

ГИДРОХИМИЯ, ГИДРОБИОЛОГИЯ,
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК 504.4.054

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАГРЯЗНЕННЫХ МАЛЫХ ВОДОТОКОВ
ТЕРРИТОРИИ г. ХАБАРОВСКА

© 2023 г. Л. А. Гаретова^а, *, Н. К. Фишер^а, О. А. Кириенко^а

^аИнститут водных и экологических проблем ДВО РАН,
Хабаровск, 680000 Россия

*e-mail: gar-va1948@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Проведено исследование распределения органического вещества, углеводов, фитопигментов и эколого-трофических групп микроорганизмов в донных отложениях десяти малых притоков р. Амур в районе Хабаровска. Вода характеризовалась высоким содержанием органических веществ от 44.47 до 279.3 мг/л. В донных отложениях содержание $C_{\text{орг}}$ для различных типов осадков варьировало от 1.9 до 23.1%, количество углеводов достигало 5081 мг/кг, превышая фоновый уровень до 50 раз. Исследование молекулярного состава углеводов в осадках выявило в отдельных водотоках доминирование (до 100% суммы) легких (C_8-C_{13}) *n*-алканов, характерных для нефтепродуктов и продуктов горения растительности. В большинстве водотоков в составе углеводов преобладали высокомолекулярные соединения, среди которых в разных сочетаниях присутствовали *n*-алканы, генетически связанные с наземной растительностью, тяжелые фракции нефтепродуктов с разной степенью микробной деградации. В составе летучих органических соединений количественно преобладали продукты микробиологической трансформации (ацетальдегид и метанол). По содержанию осадочных пигментов (до 400 мкг/г) осадки большинства водотоков относятся к гиперэвтрофному типу. Общая численность микроорганизмов в воде варьировала от 2.7 до 488.0 тыс КОЕ/мл, в осадках она распределялась симбатно, но составляла от 0.1 до 19.3 млн КОЕ/г. Численность гетеротрофных бактерий в донных отложениях коррелировала с величиной параметра перегрузки самоочищающей способности ($r = 0.718$), а численность нефтеокисляющих бактерий коррелировала с содержанием углеводов ($r = 0.967$), подтверждая индикаторные свойства данной группы бактерий.

Ключевые слова: органическое вещество, углеводороды, *n*-алканы, летучие органические соединения, фитопигменты, микроорганизмы, малые реки, донные отложения.

DOI: 10.31857/S0321059623020086, **EDN:** IPRYRM

ВВЕДЕНИЕ

В гидрографической сети любого водосборного бассейна преобладают ручьи и малые реки. В России насчитывается свыше 2.5 млн малых рек, формирующих около половины суммарного объема речного стока, на территориях их бассейнов проживает до 44% городского и ~90% сельского населения страны. Главная особенность формирования стока малых рек — их очень тесная связь с ландшафтом бассейна, что и обуславливает их уязвимость при чрезмерном использовании не только водных ресурсов, но и водосбора. Малые реки выполняют функции регулятора водного режима ландшафтов, поддерживая равновесие и перераспределение влаги. Они определяют также гидрологическую и гидрохимическую специфику приемников их вод — средних и крупных

рек. Донные отложения (ДО) малых рек техногенных ландшафтов — вторичные источники поступления загрязнителей в реку следующего порядка за счет вторичного переотложения наносов, особенно в периоды паводков, половодий и др.

Водная среда, в частности малые водотоки, могут рассматриваться как пути транспортировки загрязнителей, связывающие природные и антропогенные ландшафты. При этом для состава речных вод в зонах загрязнения характерна резкая неоднородность распределения содержаний элементов и их соединений, проявляющаяся как в пространственном, так и во временном аспектах (в интервалах наблюдения часы—сутки—сезон). Неоднородность распределения элементов создает пространственно-временную физико-химическую пестроту (гидрохимическую мозаичность)

речных вод, что отражается на адекватной оценке экологического состояния водного объекта. Речные отложения отражают (суммируют) многолетнее воздействие разнообразных источников загрязнения, часть которых в момент наблюдения может уже не функционировать.

В процессах формирования органического вещества (ОВ) в ДО участвуют многие группы водных гидробионтов — водоросли, простейшие, водные насекомые. Особая роль принадлежит микробным сообществам, поскольку микроорганизмы могут одновременно как синтезировать ОВ в виде своей биомассы, так и участвовать в процессах трансформации и деструкции широкого спектра природных и антропогенных органических соединений.

Содержание ОВ в водных объектах зависит от эффективности процесса гумификации органических остатков отмершей биоты. Образующиеся при этом гумусовые вещества имеют полимерное строение и достаточно устойчивы к разложению и окислению. При окислительной деградации возможно образование продуктов промежуточного окисления органических остатков и антропогенных поллютантов: спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, а также бифункциональных соединений — альдегидокислот, кетокислот и др. [37]. Следует отметить, что углеводороды (УВ), массовая доля которых при традиционных аналитических исследованиях воды и ДО оценивается как содержание нефтепродуктов (НП), не чужды природным экосистемам, поскольку значительные количества нативных (природных) УВ производятся водной и наземной флорой и фауной.

Объективная экоаналитическая оценка техногенного углеводородного загрязнения компонентов ландшафтов предполагает не только определение количественных показателей нефтяного загрязнения относительно установленных нормативов, но и точную идентификацию загрязняющих веществ (ЗВ), не свойственных экосистеме в естественном (фоновом) состоянии [33]. Обычно при исследовании антропогенного воздействия оценивается интенсивность накопления в речных отложениях индивидуальных органических соединений. Групповой состав ОВ, особенно в условиях техногенеза, изучен слабо. В то же время преобразование качественной структуры ОВ во многом определяет физико-химические условия аллювиального осадконакопления, направленность и интенсивность геохимических, биохимических и физических процессов [22, 41]. Именно на состав органической компоненты реагируют микробные сообщества как в природных, так и в антропогенно преобразованных экосистемах. УВ — необходимые компоненты биогеохимического цикла углерода, так как служат его транзит-

ной формой на пути от источников фотосинтеза (микроводорослей, водной растительности) в ДО [19]. Антропогенные УВ — основные поллютанты в урбанизированных экосистемах всего мира [34, 35, 40, 44, 47].

