

ХИМИЧЕСКИЙ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕКИ ТОМЬ (ЮРГИНСКИЙ РАЙОН, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)¹

© 2023 г. В. С. Овсянникова^а, *, И. В. Русских^а, Е. Б. Стрельникова^а, П. Б. Кадычагов^а

^аИнститут химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, 634055 Россия

*e-mail: varja@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 02.07.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 30.10.2022 г.

Приведены результаты химического и микробиологического анализа состава донных осадков р. Томи в районе г. Юрги Кемеровской области. Во всех пробах донных осадков идентифицированы органические соединения смешанного, биогенного и антропогенного происхождения с преобладанием последних. Глинистые и илистые донные осадки характеризуются повышенным содержанием беззольного вещества, тяжелых металлов, практически всех классов идентифицированных углеводородов, за исключением кислородсодержащих и алициклических соединений. Донные осадки песчаного состава содержат минимальные концентрации органических загрязнителей, доли углеводородов разного происхождения в них сопоставимы. Микробиологический анализ показал, что в донных осадках, сложенных глинами и илистым песком, преобладали углеводородоокисляющие бактерии.

Ключевые слова: донные отложения, углеводороды, тяжелые металлы, органические соединения, микрофлора, углеводородоокисляющие бактерии.

DOI: 10.31857/S032105962260048X, **EDN:** NRUCYN

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения (ДО) рек и озер — депонирующая среда для многих загрязняющих веществ, особенно стойких, трудно поддающихся биотрансформации. Геохимические характеристики ДО постоянны во времени и содержат информацию о загрязнении водной толщи. Химический состав ДО может служить индикатором для выявления интенсивности и масштаба техногенного загрязнения водотоков, так как их состав отражает биогеохимические особенности водосборных территорий [17].

Например, закономерности распределения тяжелых металлов в ДО рек позволяют выделять зоны повышенного их содержания, которые приурочены к местам интенсивного сброса промышленных и коммунальных сточных вод [11]. Высокие техногенные нагрузки испытывают малые реки антропогенных ландшафтов, зачастую имеющие высокий уровень загрязнения и низкую самоочищающую способность. Со стоком в них попадают

отходы промышленных предприятий, городской канализации, сельскохозяйственные химические реагенты и т. д.

Углеводороды (УВ) — одна из групп загрязняющих веществ, присутствующих в ДО в качестве как природных составляющих органического вещества (ОВ), так и накапливающихся в результате антропогенного воздействия; при оценке экологической ситуации важно различать их фоновое природное содержание и вклад хозяйственной деятельности человека [1].

Один из биологических показателей экологического состояния природных объектов — состояние микрофлоры, которая реагирует на любые воздействия изменением количественного и качественного состава, а также структуры микробного сообщества — соотношения эколого-трофических групп микроорганизмов [4, 19].

Томь — река в Западной Сибири, правый приток Оби общей длиной 827 км и площадью водосбора 62 тыс. км². В верхнем течении — горная, в Кемеровской и Томской областях — типично равнинная река [3]. В нее попадают сточные воды предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической,

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500046-7).

Таблица 1. Характеристика проб ДО, отобранных в р. Томи

№ пробы	Место отбора	Координаты	Тип ДО
1	с. Верх-Тайменка, 15 км выше по течению от г. Юрги	55°40'19" с.ш. 85°10'13" в.д.	Илистый песок
2	пос. Речной, 7.5 км выше по течению от г. Юрги	55°41'35" с.ш. 85°06'39" в.д.	Илистая глина
3	Выше по течению окраины г. Юрги, частный сектор и место для купания	55°42'34" с.ш. 84°59'37" в.д.	Илистый песок
4	Центр г. Юрги, рядом автодорога	55°43'35" с.ш. 84°57'36" в.д.	Песок
5	Ниже по течению окраины г. Юрги, рядом понтонный мост для автомобилей и паромная переправа	55°44'76" с.ш. 84°56'16" в.д.	Песок
6	д. Талая, на 7.5 км ниже по течению после очистных сооружений города и ТЭЦ	55°48'40" с.ш. 84°54'38" в.д.	Илистый песок
7	13 км ниже по течению после г. Юрги	55°46'44" с.ш. 84°54'20" в.д.	Глина

химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства городов Междуреченска, Новокузнецка, Кемерово, Томска [5].

На территории Юрги расположен ряд промышленных предприятий: машиностроительный и ферросплавный заводы; заводы сельскохозяйственного оборудования и железобетонных конструкций; производство кровельных и изоляционных материалов, производство оборудования для фармацевтической и химической отраслей, текстильная фабрика, мебельная компания, производство упаковочных материалов для пищевых предприятий, гормолзавод, пивоваренная компания и завод по выращиванию радужной форели [16]. Исследования вод р. Томи ведутся на протяжении многих лет. Однако, как правило, эти работы ограничиваются одним направлением, например определением содержания макро- и микроэлементов, других гидрохимических показателей качества воды [15] или изучением способности речной микрофлоры к утилизации различных загрязнителей [6]. В работах [7, 15] проводили исследования группового состава ОВ в воде и ДО р. Томи в районе г. Юрги.

В данной работе выполнен комплексный анализ ДО р. Томи в районе г. Юрги Кемеровской области: исследовано содержание тяжелых металлов (ТМ), ОВ и численность микрофлоры в ДО для оценки вклада городской инфраструктуры в загрязнение водной экосистемы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы поверхностного (0–10 см) слоя ДО отбирали с использованием пробоотборочного бура ТБГ-1 с семи точек р. Томи в Юргинском районе Кемеровской области, у берегов, в спокойных

и благоприятных для накопления ДО зонах (табл. 1, рис. 1). Пробы отбирали в конце вегетационного сезона (конец сентября) по течению реки в направлении от г. Кемерово к г. Томску для оценки вклада в загрязнение ДО ОВ населенных пунктов, по территории которых протекает р. Томи.

Механический состав отложений определяли экспресс-методом по формированию шнура или шарика (табл. 1) [20].

Зольность ДО определяли весовым методом после прокаливании в течение 6–8 ч при 600°C абсолютно сухих образцов (предварительно высушенных до постоянного веса при 105°C) [8].

Содержание ОВ (беззольного) определяли как величину, обратную зольности, весовым методом по разнице между исходной массой образца и потерей массы после прокаливании [14].

Содержание ТМ определяли в прокаленных при 600°C ДО методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе “iCap-6500” (“Thermo Scientific”) [13].

В ДО определяли численность микрофлоры трофических групп, осуществляющих разложение разных классов ОВ природного и антропогенного происхождения. На мясопептонном агаре (МПА) учитывали группу аммонификаторов или гнилостную микрофлору, осуществляющую распад белковых соединений; на крахмало-аммиачном агаре (КАА) выделяли группу микроорганизмов, разлагающих углеводы и усваивающих минеральный азот. Численность педотрофной микрофлоры, разлагающей гуминовые кислоты, учитывали на почвенном агаре (ПА). Группу олигокарбофилов и олигонитрофилов, способных выживать при крайне низких концентрациях биогенных элементов, учитывали на “голодном”



Рис. 1. Картограмма территории пробоотбора. 1–7 — номера точек отбора.

