

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГРУНТАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРОМЗОНЫ г. ХАБАРОВСК

© 2021 г. Л. А. Гаретова<sup>а</sup>, \*, Н. К. Фишер<sup>а</sup>, Е. Л. Имранова<sup>а</sup>, О. А. Кириенко<sup>а</sup>, А. М. Кошельков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, Хабаровск, 680000 Россия

\*e-mail: micro@ivep.as.khb.ru

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.

После доработки 27.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

При исследовании техногенно-преобразованной территории г. Хабаровск установлены высокие концентрации углеводородов (УВ): в грунтах – 400–4560 мг/кг и в донных отложениях (ДО) – 1180–17640 мг/кг. Активные процессы микробиологической трансформации органических веществ подтверждаются: составом алканов, в которых доминируют компоненты микробиального генезиса, составом летучих органических соединений (метанол, пропанол, ацетальдегид и др.), общей численностью гетеротрофных бактерий: в грунтах – 27–47 млн КОЕ/г, в ДО 180 млн КОЕ/г. Вклад углерода хл “а” в общее содержание  $C_{орг}$  в ДО (3.6–9.5% в среднем 6.2%) был в 2 раза выше, чем в грунтах.

**Ключевые слова:** промзона, грунты, донные отложения, органическое вещество, углеводороды, летучие органические соединения, генезис, маркеры, *n*-алканы

**DOI:** 10.31857/S0016752521030055

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения городских территорий углеводородами (УВ) достаточно остра для промышленных центров, как в региональном, так и в глобальном масштабах. Антропогенные УВ являются основными поллютантами в урбанизированных экосистемах всего мира (Бузмаков, Костарев, 2003; Московченко, 1998; Andreou, Rapsomanikis, 2009; Carr et al., 2014; Li, Xiong, 2009; Perrone et al., 2014; Sojину et al., 2012).

Почвы и донные отложения (ДО) являются неотъемлемыми компонентами экосистем. Обшая их функция состоит в том, что они являются универсальными фильтрами на пути миграции в реки и грунтовые воды тяжелых металлов, органических веществ (ОВ), в том числе нефтяных УВ. С другой стороны, благодаря своим биогеохимическим свойствам и мелкодисперсной структуре, они могут превращаться в “депо” токсических соединений и служить источниками загрязнения других компонентов экосистем (водная и воздушная среда, растительные и животные организмы).

Обычно при исследовании техногенных ландшафтов оценивается интенсивность накопления различных токсичных соединений в речных отложениях и почвах (Янин, 2006). Групповой состав ОВ, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. В то же время, преобразование качественной структуры ОВ служит фактором, во многом определяющим физико-химические условия среды, направленность и интенсивность проявления в

ней различных геохимических, биохимических и физических процессов (Никаноров, Страдомская, 2006; Maximovich et al., 2000). Именно на состав органической компоненты реагируют микробные сообщества, как в природных, так и в антропогенно преобразованных экосистемах. УВ являются необходимым компонентом биогеохимического цикла углерода, так как служат транзитной формой на пути от источников фотосинтеза в ДО (Немировская, 2005).

Алифатические углеводороды (*n*-алканы) признаны прямыми органо-геохимическими маркерами преобразования ОВ из различных источников растительного, животного и бактериального происхождения (Bouloibassi, Saliot, 1993). Исследование молекулярного состава *n*-алканов признано важнейшим инструментом в исследованиях закономерностей распределения, состава, генезиса, трансформации и круговорота ОВ в региональных и глобальных масштабах.

Цель работы – изучение органического вещества (природного и антропогенного), в грунтах и донных отложениях техногенно-преобразованного ландшафта.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ

Район исследования находится в Кировском административном районе г. Хабаровск (Кировский промузел) и включает водоохранную зону

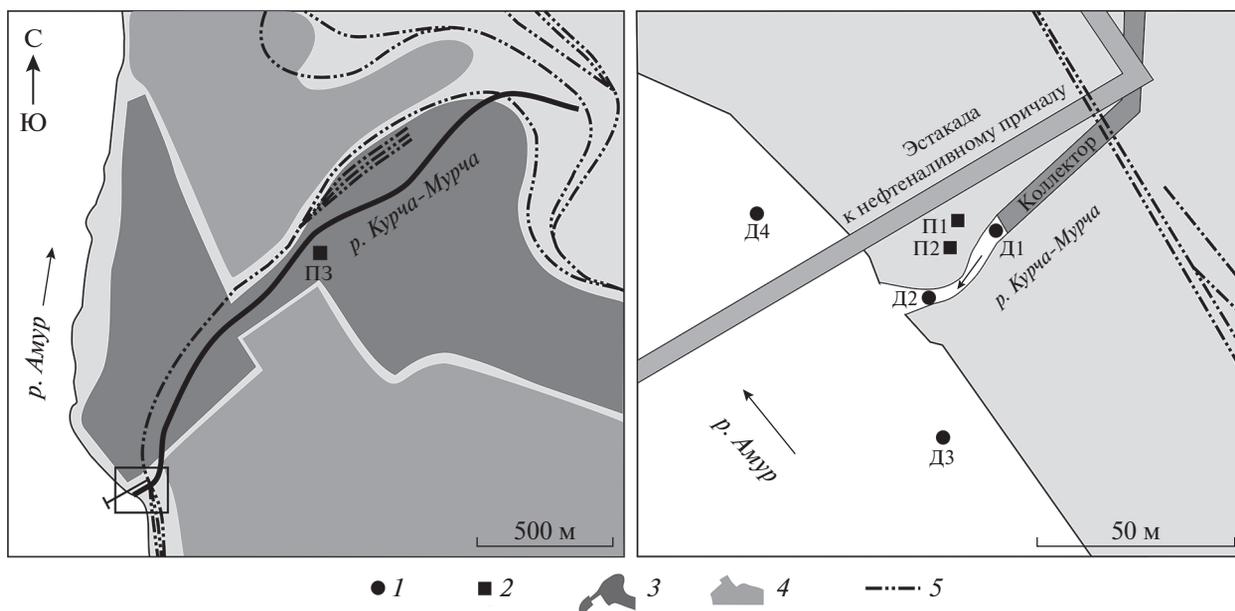


Рис. 1. Карта-схема района исследования: 1 – точки отбора проб донных отложений, 2 – точки отбора проб грунтов, 3 – промышленная зона, 4 – жилой массив, 5 – железнодорожные пути.