В настоящее время признанный важнейший инструмент изучения генезиса ОВ в водных объектах — исследование молекулярного состава УВ, в частности *n*-алканов. Считается, что эти соединения образуются из высокомолекулярных предшественников, встречающихся в живых организмах, — каротиноидов, жирных кислот, восков высших растений. С учетом свойств устойчивости алифатических УВ (*n*-алканов) в процессах седиментогенеза и раннего диагенеза можно по групповому составу, содержанию и соотношению молекулярных компонентов указать преобладающий тип ОВ [2, 4, 18, 25, 38, 43, 45, 46]. Данный подход широко используется для исследования генезиса ОВ в морских и эстуарных экосистемах. Исследования генезиса УВ в пресноводных экосистемах малочисленны [17, 20, 21], а в малых водотоках антропогенно-измененных территорий — единичны [10].

Цель данной работы — исследование количественного и качественного состава ОВ и связанных с ним биотических компонентов в ДО малых притоков р. Амур в районе г. Хабаровска.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые малые водотоки относятся к бассейну р. Амур и протекают по Средне-Амурской низменности, ограниченной с С Воронежскими высотами, с Ю — предгорьями Большого и Малого Хехцира. Питание малых рек осуществляется в основном дождевыми, талыми снеговыми водами, в зимний период реки переходят на грунтовое питание. Реки северной части г. Хабаровска питаются преимущественно подземными водами Воронежского, а южной части — Малохехцирского гидрогеологических массивов и Хабаровского артезианского бассейна (восточная часть). Воды этих гидрогеологических массивов — гидрокарбонатные смешанного состава с минерализацией 50–200 мг/л [1]. Малые реки южной и юго-восточной окраин (Матрениха, Красная Речка, Гнилая Падь, Осиновая, Быкова, Правая, Половинка) дренируют районы частного сектора и садово-огородные участки. Малые реки северной и северо-восточной окраин (Полежаевка, Черная, Березовая) подпитываются неочищенными сточными водами сельскохозяйственных предприятий.

Исследования воды и ДО проводили в период осенней межени (первая декада октября 2017 г.). Схема района исследования представлена на рис. 1. Пробы речной воды отбирались с глубины ~10 см, объем проб составлял ≥2 л. Суммарное содержа-

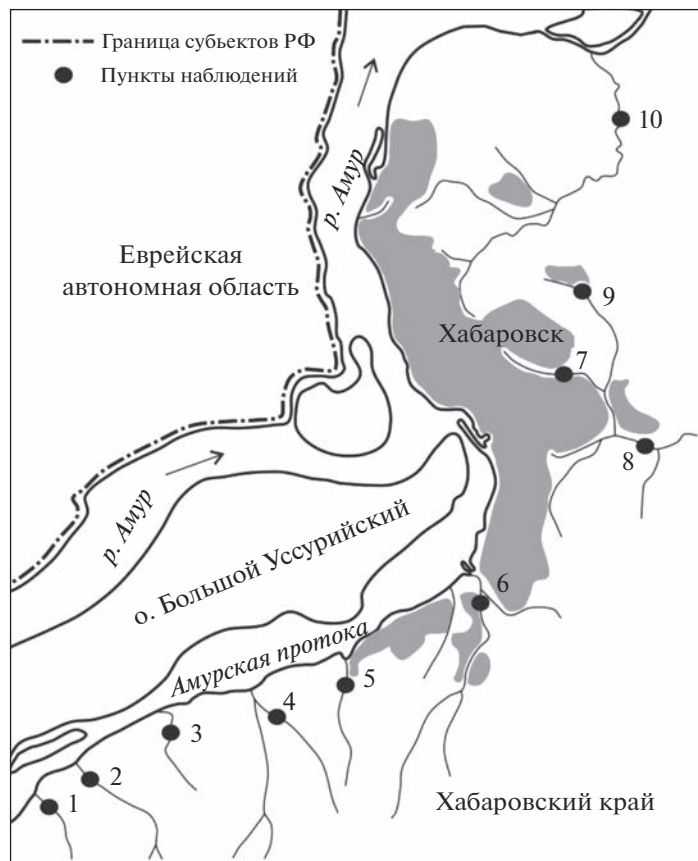


Рис. 1. Картограмма расположения водотоков: 1 — Быкова; 2 — Половинка; 3 — Осиновая; 4 — Правая; 5 — Матрениха; 6 — Красная Речка; 7 — Гнилая падь; 8 — Черная; 9 — Полежаевка; 10 — Березовая.

ние органического углерода $C_{орг}$ в воде определяли на анализаторе общего органического углерода “Total Organic Carbon” (“Shimadzu”, Япония). Пробы ДО отбирали пробоотборником (буром) “Burkle” из слоя 0–10 см. Концентрацию $C_{орг}$ в образцах ДО определяли фотометрическим методом после окисления ОВ в ДО сульфохромной смесью [3].