агаре (ГА) [18]. Численность углеводородокисляющих бактерий (УОБ) определяли на агаризованной среде Мюнца с нефтью [23]. Для оценки особенностей микробиологических процессов и экологического состояния ДО рассчитывали трофические коэффициенты — соотношения численностей групп на указанных средах. Коэффициент минерализации определяли как соотношение численностей на средах КАА/МПА, коэффициент педотрофности — ПА/МПА, коэффициент олиготрофности — ГА/МПА [4].

ОВ из ДО экстрагировали хлороформом и четыреххлористым углеродом. Из хлороформных экстрактов получали гексановую фракцию на оксиде алюминия, которую исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе “DFS” фирмы “Thermo Scientific” (Германия), предоставленном центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН. Режимы работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка “SUPELCO” с внутренним диаметром 0.32 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой SPB-5 (SE-54); газ-носитель — гелий, давление на входе 0.5 атм, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C; программа нагрева термостата хроматографа: начальная температура $T_{\text{нач}} = 70^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 5 град/мин до $T_{\text{макс}} = 280^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой в изотермических условиях до полной очистки колонки. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации — электронный удар; энергия ионизирующих электронов — 70 электронвольт; температура ионизационной камеры — 250°C; диапазон регистрируемых масс — 33–400 а.е.м.; длительность развертки спектра — 0.4 с.

Количественные расчеты проводили по площадям хроматографических пиков с использованием дейтероаценафтена в качестве внутреннего стандарта. Идентификацию органических примесей проводили по полным масс-спектрам с использованием компьютерной библиотеки Национального института стандартов.

Экстракты ОВ, выделенные четыреххлористым углеродом, использовали для определения суммарного содержания УВ ИК-спектрометрическим методом. Определение проводили двумя параллельными измерениями на спектрометре ИК-Фурье “Nicolet 5700” (разрешение — 4 см^{-1} , число сканов пробы — 64) в диапазоне $3100\ldots 2700\text{ см}^{-1}$ в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.5-95 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отобранные образцы ДО отличались по механическому составу (табл. 1) и зольности — содержанию несгораемого остатка (табл. 2). Минимальная зольность определена в образцах 2 и 7, характеризующихся как глинистые по гранулометрическому составу. Глины обладают высокими адсорбционными свойствами по отношению к органическим компонентам по сравнению с песчаными грунтами, что влияет на распределение ТМ в ДО. Содержание кадмия, меди, кобальта, никеля, свинца и цинка в образцах 2 и 7 в 3–5 раз превышало таковое в образцах, представленных песчаными грунтами, вне зависимости от расположения возможных источников загрязнения (тепловых электростанций, городских и промышленных стоков Юрги и Кемерово).

Таблица 2. Зольность и содержание тяжелых металлов в ДО р. Томи

№ образца	Зольность, %	Содержание компонента, мг/кг сухого вещества ДО						
		Fe	Zn	Ni	Cu	Pb	Co	Cd
1	96.7	2344	35.10	2.58	1.858	1.35	1.10	0.042
2	86.8	8364	161.95	9.98	8.377	6.77	4.11	0.274
3	93.9	2294	40.64	3.13	3.735	2.15	2.00	0.013
4	96.6	2108	33.61	3.18	1.612	1.08	1.02	0.011
5	96.3	2478	42.31	3.34	2.439	1.62	1.51	0.028
6	94.9	3049	51.08	3.66	2.033	1.84	1.79	0.064
7	90.4	4345	78.54	6.07	5.414	3.29	2.43	0.124

Концентрации разных металлов в ДО значительно отличались: железо в зольных остатках содержалось в максимальных количествах — от 2100 до 8300 мг/кг, так как оксиды железа являются компонентами почв и ДО. Содержание цинка варьировало от 33 до 162 мг/кг. В РФ ПДК для цинка составляет 100 мг/кг, поэтому превышение ПДК отмечено лишь в образце 2 — 162 мг/кг. Основные источники цинка — удобрения, осадки сточных вод и воздушная пыль промышленного происхождения. В меньших количествах в ДО определен никель — от 2.6 до 10 мг/кг, что ни в одном образце не превысило ПДК для почв, принятую в РФ (85 мг/кг) [2]. Никель в почвы и реки попадает при сжигании топлива, из промышленных выбросов, городских сточных вод. Содержание меди и свинца варьировало в пределах 1.6–8.4 и 1.08–6.8 мг/кг соответственно с максимальным содержанием в образцах 2 и 7. Основным источником антропогенного свинца — выхлопные газы автотранспорта, меди — нефтяное загрязнение. Медь и свинец связываются гумусовым веществом почв и ДО, а также оксидами железа и марганца. Кобальт в исследуемых образцах опреде-

лен в количестве 1.02–4.11 мг/кг. Основным источником техногенного кобальта — производство цветных металлов. Кадмия обнаружено меньше всего — 0.0113–0.274 мг/кг, что не превышает ПДК (1.0 мг/кг) [12]. Кадмий поступает в водоемы при выщелачивании почв сельскохозяйственных угодий и из очистных сооружений.

Соотношение содержаний анализируемых компонентов в однотипных ДО свидетельствует о сравнительно невысоком вкладе г. Юрги в загрязнение ТМ, так как максимальное содержание ТМ отмечено в точке 2, расположенной до Юрги; следовательно, основным источником ТМ в ДО Томи можно считать предприятия г. Кемерово.

Показатель, обратный зольности, — содержание беззольного вещества, в состав которого входят в основном ОВ. Максимальное его содержание — 9.6–13.2% — отмечено в глинистых образцах 2 и 7, отобранных до и после Юрги, минимальное — 3.3–3.4% — в песчаных образцах 1 и 4, отобранных перед Юргой и в ее центре (рис. 2а).

Общее содержание УВ в исследованных образцах варьировало от 0.038 до 0.13 г/кг (рис. 2б).

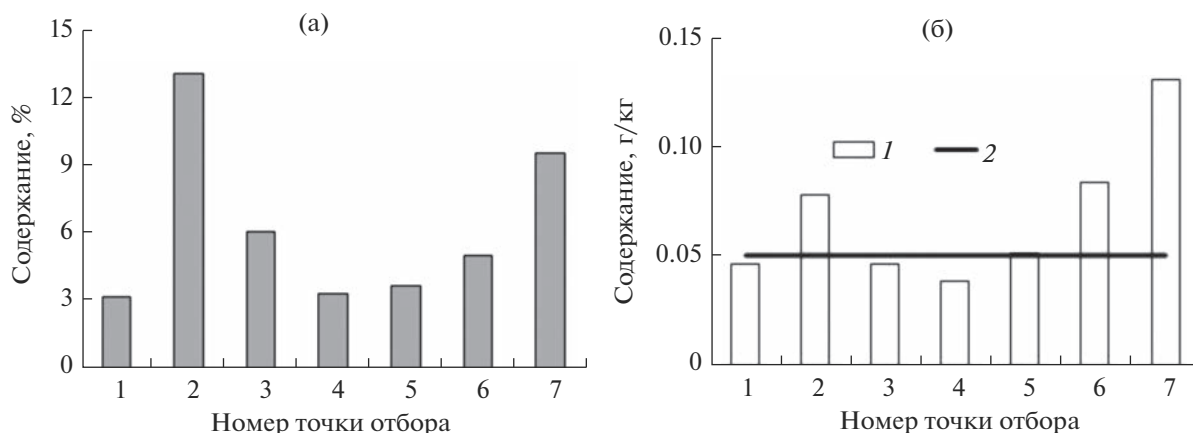


Рис. 2. Доля беззольного вещества (а) и общее содержание УВ (б) в ДО р. Томи: 1 — содержание УВ, 2 — их допустимая концентрация.

