциональных групп (Bell et al., 2014; Lee et al., 2015), размера и формы макромолекулярных структур, а также происхождения органических остатков (Rupiasih, Vidyanaagar, 2005). Гуминовые вещества играют важную роль в биохимических процессах. Сложная макромолекулярная структура гуминовых веществ отражается в их физико-химических особенностях, приводит к уникальным и разнообразным взаимодействиям с разными соединениями и элементами (Perminova et al., 2019).

Цветность раствора гуминовых веществ обусловлена присутствием хромофорных функциональных групп: азотсодержащих ( $-N=N-$ ), азометиновых ( $>C=N-$ ), карбоиминовых ( $>C=NH$ ), нитро- ( $-NO_2$ ) и нитрозогрупп ( $-NO$ ). Усиление интенсивности окрашивания водной среды происходит за счет кетонных и ауксохромных групп в составе ароматических колец (Chen et al., 2002).

Для определения активности МС при трансформации гуминсодержащего субстрата, проведены расчеты различных коэффициентов на основе

изменения соотношения спектральных характеристик культуральной жидкости после 30 сут культивирования (табл. 2). В качестве инокулята (1 : 10 мл среды М9) использовали пробы воды, отобранные вокруг оползня, из искусственного канала и пятисуточные водные вытяжки почвы и размельченных горных пород, отобранных на теле оползня рядом с каналом. Контролем служил раствор препарата без внесения инокулята.

Согласно полученным результатам, планктонные МС в воде вокруг тела оползня были менее активными по отношению к гуминсодержащему субстрату. По сравнению с контролем, количество хромофорных групп и ароматических соединений в культуральной жидкости изменялось незначительно. Однако, после проведения взрывных работ трансформация ГНа происходила более активно при участии МС воды, отобранной из канала и МС водных вытяжек природных субстратов. Так, в ходе эксперимента существенно увеличивался коэффициент, отражающий количество хромофорных групп ( $A_{254}/A_{436}$ ) и уменьшалось отношение  $A_{465}/A_{665}$  между содержанием ароматических и алифатических групп. Самыми активными по отношению к ароматической составляющей гуминсодержащего субстрата оказались МС из водной вытяжки размельченных горных пород. Это может быть связано с присутствием в поровом пространстве горных пород деструкторов ароматических соединений и их активизацией в течение 5 сут в водной вытяжке.

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют, что после взрывных работ и увеличения степени диспергирования горных пород увеличивается активность микроорганизмов, способных к деструкции ароматических соединений. Фактически при взаимодействии воды с горными породами увеличивается концентрация летучих ОВ, что подтверждается их присутствием в газовой фазе над породами и в самой водной вытяжке (ацетон, бутанол, бутилацетат, гексан, метанол, этилацетат, толуол, *m*- и *o*-ксилолы). Обнаруженные в воде вокруг оползня, в водных вытяжках горных пород и обугленной древесины метилированные производные бензола (толуол и ксилолы) представляют опасность для гидробионтов и могут вызывать пролонгированные риски в пространстве и во времени (Кондратьева и др., 2020). При воздействии микроорганизмов-деструкторов многие метилированные производные бензола могут подвергаться трансформации и деструкции, существенно изменяя качество воды (Gopinath, Dhanasekar, 2012).

**Генезис летучих органических веществ.** Обнаруженный в проведенных исследованиях спектр ОВ в пробах воды и водных вытяжках позволил высказать гипотезу, что многие из этих соединений имеют природное происхождение и тесно связаны с микробным разложением растительных остатков и циклом метана (рис. 5).

**Таблица 2.** Активность МС по отношению к гуминсодержащему субстрату до и после проведения взрывных работ на Бурейском водохранилище

Место отбора проб	$A_{254}/A_{436}$	$A_{465}/A_{665}$
<b>До взрывных работ</b>		
Контроль (без инокулята)	3.42	3.79
Выше оползня у левого берега	3.75	3.60
Ниже оползня		
у правого берега	3.70	3.42
у левого берега	3.51	3.58
<b>После взрывных работ</b>		
Контроль (без инокулята)	3.27	3.69
Проба воды из канала (март, 2019 г.)	4.66	4.18
Вытяжка породы с гарью	4.57	3.97
Вытяжка почвы с поверхности оползня	4.47	4.02

Примечание.  $A_{254}/A_{436}$  – коэффициент абсорбции, отражающий количество хромофоров в молекуле ГНа;  $A_{465}/A_{665}$  – отношение ароматических к алифатическим группам в ГНа.

