_ СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ____ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

УДК 504.454:574.52:574.583:579.68

ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЭСТУАРИЕВ МАЛЫХ РЕК БАССЕЙНА ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА

© 2020 г. Л. А. Гаретова^{а, *}, Н. К. Фишер^а, М. А. Климин^а

^аИнститут водных и экологических проблем, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Хабаровск, Россия *e-mail: micro@ivep.as.khb.ru Поступила в редакцию 04.10.2019 г. После доработки 10.11.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

В донных осадках внутренних эстуариев малых рек Мучке и Токи исследовали распределение органического вещества, углеводородов, фитопигментов и эколого-трофических групп бактериобентоса. Показано влияние морфолого-гидрологических характеристик эстуариев на формирование количественного и качественного состава органического вещества в донных отложениях. Исследование молекулярного и группового состава *н*-алканов в донных отложениях позволило выделить основные генетические типы органического вещества, тесно связанные со спецификой гидродинамики вод и осадконакопления в малых приливных эстуариях.

Ключевые слова: эстуарии, донные отложения, органическое вещество, углеводороды, фитопигменты, гетеротрофные бактерии, маркеры, *н*-алканы

DOI: 10.31857/S0320965220030055

введение

В последнее время малые эстуарии все больше привлекают внимание исследователей (Callaway et al., 2014; Jickells et al., 2014; Pye, Blott, 2014). Предполагается, что даже небольшое вмешательство может оказывать существенное влияние на эстуарии, имеющие относительно малые площади. Функционирование малых эстуариев в условиях стабильного антропогенного пресса создает угрозу проявления кумулятивных эффектов различных загрязнителей за счет сочетания мелководности и зоны смешения морских и пресных вод.

В юго-западный район Татарского пролива впадает множество средних и малых рек, стекающих с восточного склона Сихотэ-Алиня. Современный облик устьевых областей многих из них начал формироваться в 40-е годы прошлого века в период строительства железной дороги Комсомольск-на-Амуре—Совгавань. Железнодорожная магистраль, опоясывая побережье, затронула устья многих малых рек (Мучке, Токи, Большая и

Малая Дюанка и др.). Прокладка мостов через устья рек сопровождалась сужением внешних участков эстуариев, что привело к образованию полузамкнутых лагун или приустьевых озер. Следствие таких морфологических изменений – наблюдаемое в настоящее время обмеление эстуариев малых рек, которое влечет за собой утрату нерестовых угодий для дальневосточных лососей и других объектов ихтиофауны и гидробионтов. В последние годы антропогенный пресс на малые эстуарные системы Татарского пролива значительно увеличился в связи со строительством угольных и нефтеналивных терминалов. Поэтому изучение биогеохимических процессов, происходящих в системе река-море, и мониторинг состояния прибрежных экосистем Татарского пролива имеет большое научное и прикладное значение.

Для получения информации о закономерностях распределения, состава, генезиса, трансформации и круговорота органических веществ в региональных и глобальных масштабах признанным важнейшим инструментом служит исследование молекулярного состава *н*-алканов. Используя свойства устойчивости *н*-алканов в процессах седиментогенеза и раннего диагенеза, можно по характерным хроматографическим пикам, групповому составу, содержанию и соотношению молекулярных компонентов указать преобладающий тип ОВ (Артемьев, 1993; Беляев, 2015; Немиров-

Сокращения: ГБ – гетеротрофные бактерии; ДО – донные отложения; кар – каротиноиды; КОЕ – колониеобразующие единицы; НОБ – нефтеокисляющие бактерии; ОВ – органическое вещество; СБ – сапрофитные бактерии; РПА – стандартный рыбопептонный агар; УВ – углеводороды; ФРБ – фенолрезистентные бактерии; Хл – хлорофилл; СRI (Carbon Preference Index) – индекс нечетности (отношение содержания гомологов с нечетным и четным числом атомов); С_{орг} – общий органический углерод.



Рис. 1. Карта-схема района исследования. *1* – станции отбора проб, *2* – зона осушки, *3* – железная дорога, *4* – автомобильная дорога, *5* – полигон хранения твердых отходов, *6* – нефтехранилище.