р. Амур и водосбор р. Курча-Мурча (рис. 1). На изучаемой территории расположено более 10 производственных объектов, крупнейшими из которых являются АО ННК “Хабаровский НПЗ” и СП “Хабаровская ТЭЦ-2”.

Малая река Курча-Мурча берёт начало в оврагах жилого массива в северо-восточной части Кировского района города и впадает в р. Амур в районе ТЭЦ-2 и нефтеналивного причала. Длина водотока – 2.5 км, площадь водосбора – 2.7 км<sup>2</sup>. Режим водотока нарушен, большая часть его русла с середины 60-х гг. XX в. зарегулирована в коллектор, который в настоящее время является приемником ливневых вод. Водосборная площадь, ограниченная с востока и севера транссибирской железнодорожной магистралью, расположена на территории промышленной застройки с густой сетью автомобильных и железных дорог. Основную часть водосбора составляет территория предприятий АО ННК “Хабаровский НПЗ” и ПАО ННК “Хабаровскнефтепродукт”.

С конца 60-х гг. территория исследования, включая прибрежный участок с акваторией р. Амур, использовалась для размещения золошлакоотстойников ТЭЦ-2. В 2017 г. отсыпка природным камнем, проведенная АО ННК “Хабаровскнефтепродукт”, привела к значительным изменениям поверхности участка и русла р. Курча-Мурча.

В геоморфологическом отношении основная часть исследованного участка промзоны представляет собой бечевник р. Амур – составную часть речного русла. Бечевник – узкая полоса берега, расположенная между поймой и урезом реки, не покрытая растительностью, находящаяся под непосредственным воздействием реки, опре-

деляемая максимальным (в паводок) и минимальным (в межень) уровнями воды в реке (Сиротский и др., 2013). На р. Амур бечевник достигает в ширину нескольких десятков метров. Ширина его постоянно изменяется в зависимости от уровня воды в реке. Максимальных значений она достигает во время межени. Во время высоких паводков поверхность бечевника полностью затопливается.

На рассматриваемом участке почвы как естественные природные образования отсутствуют. Здесь распространены техноземы – грунты, насыпанные специально на бечевнике и перекрывающие естественные речные отложения. Так как отсыпка велась в течение многих десятилетий, литологический состав техногенных грунтов и донных отложений устья р. Курча-Мурча не выдержан как по простираению, так и по мощности. Золошлаки с вкраплениями угля зафиксированы как в верхних, так и в нижних горизонтах насыпных грунтов и ДО. Из-за частых и продолжительных затоплений участка во время высоких уровней воды в р. Амур растительный покров отсутствует. Донные отложения, отобранные в русле р. Амур, представлены преимущественно песчаными отложениями с глинистым наполнителем.

Образцы, отобранные на правобережной стороне устья р. Курча-Мурча (П1, П2), представляют собой щебнисто-дресвянистый грунт с примесью незначительной части мелкозема, сырой, уплотненный, грязно-бурого цвета. Образец П1 отличается от П2 выраженным запахом нефтепродуктов, рН 7.8. Образец П3 отобран из почвенного горизонта 0–20 см на расстоянии 1 км от уреза р. Амур, имеет ржаво-бурый цвет, с обилием сильно

**Таблица 1.** Содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ), УВ и пигментов в грунтах и ДО промзоны г. Хабаровска

| Показатели                | Грунты (П) |       |       | Донные отложения (Д) |       |       |       |
|---------------------------|------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|
|                           | П1         | П2    | П3    | Д1                   | Д2    | Д3    | Д4    |
| $C_{орг}$ , %             | 0.95       | 0.5   | —     | 3.2                  | 1.2   | 0.5   | 0.8   |
| УВ, мг/кг                 | 4560       | 2120  | 400   | 17640                | 7590  | 1180  | 3560  |
| $C_{УВ}^*/C_{орг}$ , %    | 41.6       | 36.7  | —     | 47.7                 | 54.8  | 20.5  | 38.6  |
| Сумма пигментов, мг/кг    | 26.37      | 21.65 | 17.34 | 97.97                | 59.26 | 25.77 | 28.10 |
| Хл "а", мг/кг             | 3.01       | 1.37  | 1.38  | 30.81                | 4.41  | 4.35  | 2.78  |
| К/хл "а"                  | 6.8        | 9.86  | 8.8   | 1.64                 | 10.23 | 3.4   | 6.35  |
| $C_{Хл\ "a"}/C_{орг}$ , % | 3.2        | 2.9   | —     | 9.5                  | 3.6   | 8.2   | 3.6   |
| НОБ/ОЧБ, %                | 12.6       | 17.6  | 34.8  | 25.7                 | 164.8 | 66.0  | 41.7  |

\* Для пересчета концентраций УВ на содержание углерода ( $C_{УВ}$ ) использовали коэффициент 0.867 (Знаменщиков, 2012).

выветрелой дресвы и глинистых сланцев, мелкозем тяжело-суглинистый, крупно-комковато-ореховой структуры, плотный, рН 6.0–6.5.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы ДО и грунтов отбирали в период речной межени с 25 мая по 13 июня 2018 г. (рис. 1). ДО отбирали пробоотборником "Burkle", грунты — методом "конверта".

Содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) в грунтах и ДО определяли методом кулонометрического титрования в токе кислорода (Милановский и др., 2011) на экспресс анализаторе углерода АН-7525 (Гомель, Беларусь).