Определение массовой доли УВ в ДО выполняли по методике в [28]. Измерения проводили на концентратометре “КН-2М” (“Сибэксприбор”, Россия). Хроматографические анализы УВ и летучих органических соединений (ЛОС) осуществляли в Центре экологического мониторинга ИВЭП ДВО РАН (аналитик Филиппова Г.М.). Элюаты четыреххлористого углерода использовали для хроматографического определения молекулярного состава и содержания *n*-алканов и *изо*-алканов методом капиллярной газовой хроматографии на газовом хроматографе “Кристалл 5000.1” (“Хроматэк”, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до 320°C со скоростью 7°C/мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5).

Для определения содержания ЛОС в ДО навеску нативных образцов массой 10 г помещали во флакон объемом 20 см³, закупоривали крышкой с тefлоновой прокладкой, выдерживали 30 мин при 90°C. Затем шприцем брали 1 см³ паровой фазы и вводили в детектор хроматографа “Кристалл-5000.1” (капиллярная колонка HP FFAP 50 м × 0.32 мм × 0.32 мкм, температура от 50 до 200°C) [26, 27]. Количественное содержание анализируемых веществ в ДО определяли по градуировочным зависимостям с учетом относительных факторов отклика к близкому по времени удерживания.

Фотосинтетические пигменты в ДО определяли по стандарту [12], в вариации применительно к определению растительных пигментов в ДО — по [30]. Концентрацию пигментов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре “Shimadzu UVmini-1240” (Япония).

Микробиологические посевы воды и ДО проводили не позднее 1 ч после отбора проб согласно общепринятым в микробиологии методам [14].

Таблица 1. Характеристика малых водотоков в черте г. Хабаровска

№	Река	Глубина, м	C _{орг} в воде, мг/л	Характеристика ДО			
				Описание ДО	C _{орг} , %	УВ, мг/кг	УВ/C _{орг} , %
1	Быкова	1.0	48.28	Черный ил с запахом H ₂ S, с личинками хирономид и растительными остатками	23.1	785	3.4
2	Половинка	0.52	44.47	Песчанистый ил с включением гальки и растительных остатков	8.9	757	8.5
3	Осиновая	0.35	109.60	Песчано-гравийный грунт с наилком светло-коричневого цвета	1.9	105	5.5
4	Правая	0.50	217.00	Песчанистый ил	2.2	50	2.3
5	Матрёниха	0.75	146.30	Серый рыхлый ил с включением растительных остатков с личинками хирономид и микроводорослями (вода зеленого цвета)	4.1	877	21.4
6	Красная речка	0.32	279.30	Гравийно-песчаный грунт с наилком, гравий 0.3–1.5 см	3.3	268	8.1
7	Гнилая падь	0.70	123.50	Серый ил	3.7	1166	31.5
8	Чёрная	1.50	257.40	Черный ил с запахом H ₂ S	9.9	5081	51.3
9	Полежаевка	0.35	106.00	Илистый песок с включениями гравия и древесных остатков	3.1	1219	39.3
10	Берёзовая	2.10	131.90	Серый ил с включениями раст. остатков, с запахом H ₂ S	2.9	1768	60.9

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Органический углерод и углеводороды

В воде большинства исследованных водных объектов отмечено высокое содержание C_{орг} (табл. 1). Максимальное его содержание выявлено в воде рек Красная Речка и Черная (279.3 и 257.4 мг/л соответственно). Минимальное содержание данного компонента отмечено в воде рек Половинке (4.47) и Быкова (48.28 мг/л). В остальных водотоках содержание C_{орг} составляло от 106 до 146 мг/л. В ДО максимальное содержание C_{орг} выявлено в р. Быково, минимальное в р. Осиновая речка. По содержанию УВ значительно выделяются реки Черная (5081 мг/кг), а также Берёзовая, Полежаевка и Гнилая Падь, в которых УВ содержались в количестве 1768, 1219 и 1166 мг/кг соответственно. При этом высокое содержание УВ в ДО последних отмечалось на фоне умеренного содержания C_{орг} (2.9–3.7%). Корреляция между содержаниями C_{орг} и УВ в ДО не выявлена, что свидетельствует о разных источниках поступления ОВ и УВ в водотоки.

Следует отметить, что проблема ПДК НП для ДО, как и для почв, практически не решена. Поэтому в работе Е.А. Рогозиной [29] предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению содержания НП над фоновым в конкретном районе и на конкретной территории.

Так, для илистых ДО принято фоновое содержание УВ до 100 мг/кг [7]. В большинстве исследованных илистых ДО превышение данного уровня составляло от 8 до 50 раз.

Согласно классификации В.И. Уваровой [32], ДО могут быть разделены на группы по содержанию нефтяных УВ, мг/кг сухого грунта: 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. Если придерживаться этой классификации, то р. Правая относится к категории “умеренно-загрязненная”, р. Осиновая – “загрязненная”, остальные водотоки – “очень грязные”.

Иногда для оценки уровня загрязнения ДО используется соотношение концентраций УВ и C_{орг}, которое может характеризовать самоочищающую способность ДО, определяет градации допустимой углеводородной перегрузки *P*. Условной границей *P*, когда ДО способны к самоочищению, принята величина УВ/C_{орг} = 0.26%, а границей высокой перегрузки – *P* > 0.5% [15]. В исследованных ДО соотношение УВ/C_{орг} менялось от 2.3 до 60.9%, что не укладывается в границы данной классификации, превышает уровень высокой перегрузки в среднем на порядок.