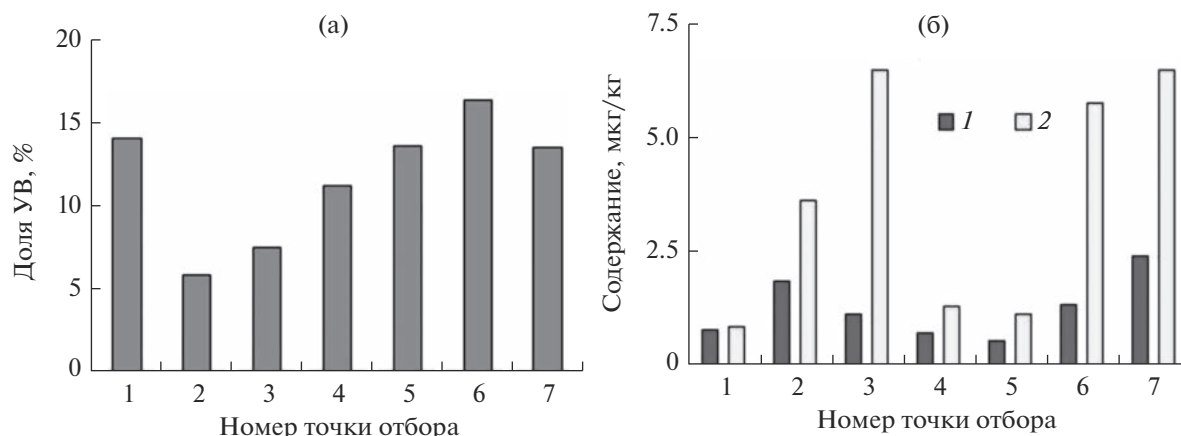


Рис. 3. Доля УВ в беззольном веществе ДО р. Томи (а) и их происхождение (б): 1 – смешанное, 2 – антропогенное.

В пробах 2, 6 и 7 содержание УВ превышало допустимую концентрацию (ДК) в 1.5–2.6 раза [9].

На примере проанализированных образцов ДО можно оценить влияние расположения места отбора относительно населенного пункта и механического состава ДО на накопление в них УВ. Так, влияние механического состава ДО (глина или песок) на накопление УВ можно оценить, сравнивая содержание УВ в образцах 1 или 3 и 2, отобранными выше Юрги по течению, но отличающимися по типу: в илистых песках (пробы 1 и 3) содержалось по 0.046 г/кг УВ, в илистой глине (проба 2) – 0.077 г/кг. Илистый песок (образец 6), отобранный ниже Юрги, содержал 0.083 г/кг, а глина (образец 7) – 0.13 г/кг УВ. Это объясняется разной сорбирующей способностью песка и глины по отношению к УВ. А разница между пробами 1 или 3 и 6, а также между 2 и 7 показывает вклад инфраструктуры г. Юрги в загрязнение ДО: в илистом песке, отобранном ниже Юрги, содержалось УВ в 1.8 раз больше, чем до Юрги, а в глине – в 1.7 раз.

Поэтому повышенное содержание УВ (0.077 г/кг) в глинистой пробе 2, отобранной до Юрги, можно считать следствием адсорбции и долгосрочного накопления органических загрязнителей, поступавших от расположенного еще выше по течению Кемерово, а повышенные концентрации УВ в отобранных ниже г. Юрги пробах 6 и 7 связаны, скорее, с городскими стоками, выбросами предприятий и транспорта.

Распределение УВ в образцах было сходным с распределением беззольного вещества. Несмотря на это, доля УВ в беззольном веществе, рассчитанная на основе данных ИК-спектрометрического определения общего содержания УВ и гравиметрического анализа зольности, менялась иным образом: максимальные доли УВ определены в пробах 1 и 6, минимальные – в пробах 2 и 3. Начиная с пробы 3, отобранной с окраины Юрги

и ниже по течению, доля УВ растет по мере продвижения вдоль города и выезда из него (рис. 3а).

Методом ХМС в отобранных ДО идентифицировали алифатические, ароматические, алициклические УВ, а также ряд кислород- и серосодержащих ОВ (рис. 4). Если на основе опытных и литературных данных предположить, что к соединениям смешанного происхождения относятся алканы, би- и триароматические УВ, кислород- и серосодержащие соединения, а к соединениям антропогенного происхождения – моно-, тетра-, пентаароматические УВ и циклогексаны, то соотношения ОВ смешанного и антропогенного происхождения будут указывать на источник УВ в анализируемых ДО (рис. 3б).

Среди всех проб ДО максимальное содержание ОВ антропогенного происхождения определено в пробах 2, 3, 6 и 7, представленных глинами и илистыми песками и отобранных выше и ниже по течению от г. Юрги. Во всех пробах, кроме пробы 1 (с. Верхняя Тайменка), содержание УВ антропогенного происхождения было в 2.0–5.5 раз выше, чем смешанного. Максимальное различие отмечено для образцов 3, 6 и 7 (рис. 3б).

Среди анализируемых групп соединений преобладали ароматические с максимальным содержанием (4.8–6.8 мкг/г) в пробах 2, 3, 6 и 7, представленных илистыми песками и глиной и отобранных выше и ниже по течению от города. В песчаных пробах содержание ароматических УВ было минимальным (1.0–1.5 мкг/г) вне зависимости от места отбора – за городом или в его черте (рис. 4а).

Концентрация *n*-алканов варьировала от 0.54 до 1.26 мкг/г с максимальным содержанием в глинистых образцах 2 и 7. Среднее содержание отмечено в илистых песках ДО – в пробах 1, 3 и 6, а минимальное – в песчаных пробах 4 и 5. Расположение мест отбора практически не повлияло на содержание ароматических УВ и *n*-алканов в ДО.