Массовую долю УВ определяли по методике (ПНД Ф 16.1:2.2.22–98). Фракцию УВ выделяли экстракцией четыреххлористым углеродом, очищали от сопутствующих полярных соединений на колонке с оксидом алюминия 2-й степени активности по Брокману. Измерения проводили на концентратометре КН-2М (Сибэкоприбор, Россия).

Хроматографические анализы осуществляли в ЦКП "Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов" при ИВЭП ДВО РАН. Элюаты четыреххлористого углерода, оставшиеся от количественного анализа УВ, использовали для хроматографического анализа содержания и состава *n*-алканов, который осуществляли методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл 5000.1 (Хроматэк, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до 320°C со скоростью 7°/мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5).

Летучие органические соединения (ЛОС) в ДО определяли методом парового анализа в сочетании с газовой хроматографией на хроматографе Кристалл-5000.1, детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка HP FAP 50 м × 0.32 мм × 0.32 мкм в режиме от 50 до 200° (ПНДФ 14.1:2:4.201-03; ПНДФ 14.1:2:4.57-96).

Фотосинтетические пигменты определяли по ГОСТу 17.1.4.02-90 в вариации применительно к

определению растительных пигментов в ДО (Сигарева, 2012), концентрацию определяли на спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240. Рассматривая пигменты как источник ОВ, в том числе УВ, для оценки концентрации  $C_{орг}$  пигментированных клеток использовали соотношение (мг С/г)  $\approx \approx 100 \times \text{хл "a"}$ , где хл "а" — концентрация хлорофилла в осадках (мг/г) (Марьяш и др., 2015).

Общую численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) и нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в грунтах и ДО определяли общепринятыми в микробиологии методами и выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ) в 1 г субстрата.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Органический углерод и углеводороды

Общее содержание  $C_{орг}$  в грунтах не превышало 0.95%, содержание УВ варьировало от 400 до 4560 мг/кг при минимальном содержании на участке П3 (табл. 1).

Следует отметить, что проблема ПДК по содержанию нефтяных УВ (НУ) как для почв, так и для ДО практически не решена. Поэтому предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории (Рогозина, 2010). При этом в частности, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НУ в почве составляет 40 мг/кг, а для нефтедобывающих районов — 100 мг/кг. При допущении, что на урбанизированных территориях нефтяные УВ являются приоритетными видами загрязнения, за фоновые значения мы приняли содержания НУ 100 мг/кг. По данной градации превышение фонового значения в образцах П1 составляет в 45 раз, в П2 — в 21 раз, а в П3 в 4 раза.

Содержание  $C_{орг}$  в ДО значительно варьировало от минимального значения 0.5 в осадках фонового створа р. Амур до максимального 3.2% в осадках р. Курча-Мурча у коллектора (Д1) (табл. 1). Максимальное содержание УВ в осадках было почти на порядок выше, чем в грунтах исследо-

ванной территории. Источниками ОВ могут служить сточные воды, а также продукция микророслей. Доля УВ в составе ОВ образца П1 составляла 41.6, а в образце П2 – 36.7%. Такой вклад УВ в состав ОВ характерен для грунтов в условиях хронического нефтяного загрязнения.

Согласно классификации В.И. Уваровой (Уварова, 2000) по содержанию НУ (мг/кг сухого грунта) ДО могут быть разделены на: чистые – 0–5.5, слабо загрязненные – 5.5–25.5, умеренно загрязненные – 25.6–55.5, загрязненные – 55.6–205.5, грязные – 205.6–500, очень грязные – >500. По данной градации все ДО, включая осадки створа р. Амур выше устья р. Курча-Мурча, относятся к категории “очень грязные”.

Другим критерием допустимой углеводородной нагрузки является доля концентрации углерода, входящего в состав углеводородов ( $C_{УВ}$ ) от  $C_{орг}$  в ДО, обозначенного как “параметр перегрузки очищающей способности” ( $P$ ). Условной границей допустимой перегрузки принята величина  $C_{УВ}/C_{орг} = 0.26\%$ , а высокой перегрузки – величина  $P > 0.5\%$  (Кремлева, 2015). В исследованных осадках соотношение  $C_{УВ}/C_{орг}$  изменялось от 20.5 до 54.8%, что не укладывается в границы данной классификации, превышая уровень высокой перегрузки на среднем по порядку.

Техногенные УВ поступают в почву и ДО при загрязнении нефтепродуктами, сточными водами, при атмосферном переносе. Кроме этого в данных объектах могут присутствовать УВ, образовавшиеся в ходе биогеохимических превращений. Так источниками УВ могут быть высокомолекулярные предшественники, встречающиеся в живых организмах: каротиноиды, жирные кислоты, воски высших растений, а также бактериальная биомасса и продукты микробиологической деструкции.

#### Содержание и молекулярный состав *n*-алканов

Суммарное содержание *n*-алканов в углеводородной фракции грунтов варьировало от 0.9 до 2.9 мг/кг, при максимальном содержании в образце П1 с максимальным содержанием УВ (табл. 2).

Сравнительная оценка распределения *n*-алканов в молекулярных спектрах грунтов с различным содержанием УВ выявила их отличия по диапазону идентифицированных гомологов и количественному содержанию маркеров в их составе (табл. 2). Значение индекса нечетности  $СР1 < 1$  в высокомолекулярной области указывает на наличие трансформированных нефтяных УВ. В грунте П1 с самым высоким содержанием *n*-алканов содержание низкомолекулярных и высокомолекулярных гомологов практически одинаково –  $\Sigma C_{14-22}/\Sigma C_{23-36} = 1.0$ . Данный показатель в сочетании с доминирующей ролью четных *n*-алканов  $СР1_{14-36} = 0.7$ ,  $СР1_{25-36} = 0.5$  характеризует загрязненность почвенного профиля (Габов и др., 2010).