Таблица 2. Содержание фитопигментов в ДО малых рек района г. Хабаровска (мкг/г)

№	Водоток	Хл <i>a</i>	Хл <i>b</i>	Хл <i>c</i>	ΣКар.	Σпигментов	ПО (E ₄₈₀ /E ₆₆₄)
1	р. Быкова	120.31	50.31	12.84	92.64	276.11	0.85
2	р. Половинка	70.43	13.57	7.65	58.64	150.29	0.93
3	р. Осиновая	12.13	4.49	4.09	19.21	39.92	1.75
4	р. Правая	10.27	8.10	3.27	17.79	39.42	1.86
5	р. Матрёниха	114.26	17.38	20.63	93.41	245.68	0.92
6	р. Красная речка	213.45	7.00	28.65	147.01	396.11	0.78
7	р. Гнилая падь	84.29	9.36	7.86	88.16	189.67	1.18
8	р. Чёрная	177.52	17.27	20.35	137.85	352.99	0.88
9	р. Полежаевка	19.45	8.62	6.49	31.31	65.86	1.77
10	р. Берёзовая	92.53	8.20	9.07	77.66	187.46	0.95

Фитопигменты в донных осадках

Естественный источник ОВ в водных объектах – первичная продукция, которая характеризуется рядом показателей пигментного состава. В ДО первичная продукция обеспечивается бентосными и перифитонными сообществами водорослей, а также водными растениями. Общее содержание суммы фитопигментов (396.11 мкг/г) выявлено в ДО р. Красная Речка, минимальное (39.42 и 39.92 мкг/г) в реках Правая и Осиновая соответственно (табл. 2). Концентрации отдельных фотосинтетических пигментов в исследованных ДО колебались в достаточно больших диапазонах, мкг/г: хлорофилл (Хл) *a* – 10.27–213.45, Хл *b* – 4.49–50.31, Хл *c* – 3.27–28.65, сумма каротиноидов (ΣКар.) – 17.79–147.01. Важнейшая роль в процессе фотосинтеза среди десятков фотосинтезирующих пигментов отведена Хл *a*, его концентрация отражает содержание автохтонного ОВ. В исследованных ДО его содержание было значительно выше, чем других хлорофиллов. Известно, что Хл *a* в первую очередь подвергается микробиологической и физико-химической деградации. Эти явления сопровождаются накоплением более устойчивых к окислению каротиноидов [6]. Поэтому пигментное отношение (ПО), равное отношению показателя экстинкции (Е) суммы концентраций общих каротиноидов к концентрации Хл *a*, – показатель уровня функциональной активности фитоценоза. Повышение этого соотношения свидетельствует об угнетенном состоянии водорослей либо о старении сообщества. В оптимальных условиях для водорослевых сообществ ПО обычно не превышает 2–5 [6]. Судя по показателям ПО, фитоценозы исследованных водотоков активно функционируют, вероятно, за счет достаточных количеств биогенных элементов, поступающих с их водосборной площади.

Согласно градации по содержанию осадочных пигментов [42, 31], ДО рек Правая и Осиновая от-

носятся к мезотрофному, ДО р. Полежаевки – к эвтрофному, а ДО остальных водотоков – к гипертрофному типу.

Микробные сообщества

В водных экосистемах основные процессы самоочищения осуществляются сообществами микроорганизмов, которые в свою очередь выполняют индикационную функцию состояния природной среды.

Общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧГ) в воде колебалась от 2.7 до 488.0 тыс. КОЕ/мл (рис. 2а). По численности показательной группы – сапрофитных бактерий (СБ), согласно ГОСТу 17.1.3.07-82 [11], качество воды в реках Быкова, Половинки, Осиновой, Правой соответствует классу II, категории “чистые”, в р. Красная Речка вода класса III “умеренно загрязненная”, воды рек Матренихи, Полежаевки, Березовой и Гнилая Падь относятся к классу IV, категории “загрязненные”, а вода р. Черной характеризуются классом V, “грязная”.

Характер распределения численности эколого-трофических групп бактерий в ДО повторял таковой для воды (рис. 2б). В ДО ОЧГ составляла от 0.1 до 19.3 млн КОЕ/г. Максимальная численность всех эколого-трофических групп бактерий выявлена в ДО р. Черной, а также в р. Гнилая Падь. Несколько ниже численность бактерий была в реках с водой качества класса IV – Матренихе, Полежаевке, Березовой. В сообществах загрязненных рек резко возрастает численность фенолрезистентных (ФРБ) и нефтеокисляющих (НОБ) бактерий – индикаторов загрязнения соответствующими поллютантами. В воде численность ФРБ варьировала от сотен до 6 тыс. КОЕ/мл. В ДО численность данной группы достигала от 49 тыс. до 2.2 млн КОЕ/г. Численность НОБ в воде рек менялась от 1.0 до 5 тыс. КОЕ/мл, в ДО ва-

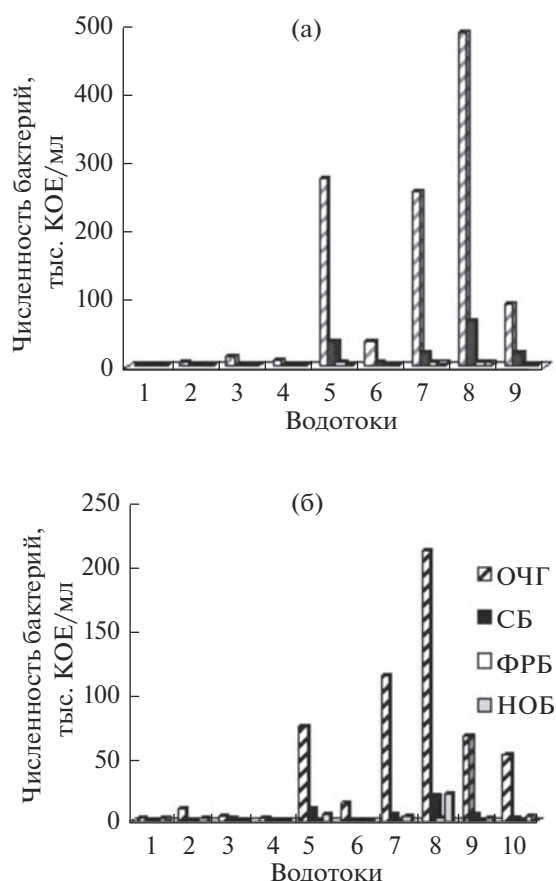


Рис. 2. Численность бактерий в воде (а) и ДО (б) малых рек в районе Хабаровска: ОЧБ — общая численность гетеротрофных бактерий; СБ — сапрофитные бактерии; ФРБ — фенолрезистентные бактерии; НОБ — нефтеокисляющие бактерии (нумерация водотоков в табл. 1, 2).