Во-первых, важными предшественниками летучих ОВ, обнаруженных в пробах воды Бурейского водохранилища, могут быть продукты разложения растительных остатков в виде затопленной древесины: растворимые в воде соединения (сахара, органические кислоты, спирты), слабо-растворимые вещества (гемицеллюлоза), нерастворимые вещества (крахмал, пектин, целлюлоза, воска, жиры, смолы, углеводороды) и трудно разлагаемый лигнин. В аэробных условиях они окисляются в процессе дыхания микроорганизмов до углекислого газа и воды, в анаэробных – сбраживаются с образованием органических кислот (уксусной, янтарной, масляной, молочной, муравьиной), спиртов (этанола, бутанола, пропанола), ацетона и газов (углекислого газа, водорода). В аэробных процессах участвуют грибы родов *Trichoderma*, *Fusarium*, *Myrothecium*, *Penicillium*, миксобактерии родов *Archangium* и *Polyangium*, цитофаги родов *Cytophaga* и *Sporocytophaga*, а также бактерии родов *Vibrio*, *Achromobacter*, *Pseudomonas* и *Bacillus*, актиномиценты, из которых наиболее активны представители родов *Streptomyces*, *Micromonospora* и *Streptosporangium*. В анаэробном разложении растительных остатков активное участие принимают бактерии рода *Clostridium*.

Во-вторых, многие алканы (метан, этан, пропан, гексан) присутствуют в осадочных породах, нефтяных месторождениях, угольных пластах, болотных водах (Godwin et al., 2013; Meslé et al., 2013) и отложениях водохранилищ (Дзюбан, 2016). В результате их ферментативного окисления/гидролиза образуются разнообразные метаболиты, включая ацетон, бутанол и др. Генезис присутствующего во многих пробах метанола может быть связан с трансформацией природного метана представителями

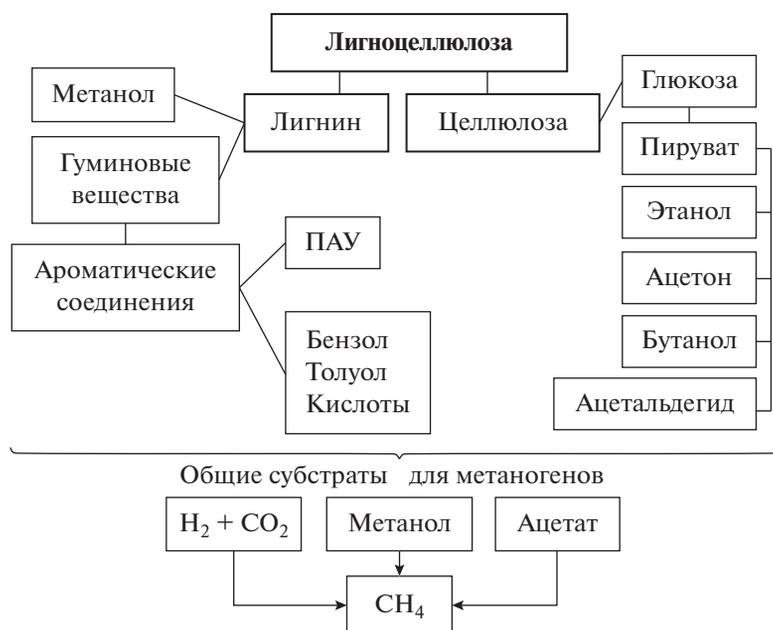


Рис. 5. Схема трансформации лигноцеллюлозы и образования метана.

семейств *Methylococcaceae* и *Methylophilaceae* (Yu et al., 2017).

В свою очередь, биогенный метан является продуктом аэробного и анаэробного метаногенеза. В качестве основных субстратов для синтеза метана микроорганизмы используют смесь  $H_2 + CO_2$ , ацетат, метанол, метиламины, метилтиолы и сложные ароматические соединения (Liu, Whitman, 2008). Метаногены филогенетически разнообразны. Они различаются по биохимии катаболических путей и осуществляют различные виды метаногенеза: гидрогенотрофный, ацетокластический, классический метилотрофный и метил-редуцирующий метаногенез (Meslé et al., 2013; Каллистова и др., 2017).