Это подтверждается низким содержанием *n*-алканов, генетически связанных с высшей растительностью  $\Sigma C_{27, 29, 31} = 9.6\%$  от общей суммы *n*-алканов на фоне достаточно высокой доли микробно-деструктивной составляющей в составе УВ –  $\Sigma C_{19-25} = 26.2\%$  от общей суммы *n*-алканов. Обычно доля *n*-алканов, синтезируемых бактериями, не превышает 20% от их суммы (Bouloubassi, Saliot, 1993). Только в этом образце грунта было выявлено наличие легких *n*-алканов  $\Sigma C_{14}-C_{17}$ , но их количество было невелико и составляло 11.1% от суммы *n*-алканов. В отличие от других грунтов в образце П1 на фоне высокого уровня УВ заметно влияние биогенных компонентов – содержание *n*-алканов, маркирующих ОВ микророслевого генезиса  $\Sigma C_{15, 17, 19} = 15.6\%$ .

Трансформация УВ в сильно загрязненных грунтах П1 и П2 протекает в окислительных условиях, на что указывает присутствие в достаточно высоком количестве пристана – 9.5 и 8.0% от *n*-суммы соответственно, при отсутствии фитана (Соболева, Гусева, 2010). Известно, что нефтяные УВ способствуют интенсификации биохимических процессов (Качинский, Геннадиев, 2013; Немировская, 2004). В результате образуются автохтонные органические соединения вторичного происхождения, формирующие биогенный фон УВ.

Ряды идентифицированных *n*-алканов в грунтах П2 и П3 начинаются с  $C_{18}$  и  $C_{19}$ . Практическое отсутствие легких *n*-алканов обусловлено тем, что они первыми подвергаются микробиологической и физико-химической трансформации (Nagayama et al., 2004). По мере снижения общего содержания УВ в грунтах П2 и П3 по сравнению с П1, роль *n*-алканов, синтезируемых высшей растительностью, становится более заметной – увеличивается содержание высокомолекулярных гомологов  $\Sigma C_{14-22}/\Sigma C_{23-36} = 0.4$ , маркеры высшей растительности  $\Sigma C_{27, 29, 31}$  составляют до 16.6% от суммы *n*-алканов. Одновременно существенно снижается роль *n*-алканов, продуцируемых микророслями  $\Sigma C_{15, 17, 19} = 6-8\%$  от суммы *n*-алканов.

На участке П3 состав *n*-алканов демонстрирует достаточно высокий вклад микробно-деструктивной составляющей в составе трансформированных УВ –  $\Sigma C_{19-25} = 26.9\%$  от общей суммы *n*-алканов. Вероятно, процессы трансформации УВ в данном грунте завершаются на уровне остаточных концентраций общих УВ (400 мг/кг) и *n*-алканов (0.9 мг/кг).

В ДО *n*-алканы составляют от 1.11 до 4.21 мг/кг, их содержание варьирует в соответствии с общим содержанием УВ (табл. 2). В составе *n*-алканов образца Д1 доминируют низкомолекулярные гомологи, составляющие около 64% от суммы *n*-алканов (табл. 2). Имеются черты ОВ биогенного генезиса: отношение нечетных гомологов к четным по всей области  $> 1$ , в достаточно большом количестве присутствуют маркеры водорослевого генезиса –  $\Sigma C_{15, 17, 19} = 31.3\%$  от суммы *n*-алканов,

**Таблица 2.** Распределение и состав молекулярных маркеров в грунтах и донных отложениях промзоны г. Хабаровска

| Компоненты   | Почвогрунты        |                    |                    | Донные отложения   |                    |                    |                    |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|  | П1                 | П2                 | П3                 | Д1                 | Д2                 | Д3                 | Д4                 |
| <i>n</i> -алканы, мг/кг                                    | 2.94               | 1.17               | 0.90               | 4.21               | 3.54               | 1.11               | 1.96               |
| Длина углеродной цепи идентифицированных <i>n</i> -алканов | C <sub>14–36</sub> | C <sub>18–35</sub> | C <sub>19–35</sub> | C <sub>14–35</sub> | C <sub>14–37</sub> | C <sub>20–34</sub> | C <sub>15–36</sub> |
| Групповой состав алканов, % от общей площади пиков         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| ΣC <sub>14–22</sub> , %                                    | 45.5               | 25.9               | 26.9               | 63.7               | 39.2               | 20.7               | 38.9               |
| ΣC <sub>23–37</sub> , %                                    | 45.1               | 66.1               | 73.1               | 16.3               | 49.1               | 79.1               | 61.1               |
| ΣC <sub>14–22</sub> /ΣC <sub>23–37</sub>                   | 1.0                | 0.4                | 0.4                | 3.9                | 0.8                | 0.3                | 0.6                |
| СРI <sub>14–36</sub>                                       | 0.7                | 0.7                | 0.5                | 1.2                | 0.6                | 0.3                | 0.6                |
| СРI <sub>25–36</sub>                                       | 0.5                | 0.8                | 0.5                | 0.7                | 0.7                | 0.3                | 0.4                |
| ΣC <sub>14–17</sub> , %                                    | 11.1               | 0                  | 0                  | 44.1               | 14.8               | 0                  | 21.2               |
| *Пр/Фт   | 9.5/0              | 8.0/0              | 0/0                | 8.5/11.2           | 11.7/0             | 0/0                | 7.1/0              |
| ΣC <sub>15, 17, 19</sub> , %                               | 15.6               | 6.0                | 8.0                | 31.3               | 15.5               | 0                  | 15.0               |
| ΣC <sub>27, 29, 31</sub> , %                               | 9.6                | 16.1               | 16.6               | 2.7                | 10.4               | 20.1               | 10.2               |
| ΣC <sub>19–25</sub> , %                                    | 26.2               | 18.7               | 26.9               | 16.8               | 16.6               | 20.7               | 10.9               |

Примечание. \*Пр – пристан; Фт – фитан.

что вероятно обусловлено постоянной стимуляцией развития фитобентосного сообщества сточными водами, богатыми биогенными элементами. Вместе с тем доля *n*-алканов терригенного (растительного) (ΣC<sub>27, 29, 31</sub>) и бактериального (ΣC<sub>19–25</sub>) генезиса в составе ОВ невелика и составляет 2.7 и 16.8% соответственно. Среди *изо*-алканов доминирует фитан, что указывает на преобладание восстановительных условий в ДО данного отрезка р. Курча-Мурча. Низкая величина отношения Пр/*n*-C<sub>17</sub> и высокая отношения Фт/*n*-C<sub>18</sub> характеризует последствия бактериального воздействия на ОВ (Peters et al., 2005).