риации изменчивости были значительнее — от 0.5 до 20.4 млн КОЕ/г. Максимальные значения данных показателей были выявлены в р. Черной. Как отмечают И.А. Кузнецова и А.Н. Дзюбан [16], бактериальные сообщества четко выявляют “концентрационную границу” нефтяного загрязнения ДО — концентрации в диапазоне 40–60 мг/кг грунта. Считается, что ниже этой границы микробные ценозы вода–грунт еще справляются с УВ, поступающими в ДО, и стабилизируют ситуацию. Среди исследованных водотоков данному условию соответствуют только ДО р. Правой, где содержание УВ составляет 50 мг/кг. Для исследованных водотоков отмечена высокая степень корреляции между содержанием УВ и численностью НОБ ($r = 0.967$) в ДО, что подтверждает высокую индикационную способность данной группы бактерий.

Молекулярный состав УВ в донных осадках

Информацию о происхождении углеводородного загрязнения дает изучение молекулярного состава УВ. В исследованных ДО определены следующие характеристики: содержание индивидуальных *n*-алканов, изопреноидных алканов (*изо*-алканов), содержание низкомолекулярных $\Sigma C_{14}-C_{24}$ и высокомолекулярных $\Sigma C_{25}-C_{36}$ *n*-алканов, а также содержание жидких *n*-алканов ΣC_8-C_{13} , характеризующих “свежее” нефтяное загрязнение [5, 13].

Диапазон идентифицированных гомологов в ДО водотоков различался (табл. 3). Отклонения в длине углеродной цепи могут наблюдаться из-за различной степени биodeградации УВ в ДО, на что указывают различия величин СРІ (индекс отношения нечетных гомологов к четным), ОЕР (индекс преобладания нечетных *n*-алканов над ближайшими четными), соотношения между низкомолекулярными и высокомолекулярными гомологами и др. [43, 45].

Содержание алифатических УВ (*n*-алканы) в ДО составляло 0.09–5.65 мкг/г при максимальном содержании в составе УВ р. Быкова, а минимальном — в ДО р. Осиновой. Жидкие гомологи доминировали в Правой и Полежаевке (54.2 и 85.9% от суммы *n*-алканов) соответственно. В ДО Осиновой и Красной Речки углеводородный состав представлен исключительно фракцией легких жидких гомологов (табл. 3), что свидетельствует о постоянном поступлении НП в водные объекты. В остальных водотоках доля жидких *n*-алканов варьировала от 3.4% в р. Быкова до 49.1% в ДО р. Гнилая Падь. Известно, что наиболее легкие компоненты, присутствующие в значительных количествах, слабо разлагаются из-за повышенной токсичности [23, 24]. Это также подтверждается достаточно высокими значениями ОЕР_{С9} — от 2.6 до 18.6. С другой стороны, короткоцепочечные *n*-алканы могут быть продуктами горения растительности. 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 [36, 39].

Доля низкомолекулярных гомологов $\Sigma C_{14}-C_{23}$, характеризующих участие гидробионтов в образовании ОВ в ДО, составляла 2.1–9.9% от суммы *n*-алканов, однако на фоне преобладания жидких и/или высокомолекулярных *n*-алканов их роль в формировании состава УВ в ДО не имеет существенного значения.

Высокомолекулярные *n*-алканы доминировали в составе УВ рек Быкова, Половинки, Матренихи и Черной (65.0–89.7% от суммы *n*-алканов). Среди них доля маркеров УВ терригенного гене-

Таблица 3. Содержание и состав *n*-алканов в ДО малых рек района г. Хабаровска (здесь и в табл. 4 прочерк — не обнаружено)

Параметры	Водотоки									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Содержание <i>n</i> -алканов, мкг/г	5.65	2.00	0.09	0.63	3.78	0.10	2.67	1.35	0.37	1.89
Диапазон идентифицированных гомологов	C ₈ –C ₄₀	C ₈ –C ₃₆	C ₈ –C ₉	C ₈ –C ₃₀	C ₉ –C ₃₄	C ₈ –C ₉	C ₉ –C ₃₂	C ₉ –C ₃₄	C ₉ –C ₂₆	C ₉ –C ₃₆
Групповой состав <i>n</i> -алканов, % от общей площади пиков										
ΣC ₈ –C ₁₃ , %	3.41	13.17	100.0	54.18	11.16	100.0	49.08	10.20	85.99	35.57
ΣC ₁₄ –C ₂₄ , %	3.39	2.06	—	—	—	—	9.87	—	5.41	9.88
ΣC ₂₅ –C ₃₆ , %	83.49	65.01	—	41.29	86.42	—	41.04	89.74	14.01	42.64
ΣC ₁₄ –C ₂₄ /ΣC ₂₅ –C ₃₆	0.04	0.31	—	—	—	—	0.24	—	0.39	0.23
CPI _(C₂₅–C₃₆)	0.78	1.67	—	0.58	0.15	—	0.67	10.0	0.67	1.00
ΣC ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	54.50	32.68	—	—	3.63	—	16.43	77.03	—	8.88
OEP _{C₉}	3.13	3.33	2.57	2.93	—	2.75	—	—	—	18.59
OEP _{C₁₅}	—	—	—	—	—	—	1.03	—	—	0.69
OEP _{C₂₅}	2.44	1.67	—	—	—	—	—	—	0.67	1.71
OEP _{C₂₇}	1.18	2.05	—	0.9	0.18	—	0.64	2.33	—	0.53
OEP _{C₂₉}	0.63	1.33	—	—	0.18	—	0.23	0.49	—	0.62
OEP _{C₃₁}	0.53	0.75	—	—	—	—	0.34	14.54	—	—
OEP _{C₃₃}	0.06	0.26	—	—	0.08	—	—	0.94	—	—
OEP _{C₃₅}	—	1.62	—	—	—	—	—	—	—	0.99
Изопреноиды, мкг/г										
Фитан	—	—	—	0.09	0.13	—	—	0.19	—	—
Пристан	—	—	—	—	—	—	2.05	0.32	—	0.17