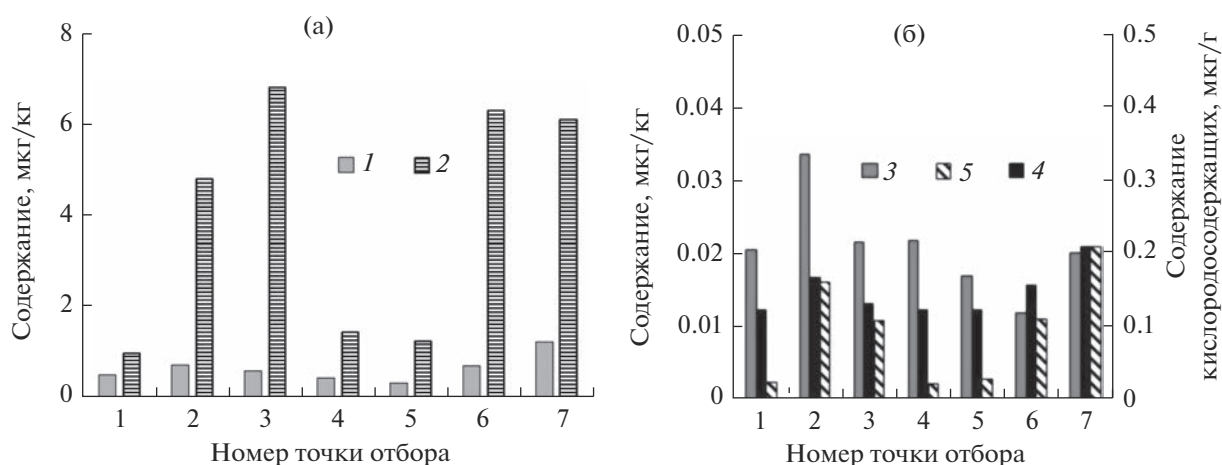


Рис. 4. Содержание разных групп органических соединений в ДО: 1 – *n*-алканы, 2 – ароматические, 3 – алициклические, 4 – серосодержащие, 5 – кислородсодержащие УВ.

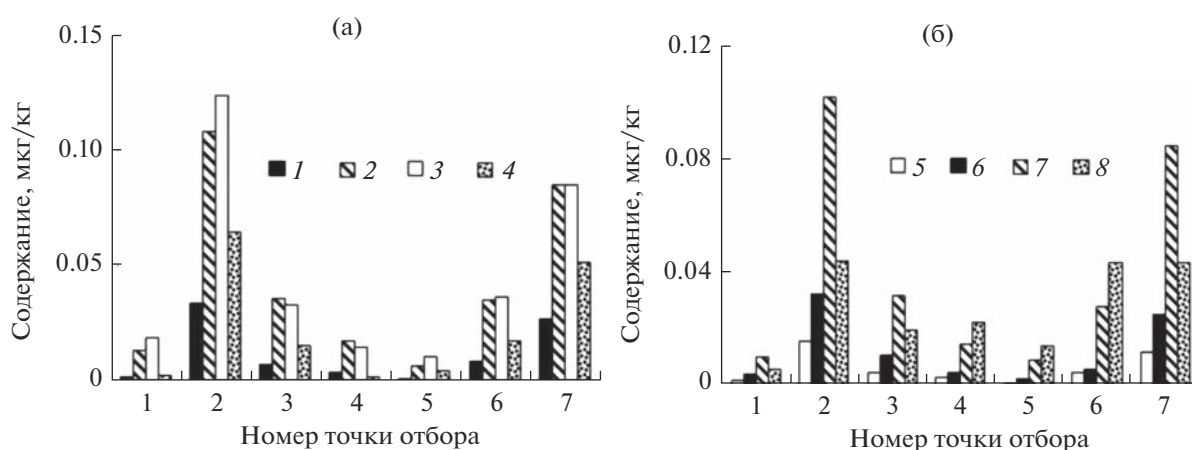


Рис. 5. Содержание биароматических УВ в ДО: 1 – метилнафталины, 2 – диметилнафталины, 3 – триметилнафталины, 4 – тетраметилнафталины, 5 – бифенил, 6 – метилбифенилы, 7 – диметилбифенилы, 8 – тетраметилбифенилы.

В невысоких концентрациях выявлены алициклические УВ (0.01–0.03 мкг/г), кислородсодержащие (0.12–0.21 мкг/г) и серосодержащие соединения (0.002–0.021 мкг/г).

Среди ароматических идентифицированы моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические соединения. Моноароматические УВ представлены алкилбензолами и метилалкилбензолами, они обнаружены во всех пробах в очень низких концентрациях (от 0.0024 до 0.0095 мкг/г). Алкилбензолы – это сырье для производства пенообразователей и моющих средств, они входят в состав растворителей, красок, бензина и в окружающую среду попадают со сбросами промышленных предприятий и городских канализаций.

Биароматические УВ, идентифицированные в пробах, представлены нафталином, бифенилом и их метилзамещенными гомологами (рис. 5).

Основная доля биароматических УВ представлена ди-, три- и тетраметилнафталинами и моно-, ди- и тетраметилбифенилами. Гомологи нафталинов определены в крайне незначительных количествах либо отсутствовали. Максимальное содержание всех идентифицированных компонентов определено в пробах ДО глинистого состава – 2 и 7, причем проба 2, отобранная до города, содержала больше биароматических УВ, чем проба 7, отобранная через 13 км после Юрги. Следующими по содержанию биароматических УВ являются пробы, представленные илистыми песками (3 и 6), затем песчаные пробы (4 и 5 – в черте города). Присутствие в ДО нафталина и его метилзамещенных гомологов может быть следствием смыва инсектицидных средств с полей, сброса промышленных стоков заводов по изготовлению красителей либо связано с его природным происхождением. Бифенил и его метил-

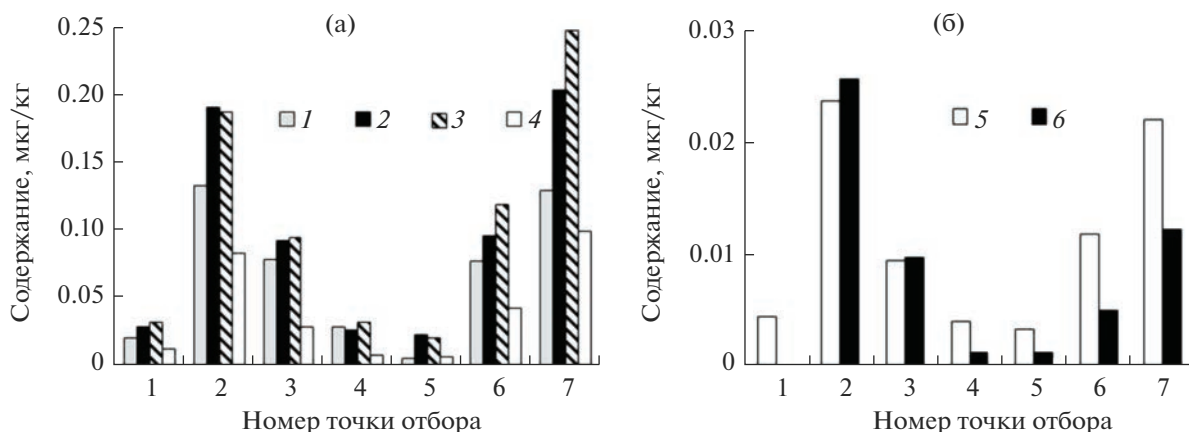


Рис. 6. Содержание триароматических УВ в ДО: 1 – фенантрен, 2 – метилфенантрены, 3 – диметилфенантрены, 4 – триметилфенантрены, 5 – флуорен, 6 – метилфлуорены.