В остальных образцах ДО в составе *n*-алканов доминируют высокомолекулярные, а также четные гомологи. Наиболее значимая доля *n*-алканов (20%), маркирующих ОВ терригенного генезиса, была выявлена в ДО верхнего створа р. Амур (Д3). Здесь же отмечена самая высокая доля микробно-деструктивной составляющей ΣC<sub>19–25</sub> = 20.7% от общей суммы *n*-алканов по сравнению с другими образцами, *изо*-алканы, а также маркеры ОВ водородного генезиса выявлены не были. Обращает на себя внимание высокое (20.7% от суммы *n*-алканов) содержание гомолога C<sub>20</sub> (эйкозан). Ярко выраженные максимумы *n*-алканов C<sub>18</sub> и C<sub>20</sub> характерны для нефтяного загрязнения (Геннадиев и др., 2017). *n*-алканы, маркирующие продукцию высшей растительности ΣC<sub>27, 29, 31</sub>, составляют 20.1% и находятся в практически равном количестве с *n*-алканами – маркерами ОВ бактериального генезиса ΣC<sub>19–25</sub> = 20.7%. Т.е. осадки р. Амур выше устья р. Курча-Мурча имеют смешанное – терригенно-бактериальное происхождение с участием нефтяных УВ.

#### Содержание летучих органических соединений

Важное место среди веществ нефтяного происхождения, загрязняющих ДО, занимают летучие органические соединения (ЛОС). Кроме нефтяного генезиса эти соединения могут образовываться при микробиологической трансформации углеводородных, углеводов и белковых соединений. В их число входят также кислородсодержащие органические соединения (спирты, альдегиды, эфиры). Класс опасности для большинства данных соединений не установлен, но они обладают большей токсичностью, чем нефть и исходные ОВ. Особенно это касается продуктов трансформации ароматических соединений, обладающих канцерогенными свойствами.

Результаты анализа ЛОС в нативных ДО показывают (табл. 3), что попадающие в водоток и накапливающиеся в ДО органические отходы подвергаются микробиологической деградации с выделением таких соединений как метанол, ацетальдегид, метилацетат, изобутанол, ацетон, пропанола и др. Большинство этих веществ обладает характерным резким запахом и высокой токсичностью. Согласно гигиеническим нормативам (ГН 2.1.7 2041-06) эти вещества принадлежат к 1–4 классам опасности.

Самое высокое содержание ацетальдегида (40.9 мг/кг), ацетона (1.36 мг/кг), метанола (145.1 мг/кг), а также гексана (5.33 мг/кг) выявлено в осадках устья р. Курча-Мурча.

#### Содержание фитопигментов и бактерий

Суммарное содержание фитопигментов в исследованных грунтах составляло 17.34–26.37 мг/кг, что находится на уровне их содержания в песчаных

Таблица 3. Содержание летучих органических соединений в донных отложениях

| Компонент, мг/кг | Точки отбора проб |       |      |      | Класс опасности |
|------------------|-------------------|-------|------|------|-----------------|
|                  | Д1                | Д2    | Д3   | Д4   |                 |
| Ацетальдегид     | 1.14              | 40.90 | 1.63 | 0.37 | 3               |
| Ацетон           | 0.96              | 1.36  | 0.55 | 0.08 | 4               |
| Бензол           | 0.14              | 0.73  | 0.01 | 0.05 | 1               |
| Бутанол          | 0.35              | 0.10  | —    | 0.03 | 3               |
| Бутилацетат      | 0.04              | 0.01  | —    | —    | 3               |
| Гексан           | 1.08              | 5.33  | 0.01 | 0.02 | 3               |
| Изобутанол       | 0.54              | 3.83  | 0.15 | 0.21 | 3               |
| Изопропилбензол  | 0.03              | 0.12  | —    | 0.01 | 3               |
| М-ксилол         | 2.91              | 3.10  | 0.08 | 0.07 | 3               |
| О-ксилол         | 0.11              | 0.16  | —    | 0.01 | 3               |
| П-ксилол         | 0.29              | 0.05  | 0.01 | 0.02 | 3               |
| Метилацетат      | 1.95              | 16.48 | 0.01 | 0.13 | 4               |
| Метанол          | 22.43             | 145.1 | 3.38 | 2.48 | 2               |
| Пропанол-1       | 14.38             | 4.19  | —    | —    | 2               |
| Пропанол-2       | 0.25              | 1.33  | —    | —    | 2               |
| Толуол           | 0.20              | 0.06  | 0.01 | 0.01 | 4               |
| Этилацетат       | 0.01              | 0.01  | 0.10 | —    | 3               |
| Этилбензол       | 0.12              | 0.03  | —    | 0.01 | 1               |

Примечания. “—” — не обнаружено.

грунтах прибрежных территорий (Марьяш и др., 2015). Доля хл “a” в суммарном содержании  $C_{орг}$  в грунтах составляет 2.9 и 3.2% (табл. 1). Однако в них сообщество микроводорослей находится в неактивном состоянии, на это указывают высокие величины (6.8–9.86) соотношения каротиноидов (К) и хл “a”. Величина  $K/хл\ a < 2$  является условной границей, характеризующей активно функционирующие сообщества микроводорослей (Бульон, 1983), поскольку в отмерших растительных клетках в первую очередь разрушается хл “a” в пользу более устойчивых к окислению каротиноидов.