зиса ΣC₂₇, C₂₉, C₃₁ составляла от 3.4 до 77.0% при минимальном содержании в составе *n*-алканов р. Матренихи и максимальном в р. Черной. В последнем случае 70.9% от суммы *n*-алканов составляет гомолог C₃₁ — гентриоконтан. Известно [48], что основные источники *n*-алкана C₃₁ — травянистые сообщества. Вероятно, значительный вклад в формирование высокого (5081 мг/кг) содержания УВ в ДО р. Черной вносит травянистая растительность. За вычетом доли биогенных гомологов антропогенные высокомолекулярные УВ здесь составляют 12.7%. Другая причина аномально высокого уровня УВ в ДО р. Черной — присутствие сероводорода, который, создавая восстановительные условия, способствует консервации УВ и препятствует их окислению. В результате, независимо от генезиса УВ, они накапливаются в ДО. В ДО р. Матренихи, напротив, на долю нефтяных УВ приходилось 82.8% суммы высокомолекулярных *n*-алканов. В ДО рек Быкова, Половинки, Гнилая Падь, Березовой высокомолекулярные

антропогенные УВ присутствовали в количестве 24.6–33.8% от суммы длинноцепочечных гомологов.

Индекс CPI в высокомолекулярной области варьировал от 0.15 до 10.0, что указывает на разный вклад УВ терригенного и антропогенного происхождения в содержание УВ, определяемых методом ИК-фотометрии как “нефтепродукты”. Величина CPI, близкая к 1, характеризует степень зрелости ОВ, так как в диагенетически преобразованном ОВ выравнивается соотношение между нечетными и четными гомологами [45]. Это же относится к ДО, содержащим высокомолекулярные фракции НП. Типичная картина выявлена в ДО р. Березовой с содержанием УВ = 1768 мг/кг и CPI = 1. Высокомолекулярные УВ в ДО в различной степени подвержены деградации, на что указывают различия величин OEP.

Изопреноидные алканы фитан и пристан обнаружены в составе УВ отдельных водотоков. Од-

Таблица 4. Летучие органические соединения в ДО малых рек района г. Хабаровска

Компонент, мкг/см ³	Водотоки									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Ацетальдегид	0.20	0.14	0.08	0.16	0.22	0.09	0.22	0.22	0.11	0.61
Ацетон	0.05	0.06	0.01	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.30
Бензол	0.01	0.03	—	0.02	0.0002	0.0005	0.0001	—	0.0004	0.0028
Бутанол	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.17	—
Бутилацетат	—	0.003	—	—	—	—	—	0.01	0.003	—
Изобутанол	—	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—
Гексан	0.12	0.02	—	—	0.60	—	—	0.47	—	0.0043
Изопропилбензол	—	0.003	—	—	—	—	0.0003	—	0.002	—
Пропанол-1	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—
Пропанол-2	0.11	—	0.005	0.08	0.03	—	0.074	—	—	2.67
Метанол	0.94	0.68	0.14	0.22	0.06	0.08	0.06	0.15	—	1.41
М-ксилол	—	0.006	—	—	—	—	—	—	0.092	—
О-ксилол	0.001	0.004	0.001	0.0004	0.0007	0.001	0.0013	0.0011	—	—
П-ксилол	—	0.005	—	—	—	—	—	—	—	0.0015
Толуол	—	0.002	0.0001	—	0.0064	—	0.002	0.71	0.0002	0.032
Этилацетат	0.027	0.025	0.002	0.006	—	—	0.0023	—	0.0006	0.0063
Этилбензол	—	0.002	—	—	0.0003	—	—	—	—	—

новременно они присутствовали в составе УВ только в ДО р. Черной. Величина соотношения пр/фт = 1.68 в данном водотоке, наряду с высоким содержанием пристана в ДО р. Гнилая падь, отражает достаточно интенсивные процессы деструкции УВ в ДО, в результате которых происходит снижение содержания наименее устойчивого к деградации фитана.

Летучие органические соединения в донных отложениях

Разрушение УВ и других ОВ при биохимической деградации в зоне активного водообмена сопровождается образованием и накоплением различных типов полярных кислородсодержащих ОВ (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, органические кислоты), выходящих за пределы понятия “нефтепродукты”. Класс опасности для большинства этих соединений не установлен, но они обладают большей токсичностью, чем сама нефть. Особенно это касается продуктов трансформации ароматического строения, обладающих канцерогенными свойствами. Показатель “свежего” нефтяного загрязнения гидросферы — присутствие в водах и ДО низкомолекулярных ароматических УВ (бензол и его гомологи).