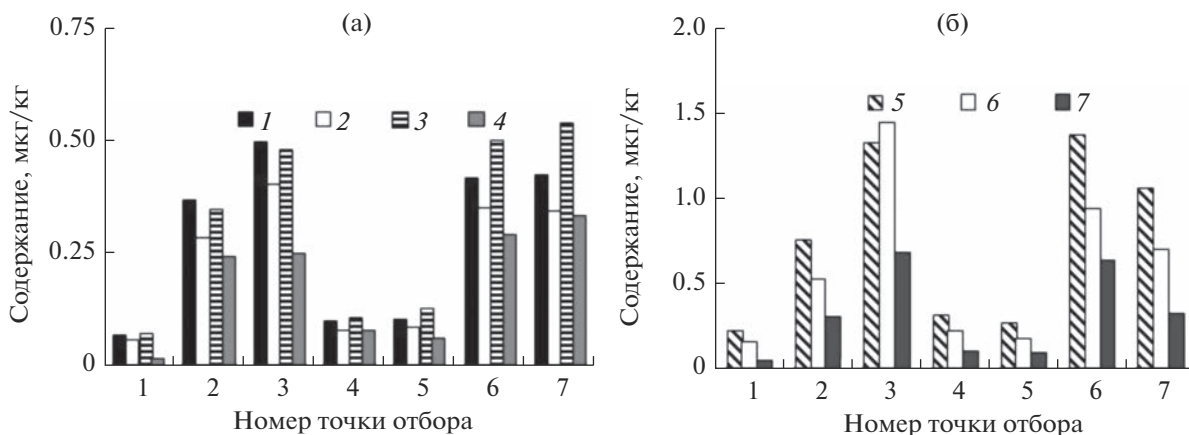


Рис. 7. Содержание тетраароматических УВ в ДО: 1 – флуорантен, 2 – пирен, 3 – метилфлуорантен, 4 – диметилфлуорантен, 5 – перилен, 6 – бенз(е)пирен, 7 – метилбензфлуорантен.

замещенные гомологи образуются при неполном сгорании автомобильного топлива, но также могут быть и природного происхождения.

Триароматические УВ в ДО представлены фенантренами и флуоренами (рис. 6а, 6б). Суммарное содержание фенантронов варьирует в пределах от 0.075 до 0.709 мкг/г, флуоренов – на порядок ниже – 0.004–0.049 мкг/г. Как общее содержание триароматических УВ, так и концентрации отдельных компонентов распределены аналогично биароматическим УВ: максимальное содержание определено в глинистых образцах, меньше – в илистых песках, минимальное – в песчаных образцах.

Появление флуоренов и фенантронов, являющихся реагентами для производства красителей, может быть объяснено выбросами лако-красочных предприятий.

Во всех пробах идентифицированы тетра- и пентаароматические соединения (рис. 7, 8). Их

содержание выше, чем би- и триароматических УВ, вследствие их более высокой устойчивости к микробиологическому окислению во внешней среде. По содержанию тетра- и пентаароматических УВ исследованные образцы ДО можно поделить на две группы: с низким (пробы 1, 4 и 5) и высоким (пробы 2, 3, 6 и 7) содержанием. Так, суммарно содержание тетраароматических гомологов флуорантена и пирена и их метилзамещенных гомологов варьирует в пределах 0.89–5.05 мкг/г (рис. 7а).

Идентифицированные во всех пробах пентаароматические бензантрацен и хризен содержатся в концентрациях 0.05–0.42 мкг/г; их метилзамещенные гомологи – в концентрациях 0.002–0.190 мкг/г. Их суммарная концентрация в первой группе проб составляет 0.2–0.3 мкг/г, во второй – 0.78–1.40 мкг/г (рис. 8).

Пентаароматические УВ относятся к пирогенным, так как они образуются в результате горе-

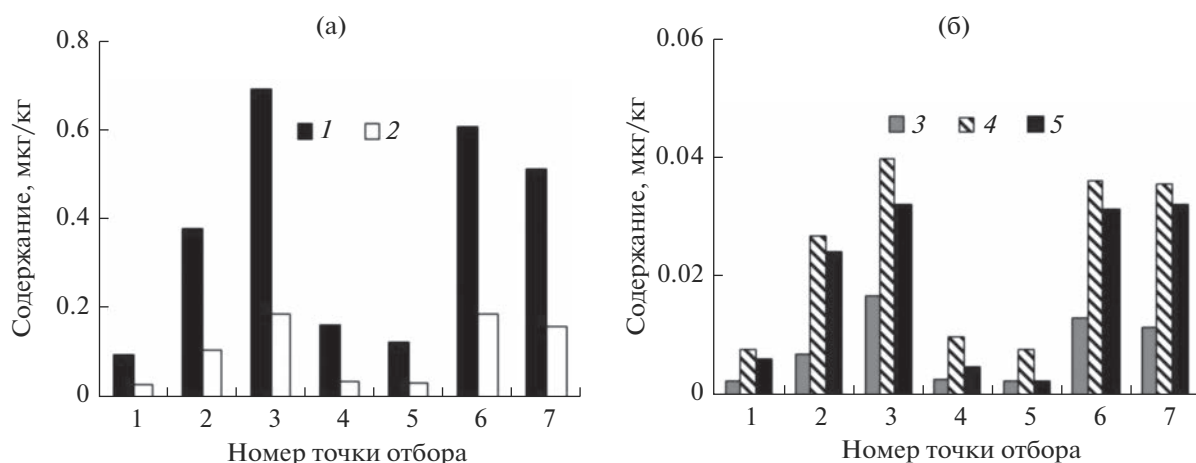


Рис. 8. Содержание пентаароматических УВ в ДО: 1 – трифенилен, 2 – метилбензантрацен, 3 – бензфлуорант렌, 4 – метилхризен, 5 – диметилбензантрацен.

ния, их присутствие в почвах и ДО обычно связывают с переносимыми ветром продуктами горения угля и различных видов топлива. Для определения происхождения полициклоароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды используются молекулярные индексы – соотношения содержаний различных компонентов – флуорантена к антрацену, флуорантена к пирену, флуорантена к сумме флуорантена и пирена, суммарного содержания ароматических УВ низкомолекулярного состава (би- и триарены) к ароматическим УВ высокомолекулярного состава (тетраарены и выше) и т. д. Состав и распределение индивидуальных ПАУ во всех пробах ДО были сходны. В соответствии с рассчитанными коэффициентами загрязнение ПАУ в основном имеет пирогенное происхождение (табл. 3) [24].

Различия образцов по величине соотношения суммарного содержания низкомолекулярных ПАУ и содержания высокомолекулярных могут свидетельствовать как о разном вкладе УВ пирогенного

и петрогенного происхождения, так и о разной скорости их биоокисления в условиях внешней среды.

Помимо ароматических УВ в ДО р. Томи идентифицированы алифатические УВ, которые представлены *n*-алканами C_{13} – C_{32} (рис. 9).

Наличие *n*-алканов в пробах ДО связывают с продуцированием их биоорганизмами либо с привнесением из нефтяных систем, на что указывает молекулярно-массовое распределение (ММР) этих соединений.