Содержание фитопигментов в исследованных ДО варьирует от 25.8 в осадках верхнего створа р. Амур (Д3) до 99 мг/кг в осадках самого загрязненного участка р. Курча-Мурча (Д1). Среднее содержание фитопигментов в ДО было в 2.4 раза выше, чем в грунтах исследованной территории. Вклад хл “a” в общее содержание  $C_{орг}$  составляет от 3.6 до 9.5% от  $C_{орг}$  (в среднем 6.2%), что в 2 раза выше, чем эта величина для грунтов (табл. 1). Самое высокое содержание хл “a” отмечено в осадках самого верхнего участка р. Курча-Мурча (Д1), здесь же была минимальная среди всех образцов величина отношения  $K/хл\ a = 1.64$ , что, вероятно, обусловлено тем, что водные массы, выходящие из коллектора, обогащены ОВ и биогенными элементами, способствующими развитию сообществ микроводорослей. В остальных пунктах отбора данное отношение было значительно больше двух (3.4–10.2), что в равной степени характеризует угнетенное состояние микроводорослей и/или накопление в осадках их мортмассы и устойчивых к микробиологической трансформации высокомолекулярных пигментов, в частности каротиноидов.

Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) в грунтах составляет  $27-47 \times 10^6$  КОЕ/г, при максимальном содержании в образце П1 (рис. 2а). В почве участка П3, их численность ниже, чем в более загрязненных грунтах П1 и П2. Содержание нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в сообществе ОЧБ характеризует их способность к утилизации УВ (Патин, 2001).

Исследованные ДО подвержены хроническому загрязнению. Здесь адаптированные к НУ микробные сообщества продолжают функционировать в условиях высоких (до 17640 мг/кг) концентраций поллютантов. На степень адаптации микробных сообществ ДО указывает чрезвычайно высокая (от 41.7 до 100% и более) доля НОБ от ОЧБ (табл. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Почвы и донные отложения исследованной территории испытывают хронический антропогенный пресс, отражающийся на составе и распределении в них органических веществ.

Общим в распределении *n*-алканов в исследованных грунтах и ДО является доминирование четных гомологов (табл. 2), что указывает на присутствие трансформированных УВ. В обоих случаях прослеживается влияние бактериальной продукции — содержание *n*-алканов, маркирующих бактериальный генезис УВ —  $\sum C_{19-25}$ , составляет в грунтах от 19 до 27%, а в ДО — от 17 до 21% от суммы *n*-алканов. Микробиологической трансформации УВ способствует окислительная обстановка в почвогрунтах и ДО, на что указывает преобладание пристана над фитаном в большинстве случаев. Обращает на себя внимание относи-

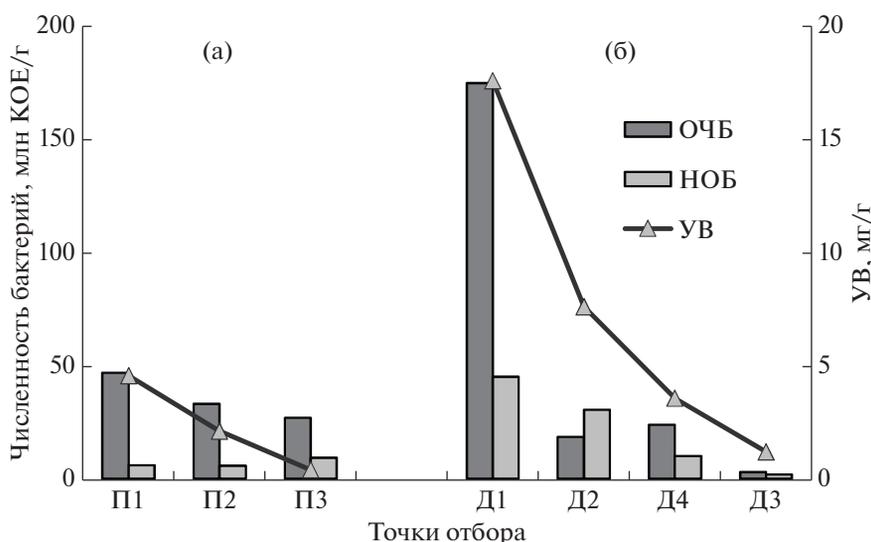


Рис. 2. Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ), нефтеокисляющих бактерий (НОБ), содержание углеводов (УВ) в грунтах (а) и в донных отложениях (б) территории промзоны г. Хабаровска.

тельно низкое (от 9.6 до 16.6% от суммы *n*-алканов) содержание маркеров, генетически связанных с наземной растительностью —  $\Sigma C_{27, 19, 31}$ . Такая картина, вероятно, характерна для антропогенно преобразованных ландшафтов, где естественные почвы и ДО замещены насыпными грунтами различного состава, в нашем случае золошлаками, каменистыми и песчаными грунтами. Вместе с тем наличие маркеров водородослевого и бактериального генезиса свидетельствует о начальных стадиях почвообразовательного процесса на техногенных грунтах.

Подавляющее доминирование четных гомологов в составе *n*-алканов грунтов и ДО может в равной степени отражать присутствие продуктов горения растительности и нефтепродуктов. Известно, что при горении происходит разрушение высокомолекулярных *n*-алканов с преобладанием нечетного количества атомов углерода и образование низкомолекулярных *n*-алканов с преобладанием четного количества атомов углерода в цепи (Eckmeier, Wiesenberg, 2009; Kuhn et al., 2010). Источниками трансформированных антропогенных *n*-алканов в грунтах и ДО территории промзоны кроме этого могут быть золошлаки, включения угля, выбросы НПЗ, ТЭЦ и транспорта.

Повышенное содержание *изо*-алканов, характеризующее антропогенный генезис УВ, было выявлено как в сильно загрязненных НУ грунтах, так и в ДО с высоким уровнем УВ нагрузки (П1, П2 и Д1, Д2).

Отличием состава *n*-алканов ДО р. Курча-Мурча от грунтов территории ее водосбора является достаточно высокое (до 44% от суммы *n*-алканов) содержание легких гомологов  $\Sigma C_{14-17}$  (табл. 2), что свидетельствует о преобладании их поступления над самоочищением ДО. Если в

верхнем слое грунтов легкие УВ подвергаются микробиологической деструкции, фотоокислению и миграции, то в ДО они постоянно поступают с поверхностным стоком с территории промзоны. Другим отличием состава *n*-алканов ДО от грунтов является более выраженное участие в формировании ОВ *n*-алканов водородослевого генезиса —  $\Sigma C_{15, 17, 19} = 15-31.3\%$  от суммы *n*-алканов.