Полученные результаты хроматографического анализа ЛОС в ДО исследованных водотоков показывают (табл. 4), что в ДО преобладают анаэробные процессы брожения с образованием ря-

да таких соединений, как ацетальдегид, ацетон, пропанол, этилацетат, бутилацетат и др., большинство этих веществ обладает характерным резким запахом и высокой токсичностью. В большинстве образцов ДО выявлены бензол, толуол, ксилолы. Согласно гигиеническим нормативам, бензол, этилбензол принадлежат к классу 1 опасности, метанол — к классу 2, ксилолы — к классу 3, толуол — к классу 4. В настоящее время утвержденные экологические нормативы содержания загрязняющих веществ в ДО отсутствуют. Для почв существуют ПДК для некоторых ароматических соединений: бензола, толуола, ксилолов — 0.3 мг/кг, изопропилбензола — 0.5 мг/кг [9]. В составе ЛОС большинства водотоков выявлен метанол, максимальное его содержание (1.41 мкг/см³) выявлено в р. Березовой, загрязненной стоками свиного комплекса. Его присутствие в ДО обусловлено образованием метана, который окисляется бактериями сем. *Methylomonadaceae* до углекислого газа и воды. Метанол — промежуточный продукт окисления метана и накапливается в ДО в анаэробных условиях [8]. Следует отметить, что в песчаных ДО мелководных рек Осиновой, Красная Речка и Полежаевки содержание таких продуктов микробиологической деструкции ОВ, как ацетальдегид и метанол, было ниже, чем в водотоках с илистым дном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных показал, что источники формирования ОВ, в том числе УВ в ДО исследованных водотоков, — как антропогенные, так и биогенные предшественники. Углеводородный состав, исследованный на уровне молекулярных маркеров, зависел от типа ДО. Для ДО рек Осиновой, Красная Речка, Правой и Полежаевки, пересекаемых автомобильными трассами с интенсивным движением, выявлено доминирование в ДО легких УВ, характерных для автомобильного топлива и продуктов горения растительности. Они сорбируются песчаными фракциями за счет малых глубин водотоков. В формировании углеводородного пула илистых ДО рек Гнилая падь и Березовой в большей степени принимают участие как жидкие, так и высокомолекулярные НП, в сумме доминирующие над содержанием биогенных УВ. Наибольшую антропогенную углеводородную нагрузку испытывают ДО р. Матренихи, где содержание высокомолекулярных гомологов нефтяного генезиса составляет 82.8% от суммы УВ. Основной источник ОВ, в том числе УВ в ДО р. Черной, — травянистая растительность лугово-болотного ландшафта ее водосбора, где на долю суммарного содержания жидких и высокомолекулярных антропогенных УВ приходится только ~22%. В ДО рек Быкова и Половинки, протекающих за городской чертой, УВ антропогенного и биогенного генезиса присутствуют в различных сочетаниях, общая тенденция — доминирование длинноцепочечных УВ, среди которых маркеры биогенного (терригенного) генезиса составляют 54.5 и 32.7% соответственно. Как антропогенные, так и биогенные высокомолекулярные УВ в разной степени деградированы, что обусловлено их строением, физико-химическими и микробиологическими процессами в ДО.

В остальных водотоках УВ антропогенного и биогенного генезиса присутствуют в разных сочетаниях с явным преимуществом (65–86% от суммы *n*-алканов) высокомолекулярных в разной степени деградированных УВ. ОВ, аккумулированные в ДО малых водотоков и подвергающиеся микробиологической трансформации, приводят к вторичному загрязнению водной среды, что значительно ухудшает экологическую обстановку прилегающего района и приемника их вод — р. Амур.

По микробиологическим показателям качество воды исследованных водных водотоков оценивается в диапазоне “умеренно загрязненная” — “грязная”.

По принятым в настоящее время градациям содержания УВ, ДО исследованных рек оцениваются в диапазоне “слабо загрязненные” — “очень грязные”.

ДО всех исследованных водотоков характеризуются превышением параметра перегрузки очищающей способности ($P = \text{УВ}/C_{\text{орг}}, \%$) в 4.5–121 раз. Величина P положительно коррелировала с численностью гетеротрофных бактерий ($r = 0.718$), осуществляющих данные процессы.

В составе ЛОС количественно преобладали продукты микробиологической трансформации ОВ.

По содержанию пигментов большинство исследованных ДО относится к гиперэвтрофному типу.

Отсутствие токсических реакций микробных сообществ ДО (снижение численности и разнообразия эколого-трофических групп) в присутствии высоких (до 5081 мг/кг) концентраций УВ свидетельствует о высоком уровне адаптации микробных сообществ к УВ, включающим в себя компоненты как биогенного, так и антропогенного генезиса.

Авторы выражают благодарность Г.М. Филипповой (Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов при ИВЭП ДВО РАН), С.И. Левшиной и М.А. Климину (ИВЭП ДВО РАН) за помощь в выполнении анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьянова Л.П., Горейко Д.Л., Кулаков В.В. Подземные воды района Хабаровска и их загрязнение // Вопросы географии Дальнего Востока. Хабаровск: как он есть сегодня (экологическое состояние). 1998. № 21. С. 115–118.
2. Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река—море. М.: Наука, 1993. 204 с.
3. Бельчикова Н.П. Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина // Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. С56–62.
4. Беляев Н.А. Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря. Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. МИО РАН, 2015. 24 с.
5. Бродский Е.С., Буткова О.Л., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б. Идентификация источников разлива нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2010. № 7. Вып. 2. С. 139–146.
6. Бульон В.В. Закономерности первичной продукции в лимнических экосистемах. СПб.: Наука, 1994. 222 с.
7. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В. Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментал. исслед. океанов и морей. Т. 2. М.: Наука, 2006. С. 440–465.
8. Гальченко В.Ф. Метанотрофные бактерии. М.: ГЕОС, 2001. 496 с.
9. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.
10. Гаретова Л.А., Фишер Н.К., Имранова Е.Л., Кириенко О.А., Кошельков А.М. Особенности формирова-