Во всех пробах ДО в ММР *n*-алканов просматриваются две моды: первая – C_{13} – C_{25} и вторая – C_{27} – C_{31} . Первая имеет би- и полимодальную форму, приближаясь к гауссовой кривой. Вторая имеет четкие максимумы содержания C_{27} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов, которые в несколько раз превышают содержание компонентов первой группы. Эта закономерность выражается в виде коэффициента нечетности *CPI*:

$$CPI = \frac{2 \times (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}.$$

Таблица 3. Значения молекулярных индексов для ПАУ пирогенного и петрогенного происхождения

Индекс	Происхождение		Номер образца						
	пирогенное	петрогенное	1	2	3	4	5	6	7
Флуорантен/пирен	>1	<1	1.20	1.29	1.24	1.26	1.22	1.19	1.23
Флуорантен/ (флуорантен + пирен)	>0.5	<0.5	0.55	0.56	0.55	0.56	0.55	0.54	0.55
НМС/ВМС	<1	>1	0.16	0.28	0.07	0.11	0.09	0.08	0.21

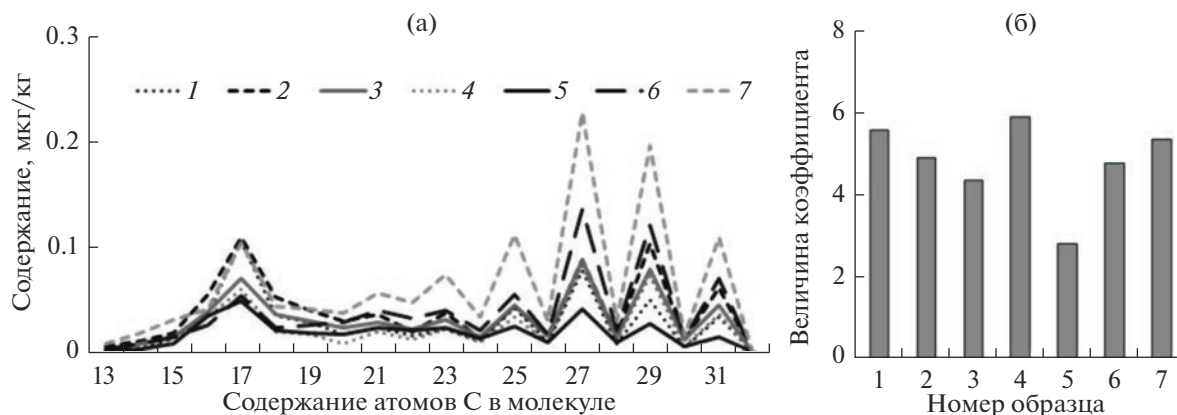


Рис. 9. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (а) и коэффициенты нечетности (б) в образцах ДО Юргинского района Кемеровской области: 1–7 – точки отбора проб.

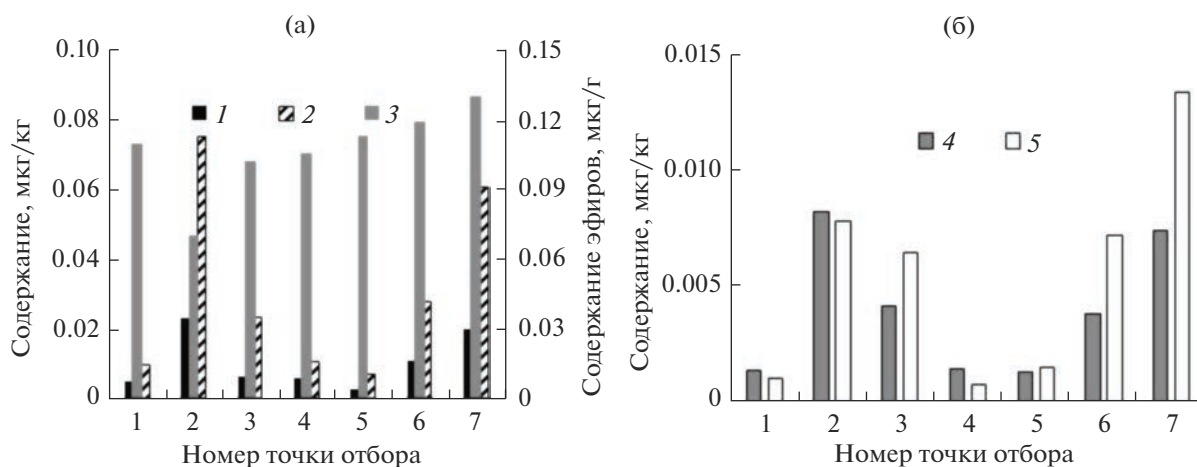


Рис. 10. Содержание кислородсодержащих (а) и серосодержащих (б) соединений в ДО: 1 – дибензофуран, 2 – метилдибензофураны, 3 – эфиры карбоновых кислот, 4 – дибензтиофен, 5 – метилдибензтиофены.

Значение *CPI*, близкое к 1, свидетельствует об антропогенном происхождении *n*-алканов, $1 > CPI > 10$ – о биогенном, так как для живых организмов характерно преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода над четными, а в нефтях и нефтепродуктах распределение сглажено [22].

В данной работе во всех пробах значение *CPI* в 3–6 раз превышает единицу, что свидетельствует о преимущественно биогенном происхождении *n*-алканов в пробах ДО р. Томи. Максимальный вклад *n*-алканов биогенного происхождения отмечен в пробе 4 (центр г. Юрги), минимальные – в пробах 3 и 5. *n*-Алканы C_{27} , C_{29} и C_{31} являются продуктами биосинтеза высших растений и поступают в окружающую среду с растительным опадом.

Помимо вышеперечисленных соединений, в небольшом количестве были идентифицированы кислород- и серосодержащие ОВ (рис. 10).

Среди кислородсодержащих соединений определены дибензофураны и эфиры карбоновых кислот. Дибензофуран и метилдибензофураны были определены во всех пробах, их максимальное содержание отмечено в пробах 2 и 7 (рис. 10а). Распределение эфиров карбоновых кислот в пробах отличалось от распределения всех остальных веществ: начиная с пробы 2 (пос. Речной, до Юрги) их содержание возрастало с 0.07 до 0.13 $\mu\text{g/g}$, накапливаясь по мере продвижения вниз по течению.

Идентифицированные в ДО серосодержащие соединения представлены дибензтиофеном и его метилзамещенными гомологами.