В исследованных почвогрунтах и ДО были обнаружены летучие органические соединения различных классов: одноатомные спирты алифатического строения — метанол, бутанол, изопропанол; эфиры уксусной кислоты — метилацетат, бутилацетат; альдегиды — ацетальдегид; кетоны — ацетон. Данные соединения образуются в анаэробных условиях при брожении веществ углеводной природы. Обращает на себя внимание высокое от 22.43 до 145.1 мг/кг содержание метанола в ДО р. Курча-Мурча. Его присутствие в ДО обусловлено образованием метана, который окисляется бактериями сем. *Methylomonadaceae* до углекислого газа и воды. Метанол является промежуточным продуктом окисления метана и накапливается в ДО в анаэробных условиях (Гальченко, 2001). Максимальное содержание пропанола (14.4 мг/кг), продукта пропионовокислого брожения, выявлено в осадках р. Курча-Мурча на выходе водных масс из коллектора. Высокие концентрации гексана (1.08–5.3 мг/кг) и *m*-ксилола (2.9–3.1 мг/кг) отмечались в ДО р. Курча-Мурча. Сопутствующий нефтяному загрязнению бензол, являющийся индикатором “свежего” загрязнения нефтепродуктами, в достаточно высоких для него количествах (0.73 мг/г) выявлен в осадках устья р. Курча-Мурча.

Увеличение содержания ЛОС в осадках устья р. Курча-Мурча (Д2) по сравнению с вышележащим

участком реки (Д1) может быть связано с дополнительным сносом ЛОС с вышележащего участка.

Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧБ) в грунтах составляет  $27-47 \times 10^6$  КОЕ/г, при максимальном содержании в образце П1 (рис. 2а). В почве участка П3 их численность ниже, чем в более загрязненных грунтах П1 и П2. Содержание нефтеокисляющих бактерий (НОБ) в сообществе ОЧБ характеризует их способность к утилизации УВ (Патин, 2001). Загрязнение грунтов УВ стимулирует развитие в микробном сообществе НОБ. Известно, что интенсивность микробиологического разложения УВ в почвах неоднозначно связана с концентрацией органических поллютантов (Звягинцев и др., 1989). При низких (до 200 мг/кг) концентрациях УВ деятельность микроорганизмов ослаблена из-за недостаточного количества питательного субстрата. При очень высоком содержании УВ (от 2000 мг/кг) происходит подавление развития микроорганизмов из-за токсического воздействия УВ на микробиоценоз и ухудшения водно-воздушного режима почвы.

Микроорганизмы являются основными деструкторами УВ, но многие из них могут синтезировать УВ. Среди бактерий обнаружена способность к синтезу *n*-алканов с количеством углеродных атомов до 35, а из изопреноидов – фитана, пристана и сквалена (Николаев и др., 2001; Ladygina et al., 2006).

В ДО максимальные показатели ОЧБ и НОБ соответствовали участку р. Курча-Мурча с самым высоким содержанием УВ (Д1) (рис. 2а). Также как и в почвогрунтах снижение содержания УВ сопровождалось снижением ОЧБ и входящих в гетеротрофное сообщество НОБ (рис. 2б). В р. Амур ниже устья р. Курча-Мурча увеличение содержания УВ в ДО в 1.5 раза сопровождалось увеличением НОБ в 5 раз, а ОЧБ – в 8 по сравнению с вышележащим створом.

Известно, что бактериальные сообщества четко выявляют “концентрационную границу” нефтяного загрязнения ДО, ниже которой микробиальные ценозы контактной зоны вода-грунт еще справляются с поступающими в ДО УВ и стабилизируют ситуацию на уровне содержания УВ = 40–60 мг/кг сухого грунта (Кузнецова, Дзюбан, 2001).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Схожесть величин биогеохимических характеристик исследованных грунтов и донных отложений обусловлена техногенным преобразованием ландшафта (отсыпка золошлакоотходами, каменистыми и песчано-гравийными грунтами) в результате чего нивелируются их морфогенетические различия.

3. Вклад естественных продуцентов в состав ОВ грунтов и ДО подтвержден как продукционными характеристиками (содержание пигментов,

хл “*a*”, хл “*a*”/C<sub>орг</sub>), так и на уровне молекулярных маркеров (*n*-алканы). В ДО идут активные окислительно-восстановительные процессы трансформации органических веществ: в составе ЛОС выявлены метанол, пропанол, ацетальдегид и другие продукты микробиологической деструкции ОВ. Согласно маркерам в составе УВ грунтов и ДО доминирует ОВ микробиального генезиса.

2. Выявлены основные критерии и величины их показателей, характеризующие высокую степень хронического загрязнения грунтов и ДО территории промзоны: отношение УВ/C<sub>орг</sub> больше 40.6%; отношение НОБ/ОЧБ больше 10%; содержание *изо*-алканов в составе УВ – от 7 до 12% от суммы *n*-алканов; доминирование четных *n*-алканов по всему диапазону гомологов и в высокомолекулярной области (СР1 < 1); содержание маркеров биогенного генезиса  $\sum C_{15, 17, 19}$  меньше 30% и  $\sum C_{27, 29, 31}$  меньше 20% от суммы алканов.