Принимая во внимание вышеизложенное, можно предположить, что присутствие газообразных компонентов ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ) в поровом пространстве горных пород могло стать предпосылкой к их взрывоподобному выбросу при резком изменении температуры и сходу оползня с левого берега Бурейского водохранилища. В дальнейшем они включались в биогеохимические процессы, которые сопровождалось образованием целого ряда летучих ОВ, обнаруженных в воде вокруг тела оползня. После проведения взрывных работ доминирующее положение занимали гексан, ацетальдегид, ацетон, метанол, толуол, ксилолы и изопропилбензол, часть из этих компонентов могли принадлежать продуктам детонации или разложения тринитротолуола и гексогена.

На данном этапе исследований трудно определить в каком случае некоторые из летучих ОВ являются продуктами трансформации растительных остатков или метаболитами, образующимися в ре-

зультате функционирования метанотрофов/метилотрофов и деструкторов взрывчатых веществ (тринитротолуола и гексогена). Все эти продукты – компоненты сложных процессов трансформации и биогенеза органических веществ.

**Выводы.** В результате микробиологических исследований на Бурейском водохранилище после гигантского оползня в период ледостава установлено существенное изменение качества воды ниже тела оползня за счет ее дренажа сквозь разрушенные породы. Наиболее яркие изменения численности и активности МС отмечены под влиянием продуктов детонации тринитротолуола и гексогена и их микробных метаболитов после проведения взрывных работ.

В искусственном канале увеличение общего содержания ОВ и ароматических соединений, сопровождалось ростом численности культивируемых гетеротрофных бактерий. Потенциальной активностью по отношению к легкодоступным органическим субстратам и гуминовым соединениям отличались МС, сформированные в водных вытяжках почвы и размельченных взрывами горных пород. Многие из идентифицированных летучих ОВ образуются в результате жизнедеятельности метаногенных и метанотрофных бактерий, включая метанол и метилированные производные бензола.

После обрушения оползня и восстановительных работ в воде водохранилища зарегистрирован широкий спектр ароматических соединений природного и антропогенного происхождения, которые способны влиять на численность бактерий-деструкторов, снижать самоочищающий потенциал и ухудшать качество воды. Остатки дре-

весины на берегах водохранилища после оползня и цунами в течение длительного времени будут подвергаться микробной трансформации и повышать цветность воды за счет ее гумификации и увеличения концентрации высокомолекулярных ОВ, в том числе токсичных полициклических ароматических углеводородов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Комитету по гражданской защите Правительства Хабаровского края и ГУ МЧС Хабаровского края, коллегам из лаборатории гидрологии и гидрогеологии Института водных и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН А.Н. Махинову, В.И. Киму и Д.В. Матвеевко за содействие в отборе проб; Г.М. Филипповой (аналитический центр Института водных и экологических проблем ДВО РАН) за определение летучих органических веществ методом газовой хроматографии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по личной инициативе авторов в рамках темы института “Природные опасности и антропогенные преобразования экосистем муссонных областей Северо-восточной Азии” (№ 0229-2019-0006).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гидроэкологический мониторинг зоны влияния Бурейского гидроузла. 2007. Хабаровск: Ин-т водн. и экол. проблем ДВО РАН.
- Дзюбан А.Н. 2016. Цикл метана в грунтах водохранилищ Волжско-Камского каскада и его роль в деградации органического вещества // Тр. Ин-та биол. внутр. вод РАН. Вып. 74. С. 21.
- Иванов А.В. 1998. Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Владивосток: Дальнаука.
- Калистова А.Ю., Меркель А.Ю., Тарновецкий И.Ю., Пименов Н.В. 2017. Образование и окисление метана прокариотами // Микробиология. Т. 86. № 6. С. 661.
- Козырева Е.А., Рыбченко А.А., Хабидов А.Ш., Федорова Е.А. 2015. Экзогенные геологические процессы в береговой зоне Красноярского водохранилища // География и природные ресурсы. № 2. С. 83.
- Кондратьева Л.М., Чухлебова Л.М. 2005. Микробиологическая оценка сезонного формирования качества воды в Бурейском водохранилище // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: Матер. Всерос. науч.-практич. конф. Хабаровск, 28 февраля–3 марта 2005 г. Хабаровск: Ин-т водн. и экол. проблем ДВО РАН. С. 78.
- Кондратьева Л.М., Литвиненко З.Н., Филиппова Г.М. 2020. Экологический риск образования летучих органических веществ после крупного оползня // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. № 3. С. 74.
- Кулаков В.В., Махинов А.Н., Ким В.И., Остроухов А.В. 2019. Катастрофический оползень и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС (бассейн Амура) //

- Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. № 3. С. 13.
- Махинов А.Н., Ким В.И., Остроухов А.В., Матвеевко Д.В. 2019. Крупный оползень в долине реки Бурей и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС // Вестн. ДВО РАН. № 2. С. 35.
- Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Хасинов В.В. 2006. Полевой практикум по водной микробиологии и гидрохимии. Методическое пособие. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та.
- Научные основы экологического мониторинга водохранилищ (Дружининские чтения). 2005. Матер. Всерос. науч.-практ. конф. Хабаровск, 28 февраля–3 марта 2005 г. Хабаровск: Ин-т водн. и экол. проблем ДВО РАН.
- Ширинова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. 2015. Применение спектрофотометрии для определения содержания гуминовых веществ в многолетнемерзлых отложениях // Криосфера Земли. Т. 19. № 4. С. 107.
- Andres N., Badoux A. 2018. The Swiss flood and landslide damage database: normalisation and trends // J. Flood Risk Management. e12510. <https://doi.org/10.1111/jfr3.12510>
- Appel D., Strehse J.S., Martin H.J., Maser E. 2018. Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its metabolites leaking from corroded munition in transplanted blue mussels (*M. edulis*) // Mar. Pollut. Bull. V. 135. P. 1072.
- Bell N.G.A., Murray L., Graham M.C., Uhrin D. 2014. NMR methodology for complex mixture ‘separation’ // Chem. Commun. V. 50. № 14. P. 1694.
- Błońska E., Lasota J., Piaszczyk W. et al. 2018. The effect of landslide on soil organic carbon stock and biochemical properties of soil // J. Soils Sediments. V. 18. P. 2727.
- Chatterjee S., Deb U., Datta S. et al. 2017. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation // Chemosphere. V. 184. P. 438.
- Chen J., Gu B., LeBoeuf E.J. et al. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions // Chemosphere. V. 48. № 1. P. 59.
- Duldhardt I., Nijenhuis I., Schauer F., Heipieper H.J. 2007. Anaerobically grown *Thaueria aromatica*, *Desulfococcus multivorans*, *Geobacter sulfurreducens* are more sensitive towards organic solvents than aerobic bacteria // Appl. Microbiol. Biotechnol. V. 77. № 3. P. 705.
- Godwin C.M., McNamara P.J., Markfort C.D. 2013. Evening methane emission pulses from a boreal wetland correspond to convective mixing in hollows // J. Geophys. Res.: Biogeosciences. V. 118. № 3. P. 994.
- Gopinath M., Dhanasekar R. 2012. Microbial degradation of toluene // Afr. J. Biotechnol. V. 11. № 96. P. 16210.
- Guo W., Jia W., Li Y., Chen S. 2010. Performances of *Lactobacillus brevis* for producing lactic acid from hydrolysate of lignocellulosics // Appl. Biochem. Biotechnol. V. 161. P. 124.
- Juhász A.L., Naidu R. 2007. Explosives: fate, dynamics, and ecological impact in terrestrial and marine environments // Rev. Environ. Contam. Toxicol. V. 191. P. 163.
- Kumar S. 2006. Organic chemistry. Spectroscopy of Organic Compounds // Guru Nanak Dev University.
- Lee B.M., Seo Y.S., Hur J. 2015. Investigation of adsorptive fractionation of humic acid on graphene oxide using