- ния органических соединений в грунтах и донных отложениях промзоны г. Хабаровск // Геохимия. 2021. Т. 66. № 5. С. 464–472.
11. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
12. ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. ИПК. М.: Изд-во стандартов, 1990.
13. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. М.: БИНОМ, Лаб. знаний, 2007. 270 с.
14. Емцев В.Т. Мишустин Е.Н. Микробиология. М.: Дрофа, 2005. 445 с.
15. Кремлева Т.А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. Автореф. ... док. хим. наук. Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 2015. 50 с.
16. Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. Изменение структуры и функционирования бактериальных сообществ под воздействием нефтяного загрязнения грунтов // Биология внутр. вод. 2004. № 1. С. 110–112.
17. Немировская И.А. Изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги летом 2009 г. // Вод. ресурсы. 2012. Т. 39. № 5. С. 533–545.
18. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег — лед — вода — донные осадки). М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
19. Немировская И.А. Углеводороды Белого моря (пути поступления, формы миграции, генезис) // Геохимия. 2005. № 5. С. 542–554.
20. Немировская И.А., Боев А.Г., Титова А.М., Торгунова Н.И. Исследование Волги в рейсе научно-исследовательского судна “Академик Топчиев” // Вод. ресурсы. 2017. Т. 44. № 2. С. 342–345.
21. Немировская И.А., Островская Е.В. Мониторинг органических соединений в водосборе Волги // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2018. Т. XXXIX. № 4. С. 65–85.
22. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов // Вод. ресурсы. 2006. № 1. С. 71–77.
23. Никитина З.И., Голодяев Г.П. Экология микроорганизмов и санация почв техногенных территорий. Владивосток: Дальнаука, 2003. 179 с.
24. Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В. Нефтезагрязненные биогеоценозы. Пермь: ПГНИУ, УрО РАН, 2008. 511 с.
25. Петров А.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с.
26. ПНД Ф 14.1:2.4.201-03. Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. М., 2003. 17 с.
27. ПНД Ф 14.1:2.4.57-96. Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М., 2011. 18 с.
28. ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органно-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Гос. ком. РФ по охране окружающей среды, 2005. 21 с.
29. Розолина Е.А. Геохимические изменения в составе нефти при биodeградации // Разведка и охрана недр. 2010. № 4. С. 63–68.
30. Сигарева Л.Е. Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество науч. изд. КМК, 2012. С. 217 с.
31. Сигарева Л.Е., Тимофеева Н.А., Законов В.В. Растительные пигменты в донных отложениях как показатели трофического состояния малой реки // Вода: химия и экология. 2015. № 1. С. 18–24.
32. Уварова В.И. Современное состояние качества воды р. Оби в пределах Тюменской области // Вестн. экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Тюмень: ИПОС СО РАН, 2000. Вып. 1. С. 18–26.
33. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). М.: APCO, 2018. С. 415 с.
34. Andreou G., Rapsomanikis S. Origins of n-alkanes, carbonil compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece // Sci. Total Environ. 2009. V. 407. P. 5750–5760.
35. Carr A.S., Boom A., Grimes H.L., Chase B.M., Meadows M.E., Harris A. Leaf wax n-alkane distributions in arid zone South African flora: Environmental control, chemotaxonomy and paleoecological implication // Organic Geochem. 2014. V. 67. P. 72–84.
36. Eckmeier E., Wiesenberger G.L.B. Short-chain n-alkanes (C₁₆–C₂₀) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning // J. Archaeol. Sci. 2009. V. 36. P. 1590–1596.
37. Heider J., Spormann A.M., Beller H.R. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons // FEMS Microbiol. Reviews. 1999. V. 22. P. 459–473.
38. Hockun K., Mollenhauer G., Ho S.L., Hefter J., Ohlen-dorf C., Zolitschka B., Mayr C., Lücke A., Schefuß E. Using distributions and stable isotopes of n-alkanes to disentangle organic matter contributions to sediments of Laguna Potrok Aike, Argentina // Organic Geochem. 2016. V. 102. P. 110–119.
39. Kuhn Th.K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soil // Organic Geochem. 2010. V. 41. P. 88–95.
40. Li Y., Xiong Y. Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distribution and isotope profiles of long-chain n-alkanes // Mar. Poll. Bull. 2009. V. 58. P. 1868–1873.
41. Maximovich N.G., Menshikova E.A., Osovetskiy B.M. Hard technogenic components in alluvium and environment. The 31st Int. Geol. Congress. Rio de Janeiro: Geol. Surv., 2000. P. 4355.
42. Möller W.A.A., Schart B.W. The content of chlorophyll in the sediment of the volcanic maar lakes in the Eifel region (Germany) as an indicator for eutrophication // Hydrobiologia. 1986. V. 143. P. 327–329.

43. *Nishimura M., Baker E.W.* Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. P. 299–305.
44. *Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., Ferrero L., Maggioni A., Sangiorgi G., Bolzacchini E.* Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes // *Atmospheric Environ.* 2014. V. 82. P. 391–400.
45. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. Cambridge: Univ. Press, 2005. V. 2. 1155 p.
46. *Renee I.A., Khalil N.M., Roushdie M.I.* Monitoring of pollution in sediments of the coasts in Egyptian Red Sea // *Egyptian J. Petroleum*. 2016. V. 25. Is. 1. P. 133–151.
47. *Sojinu S.O., Sonidar O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y.* Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 441. P. 89–96.
48. *Zech M., Krause T., Meszner S., Faust D.* Incorrect when uncorrected: Reconstructing vegetation history using n-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences – a case study from the Saxonian loess region, Germany // *Quaternary Int.* 2013. V. 296. P. 108–116.