*Авторы выражают благодарность с. н. с. МГУ, к. б. н. З. Тюгай, в. н. с. ИВЭП ДВО РАН, к. б. н. М.А. Климину, ведущему инженеру ЦКП “Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов” при ИВЭП ДВО РАН Г.М. Филипповой за помощь в выполнении анализов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бузмаков С.А., Костарев С.М. (2003) Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области. Пермь: Изд-во Пермского университета, 171 с.
- Бульон В.В. (1983) *Первичная продукция планктона внутренних водоемов*. М.: Наука, 150 с.
- Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Груздев И.В. (2010) Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья. *Почвоведение*. (10), 1190-1196.
- Гальченко В.Ф. (2001) *Метанотрофные бактерии*. М.: ГЕОС, 496 с.
- Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Пиковский Ю.И., С., Смирнова М.А. (2018) Алканы как компоненты углеводородного состояния почв: поведение. Индикационное значение. *Почвоведение*. (1), 38-48.
- ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
- ГОСТ 17.1.4.02-90 (1990) Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. М.: Изд-во стандартов.
- Звягинцев Д.Г., Гузев В.С., Левин С.В., Селецкий Г.И., Оборин А.А. (1989) Диагностические признаки различных уровней загрязнения почвы нефтью. *Почвоведение*. (1), 72-78.
- Знаменщиков А.Н. (2012) Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводородов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами. Дис. ... канд. хим. наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 133 с.
- Качинский В.Л., Геннадиев А.Н. (2013) Техногенные углеводороды в арктических почвах острова Большой Ляховский (Новосибирские острова). *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. (5), 3-10.

- Кремлева Т.А. (2015) Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. Дис. ... док. хим. наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 260 с.
- Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. (2001) Микробиологические процессы в донных отложениях водоемов бассейна Верхней Волги и их роль в формировании качества водной среды. *Актуальные проблемы биологии и экологии*. Сыктывкар, 34-36.
- Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. (2015) Органический углерод в эстуарии реки Раздольная (Амурский залив, Японское море) в период ледостава. *Геохимия*. (8), 734-742.
- Maryash A.A., Khodorenko N.D., Zvalinsky V.I., Tishchenko P.Ya. (2015) Organic carbon in the Razdol'naya River Estuary (Amur Bay, Sea of Japan) during the period of ice cover. *Geochem. Int.* 53(8), 726-734.
- Милановский Е.Ю., Хайдапова Д.Д., Поздняков А.И., Тюгай З.Н., Початкова Т.Н., Черноморченко Н.И., Манучаров А.С. (2011) *Практикум по физике твердой фазы почв. Учебное пособие*. Тула, 63 с.
- Московченко Д.В. (1998) *Нефтегазодобыча и окружающая среда: эколого-геохимический анализ Тюменской области*. Новосибирск: Наука, 112 с.
- Немировская И.А. (2004) Углеводороды в океане (снег-лед-вода-донные осадки). М.: Научный мир, 328 с.
- Немировская И.А. (2005) Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис). *Геохимия*. (5), 542-554.
- Nemirovskaya I.A. (2005) Hydrocarbons in the White Sea: routes and forms of migration and genesis. *Geochem. Int.* 43(5), 493-504.
- Никаноров А.М., Страдомская А.Г. (2006) Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов. *Водные ресурсы*. 33(1), 71-77.
- Николаев Ю.А., Паников Н.С., Лукин С.М., Осипов Г.А. (2001) Насыщенные C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub> углеводороды-авторегуляторы адгезии *Pseudomonas fluorescens* на стекле. *Микробиология*. 70(2), 174-181.
- Патин С.А. (2001) *Нефть и экология континентального шельфа*. М.: ВНИРО, 247 с.
- ПНД Ф 14.1:2.4.201-03. (2003) Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. М., 17 с.
- ПНД Ф 14.1:2.4.57-96. (2011) Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М., 18 с.
- ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (2005) Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органно-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 21 с.
- Рогозина Е.А. (2010) Геохимические изменения в составе нефти при биодegradации. *Разведка и охрана недр*. (4), 63-68.
- Сигарева Л.Е. (2012) Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 217 с.
- Сиротский С.Е., Ким В.И., Климин М.А., Тюгай З., Коновалова Н.С., Уткина Е.В., Харитоновна Г.В. (2013) Особенности гранулометрического состава донных отложений реки Амур в среднем и нижнем течении. *Жизнь пресных вод*. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 13-26.
- Соболева Е.В., Гусева А.Н. (2010) *Химия горючих ископаемых*. М.: Изд-во Московского Университета, 312 с.
- Уварова В.И. (2000) Современное состояние качества воды р. Оби в пределах Тюменской области. *Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения*. Вып. 1. Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 18-26.
- Янин Е.П. (2006) Органические поллютанты в техногенных речных илах. *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды*. (5), 2-26.
- Andreou G., Rapsomanikis S. (2009) Origins of n-alkanes, carbonil compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *Sci. Total Environ.* 407, 5750-5760.
- Bouloubassi I., Saliot A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH). *Oceanol. Acta.* 16(2), 145-161.
- Carr A.S., Boom A., Grimes H.L., Chase B.M., Meadows M.E., Harris A. (2014) Leaf wax n-alkane distributions in arid zone South African flora: Environmental control, chemotaxonomy and palaeoecological implication. *Org. Geochem.* 67, 72-84.
- Eckmeier E., Wiesenberg G.L.B. (2009) Short-chain n-alkanes (C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *J. Archaeol. Sci.* 36, 1590-1596.
- Harayama S., Kasai Y., Hara A. (2004) Microbial communities in oil contaminated seawater. *Curr. Opin. Biotechnol.* 15(3), 205-214.
- Kuhn Th. K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. (2010) The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soil. *Org. Geochem.* 41, 88-95.
- Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. (2006) A review on microbial synthesis of hydrocarbons. *Process Biochem.* 41(5), 1001-1014.
- Li Y., Xiong Y. (2009) Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distribution and isotope profiles of long-chain n-alkanes. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1868-1873.
- Maximovich N.G., Menshikova E.A., Osovetskiy B.M. (2000) Hard technogenic components in alluvium and environment. *The 31st International Geological Congress*. Rio de Janeiro: Geol. Surv., 4355.
- Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., Ferrero L., Maggioni A., Sangiorgi G., Bolzacchini E. (2014) Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmos. Environ.* 82, 391-400.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge: University Press. (2), 1155 p.
- Sojnu S.O., Sonidar O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y. (2012) Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* 441, 89-96.