Аналогично ароматическим соединениям максимальное количество серосодержащих соедине-

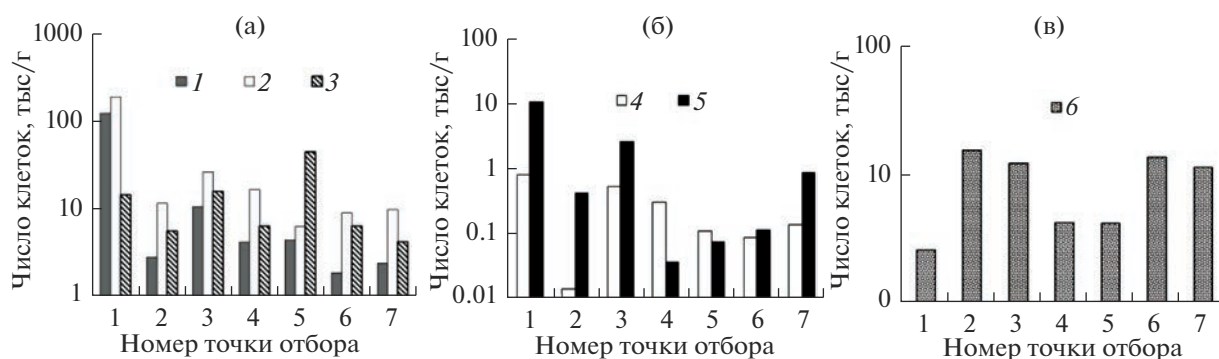


Рис. 11. Численность в ДО микрофлоры основных физиологических групп при учете на разных питательных средах: 1 – МПА, 2 – КАА, 3 – ср. Чапека, 4 – ГА, 5 – ПА, 6 – Мюнца.

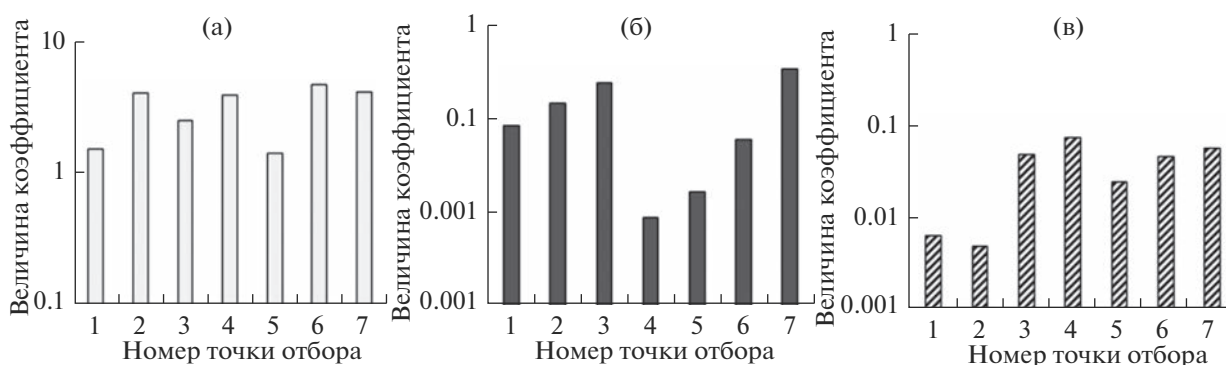


Рис. 12. Эколого-трофические коэффициенты для микрофлоры ДО: КАА/МПА – коэффициент минерализации (а), ПА/МПА – коэффициент педотрофности (б), ГА/МПА – коэффициент олиготрофности (в).

ний наблюдается в пробах ДО 2 и 7, представленных глинистым материалом (рис. 10б). Метилдибензтиофены не обнаружены в пробах илистого песка выше по течению от города (проба 1) и в песчаном ДО в центре города (проба 4).

Серосодержащие и кислородсодержащие соединения могут иметь как биогенное, так и антропогенное происхождение и не являются токсичными соединениями.

Повышенное содержание – 1.56 мкг/г – алициклических соединений, представленных циклогексанами, было отмечено в пробе 7 – на 13 км ниже по течению после Юрги, в остальных пробах – 0.0118–0.0334 мкг/г. Циклогексаны как компоненты моторных масел и различных видов топлива относятся к антропогенным загрязнителям, и их повышенная концентрация может свидетельствовать о вкладе выхлопов автотранспорта или предприятий г. Кемерово.

Микробиологический анализ проб ДО показал, что во всех образцах доминировала микрофлора, растущая на среде КАА и использующая минеральный азот (6–182 тыс. клет/г), следующая по численности была аммонифицирующая микрофлора на среде МПА (2–120 тыс. клет/г).

Затем по убывающей: микромицеты на среде Чапека (4.2–43.7 тыс. клет/г), углеводородокисляющая (2.6–15.6 тыс.), педотрофная на почвенном агаре (0.04–10 тыс.), олиготрофная на “голодном” агаре (0.014–0.8 тыс. клет/г) (рис. 11).

Присутствие в больших количествах аммонифицирующей микрофлоры свидетельствует об активном распаде белковых соединений, попадающих в реки с растительным опадом и отмершими животными организмами. Микрофлора на КАА осуществляет разложение природного ОВ следующей ступени – распад полисахаридов. Так как в анализированных ДО максимальной была именно эта группа и коэффициент минерализации КАА/МПА во всех образцах был >1, это позволяет предполагать, что в исследуемый период доминирующим процессом было разложение полисахаридов (рис. 12).

Численность УОБ в пробах 2, 6 и 7 превышала количество микрофлоры на КАА и МПА в 1.5–7.0 раз, в остальных – была сопоставима или ниже, т. е. УОБ не были абсолютно доминирующей группой, что указывает на отсутствие угнетения других групп микрофлоры углеводородным загрязнением. Численность УОБ в образцах соот-

ветствовала общему содержанию в них УВ: максимальная численность УОБ отмечена в пробах 2 и 6, чуть ниже — в пробах 3 и 7, минимальная — в пробах 1, 4 и 5 (рис. 11).

Коэффициенты педотрофности и олиготрофности во всех образцах ДО были <1 , возможно, из-за выноса водой субстратов для их роста — водорастворимых продуктов распада высокомолекулярных биополимеров — белков и углеводов (рис. 12).

Мониторинг состава ОВ в ДО р. Томи вблизи г. Юрги проводился авторами статьи в течение ряда лет (2005, 2011, 2019 гг.). В 2005 г. [7] концентрации ОВ ДО, отобранных выше и ниже г. Юрги, близки, за исключением ПАУ, содержание которых в пробе выше г. Юрги в 3 раза больше по сравнению с пробой, отобранной ниже по течению. Исследования, проведенные в 2011 г. [15], показали, что содержание загрязняющих соединений в пробах ДО, отобранных выше г. Юрги, меньше (по отдельным соединениям в 6–9 раз), чем в пробах, отобранных ниже по течению. Обратная картина наблюдается в 2019 г.: количество некоторых ОВ (ПАУ, кислородсодержащих соединений) в пробах ДО, отобранных выше г. Юрги, больше, чем в пробах, отобранных ниже по течению. ДО р. Томи в районе г. Юрги аккумулируют все выбросы загрязняющих веществ с предприятий Кузбасса, наиболее опасные поллютанты которых — ПАУ. Поскольку содержание их в ДО нестабильно, возникает необходимость постоянного мониторинга водной среды р. Томи на территории Кузбасса.

ВЫВОДЫ

Исследования ДО р. Томи в Юргинском районе Кемеровской области методом ИК-спектроскопии показали, что неблагоприятная обстановка в Юргинском районе наблюдается за 7.5 км до города, т. е. в 13 км от города вниз по течению и перед деревней Талой, где происходит сброс в р. Томь с очистных сооружений всех предприятий и канализации города. Суммарное содержание УВ здесь превышает значение ДК в 1.0–2.5 раза.