- fluorescence EEM-PARAFAC // *Water Res.* V. 73. P. 242.
- Lever J.H., Taylor S., Perovich L. et al. 2005. Dissolution of Composition B Detonation Residuals // *Environ. Sci. Technol.* V. 39(22). P. 8803.
- Lipczynska-Kochany E. 2018. Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: A review // *Sci. Total Environ.* V. 640–641. P. 1548.
- Liu Y., Whitman W.B. 2008. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic Archaea // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* V. 1125. P. 171.
- Mariussen E., Stornes S.M., Bøifot K.O. et al. 2018. Uptake and effects of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*) // *Aquat. Toxicol.* V. 194. P. 176.
- Meslé M., Dromart G., Oger P. 2013. Microbial methanogenesis in subsurface oil and coal // *Res. Microbiol.* V. 164. № 9. P. 959.
- Panz K., Miksch K., Sójka T. 2013. Synergetic Toxic Effect of an Explosive Material Mixture in Soil // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* V. 91. № 5. P. 555.
- Perminova I.V. 2019. From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology // *Pure Appl. Chem.* V. 91. № 5. P. 851.
- Piccolo A. 2001. The supramolecular structure of humic substances // *Soil Science.* V. 166. № 11. P. 810.
- Rupiasih N.N., Vidyanaagar P.B. 2005. A Review: Compositions, Structures, Properties and Applications of Humic Substances // *International J. Advanced Science and Technology.* V. 8. № I–II. P. 16.
- Qu D., Dengke L., Li X. et al. 2018. Damage evolution mechanism and constitutive model of freeze-thaw yellow sandstone in acidic environment // *Cold Reg. Sci. Technol.* V. 155. P. 174.
- Serrano-González M.Y., Chandra R., Castillo-Zacarias C. et al. 2018. Biotransformation and degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by microbial metabolism and their interaction // *Def. Technol.* V. 14. P. 151.
- Sims J.G., Steevens J.A. 2008. The role of metabolism in the toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its degradation products to the aquatic amphipod *Hyalella azteca* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* V. 70. P. 38.
- Strehse J.S., Appel D., Geist C. et al. 2017. Biomonitoring of 2,4,6-trinitrotoluene and degradation products in the marine environment with transplanted blue mussels (*M. edulis*) // *Toxicology.* V. 390. P. 117.
- Tischer K., Kleinsteuber S., Schleinitz K.M. et al. 2013. Microbial communities along biogeochemical gradients in a hydrocarbon-contaminated aquifer // *Environ. Microbiol.* V. 15. № 9. P. 2603.
- Van der Pol E.C., Bakker R.R., Baets P., Eggink G. 2014. By-products resulting from lignocellulose pretreatment and their inhibitory effect on fermentations for (bio)chemicals and fuels // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* V. 98. P. 9579.
- Won J., Borden R.C. 2016. Impact of glycerin and lignosulfonate on biodegradation of high explosives in soil // *J. Contam. Hydrol.* V. 194. P. 1.
- Yu Z., Beck D.A., Chistoserdova L. 2017. Natural Selection in Synthetic Communities Highlights the Roles of Methylococcaceae and Methylophilaceae and Suggests Differential Roles for Alternative Methanol Dehydrogenases in Methane Consumption // *Front. Microbiol.* V. 5. № 8. e2392.
- Zhang D., Liu E., Liu X., Song B. 2017. A new strength criterion for frozen soils considering the influence of temperature and coarse-grained contents // *Cold Reg. Sci. Technol.* V. 143. P. 1.

## Change in Abundance and Activity of Microbocenoses in the Area of Influence of a Large Landslide at the Bureya Reservoir

L. M. Kondratyeva<sup>1</sup>, Z. N. Litvinenko<sup>1</sup>, D. V. Andreeva<sup>1,\*</sup>, and A. S. Bashkurova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Water and Ecology Problems, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Mining, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia*

\*e-mail: freckles2008@yandex.ru

The results of field and experimental microbiological studies of water, soil and rock samples in the influence zone of large landslide are presented. Landslide occurred in December 2018 and blocked the Bureya Reservoir from coast to coast. Artificial channel was created to restore the hydrological regime with use of TNT (trinitrotoluene) and RDX (hexogen). Comparative analysis of the abundance of cultivated heterotrophic bacteria around the landslide body and in an artificial channel was carried out. Activity of microbial communities in relation to easy available (peptone, lactate, and starch) and difficult to mineralize humic compounds was also determined. With use of spectrometry and gas chromatography it was shown that an increase in the diversity of aromatic compounds in water was accompanied by an increase in the abundance of heterotrophic bacteria. A number of toxic substances were found among the dominant components in the water: including methanol and methylated benzene derivatives. Its concentrations increased after the water draining through the landslide body and after blasting. Many of the volatile organic compounds may have been products of microbial metabolism when water interacts with rocks. A hypothesis on the role of methanotrophic and methylophilic bacteria in the genesis of methanol and toluene is discussed.

**Keywords:** microbial communities, Bureya Reservoir, landslide, volatile compounds, trinitrotoluene, hexogen