Определение содержания ТМ показало единичное превышение ПДК в 1.6 раз лишь для цинка, концентрации же остальных ТМ во всех образцах не превышали норму. Накопление ТМ и УВ в большой мере зависит от механического состава самих ДО. Глины и ил вследствие повышенных адсорбционных свойств характеризовались повышенным по сравнению с песчаными грунтами содержанием беззольного вещества, ТМ, УВ в целом и практически всех их классов, за исключением кислородсодержащих и алициклических соединений. Соотношения содержаний ТМ в однотипных ДО свидетельствуют о сравнительно

невысоком вкладе г. Юрги в загрязнение — возможно, основной источник ТМ в ДО данного района — г. Кемерово.

Во всех пробах ДО Томи обнаружены ОВ смешанного и антропогенного происхождения с преобладанием последних. Их максимальное содержание определено в ДО, представленных глинами и илистыми песками и отобранных как до, так и после Юрги. Образцы песчаного состава содержат минимальные концентрации ОВ, и в них доли УВ разного происхождения были сопоставимы.

Идентифицированные в ДО органические УВ по убыванию содержания располагаются в следующем ряду: ароматические — алифатические — алициклические — кислородсодержащие — серосодержащие. Анализ молекулярных индексов — соотношений содержаний фенантрена и антрацена, флуорантена и пирена и др. — свидетельствует о преимущественно пироженном происхождении в исследованных ДО полиароматических УВ, которые являются канцерогенными и токсичными веществами, их наличие обычно связывают с процессами горения. Присутствие пироженных ПАУ в ДО вблизи деревни Талой можно объяснить сбросами городской ТЭЦ, а в пос. Речном ниже по течению — расположением на берегу реки частных домов с печным отоплением. Различия соотношений суммарного содержания низкомолекулярных ПАУ и содержания высокомолекулярных может свидетельствовать не только о разном вкладе УВ пироженного и петрогенного происхождения, но и о разной скорости их биоокисления в условиях внешней среды. Значения коэффициента нечетности указывают на значительный вклад *n*-алканов биогенного происхождения в ОВ исследованных ДО. Их минимальный вклад отмечен для проб, состоящих из илистого и обычного песка, отобранных выше и ниже по течению от Юрги.

Микробиологический анализ проб ДО показал, что во всех образцах доминировал процесс разложения полисахаридов, следующий по интенсивности — распад белковых соединений, а слабо выраженной была деструкция гуминовых веществ. Кроме того, во всех пробах присутствовала углеводородоксилирующая микрофлора, доминирующая над другими группами в пробах, состоящих из глины и илистого песка, за счет повышенного содержания в этих пробах субстрата для роста — УВ. Сопоставимые количества УОБ и остальных групп в ДО возле с. Верхне-Тайменка и в черте г. Юрги свидетельствуют об отсутствии угнетения микрофлоры углеводородным загрязнением, что указывает на удовлетворительное экологическое состояние города.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р.* Нефтяные углеводороды в донных отложениях: состав, идентификация, механизмы трансформации (обзор) // *Экологическая безопасность*. № 1. 2020. С. 41–51.
2. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почвенный ин-т РАСХН, 2008. 85 с.
3. *Герасимова Н.Н.* Анализ загрязнения поверхностных вод Кемеровской области на примере р. Томи // *Вестн. Томского гос. ун-та*. 2012. V. 355. С. 160–170.
4. *Даденко Е., Акименко Ю., Колесников С., Казеев К.* Методы биодиагностики наземных экосистем. Ростов-на Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2016. 355 с.
5. *Захарина К.Э., Арустамов Э.А.* О показателях оценки загрязнения окружающей природной и жилой среды Кемеровской области // *Интернет-журнал "Отходы и ресурсы"*. 2017. № 4. <https://resources.today/PDF/08RRO417.pdf>
6. *Зинин-Бермес Н.Н., Громова В.А., Осипова Л.П.* Методы изучения биологического самоочищения воды реки Томи и ее токсичности // *Медицина в Кузбассе*. 2007. № 2. С. 29–31.
7. *Кадычагов П.Б., Русских И.В., Белицкая Е.А.* Особенности распределения органических примесей в природных водах и донных осадках бассейна реки Томи // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2008. № 7. С. 35 – 40.
8. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли золы в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шлаках, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.29-02. М., 2002. 13 с.
9. *Крамер Д.А., Тихонова И.О.* Антропогенное загрязнение донных отложений малых рек // *Башкирский химич. журн.* 2012. Т. 19. № 4. С. 29–34.
10. *Манихин В.И., Никаноров А.М.* Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 182 с.
11. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2.5-95. М.: Минприроды РФ, 2004. 15 с.
12. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. ГН 2.1.7.2511- 09. М.: Минюст РФ, 2009. Пер. № 14121. 12 с.
13. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Пушкарева Т.Н., Островерхова Г.П.* Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжелых металлов и использование ее для целей экомониторинга // *Изв. Томского политех. ун-та*. 2004. Т. 307. № 6. С. 44–48.
14. Почвы. Методы определения органического вещества. ГОСТ 26213-91. М.: Изд-во стандартов, 1992.
15. *Русских И.В., Стрельникова Е.Б., Гулая Е.В., Кадычагов П.Б.* Органические соединения в донных отложениях озер Хакасии // *Вода: химия и экология*. 2012. № 1. С. 11–16.
16. *Рябов В.А., Столбова О.Б.* Современный промышленный комплекс Кемеровской области // *Вестн. КемГУ. Сер. Биологические, технические науки и науки о Земле*. 2017. № 3. С. 41–46.
17. *Савичев О.Г.* Исследование взаимосвязей между химическим составом вод и донных отложений рек Сибири // *Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2019. Т. 330. № 5. 178–188.
18. *Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р., Суяндукоев Я.Т.* Изучение эколого-трофических групп почвенных микроорганизмов в зоне влияния горнорудного производства // *Фундаментал. исследования*. 2011. № 11 (ч. 2). С. 410–414.
19. *Таипова О.А., Семенова И.Н.* Использование микробиологических показателей для оценки экологического состояния почв в зоне влияния Сибайского карьера (республика Башкортостан) // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 2. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=5592> (дата обращения: 10.06.2022)
20. *Черников М.В., Кавалерова Д.А., Букатин М.В., Адельшин Ф.К., Кузнецова О.Ю.* Науки о Земле. Модуль 4. Почвоведение. Уч. пособие для студентов, обучающихся по специальности 020200 "Биология". Волгоград, 2011. 21 с.
21. *Шварцев С.Л., Савичев О.Г.* Качество речных вод и проблемы управления водопользованием в бассейне реки Томи // *Вычислительные технологии*. 2006. Т. 11. № S6. С. 67–78.
22. *Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A.* Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. 1167–1179.
23. *Nalivaiko N.G.* Rukovodstvo k prakticheskim zanjatijam po mikrobiologii vody [Guide to practical training in water microbiology]. Tomsk: Publ. House Tomsk Polytech. Uni., 2010. 114 p.
24. *Yunker M.B., Perreault A., Lowe C.J.* Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? // *Org. Geochem.* 2012. V. 46. P. 12–37.