ская, 2004; Пересыпкин, Романкевич, 2010; Петров, 1974; Hockun et al., 2016; Nishimura, Baker, 1986; Peters, Moldowan, 1994; Renee et al., 2016).

Цель работы — выявить основные закономерности содержания, распределения и состава ОВ в ДО эстуариев малых рек Мучке и Токи бассейна Татарского пролива.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Малые реки Токи и Мучке протяженностью до 40 км берут начало на восточном макросклоне Северного Сихотэ-Алиня и впадают в Татарский пролив в районе пос. Ванино (рис. 1). Устьевая область р. Токи включает в себя одноименное озеро, сообщающееся с бухтой короткой (до 30 м) протокой шириной 12 м. Площадь оз. Токи 0.23 км², в отлив зона осушки достигает 20%. Озеро Мучке расположено в 1.1 км выше места впадения р. Мучке в одноименную бухту и имеет площадь водного зеркала 0.59 км². В районе исследования приливы имеют неправильный полусуточный характер, их высота 0.3–1.0 м. Исследуемые водные объекты испытывают антропогенную нагрузку: русла пересекаются автомобильным и железнодорожным мостами, на водосборе р. Токи расположен полигон хранения твердых отходов пос. Ванино, на южном берегу оз. Мучке находится нефтехранилище, а в бухте Мучке действует морской угольный терминал.

Схема расположения гидролого-гидрохимических и гидробиологических станций для изучения эстуариев представлена на рис. 1. Съемку проводили 23 и 24 июля 2014 г. в период совпадения речной межени и высокого прилива на трех станциях каждого из эстуариев. Пробы поверхностных слоев (0-5 см) ДО отбирали по отливу трубчатым стратометром. На каждой станции фиксировали глубину, соленость, температуру и рН придонной воды при помощи кондуктометра WQC-24 (DKK-TOA Corporation, Япония). Фотосинтетические пигменты определяли согласно стандарту (ГОСТ 17.1.4.02-90...) в вариации применительно к определению растительных пигментов в донных отложениях (Сигарева, 2012). Концентрацию пигментов определяли на спектрофотометре модели UVmini-1240 производства фирмы Shimadzu (Япония).

Микробиологические посевы проводили в полевой лаборатории не позднее 1 ч после отбора проб, согласно общепринятым в водной микробиологии методам (Кузнецов, Дубинина, 1989). Численность эвтрофной группы СБ определяли на РПА. На РПА, разбавленном в 10 раз, определяли численность ГБ, потребляющих умеренные концентрации ОВ. Численность НОБ выявляли на среде Раймонда с нефтью, численность ФРБ – на среде РПА:10 с внесением фенола в концентрации 1 г/л. Результаты подсчета выражали в

Станция	Осадок	Расстояние от моря, км	Глубина, м	Придонная вода			C %	$VP r (\pi s^3)$
				<i>S</i> , епс	<i>T</i> , °C	pН	C _{opr} , <i>i</i>	у D , MI/ДМ
M1	Песчанистый ил	2.1	0.40	0.00	16.0	6.62	3.53	0.55
M2	Илистый песок	1.5	0.45	2.97	22.6	7.37	3.70	1.47
M3	Песчанистый ил	1.1	0.70	4.55	22.3	7.58	0.47	0.12
T1	Илистый песок	0.45	1.20	0.47	18.3	6.57	0.55	0.07
T2	Черный ил с запахом H ₂ S	0.25	0.52	10.58	20.3	7.07	7.29	0.23
T3	Серый мелкий песок	0.03	0.30	15.34	20.2	7.35	0.08	0.01

Таблица 1. Гидролого-гидрохимическая характеристика эстуариев малых рек Мучке и Токи

Примечание. *S* – соленость, епс (единица практической солености по электропроводности); *T* – температура. С_{орг} – общий органический углерод.

численности КОЕ микроорганизмов в 1 г сырого грунта.

Содержание Сорг определяли методом мокрого сжигания с фотометрическим окончанием в воздушно-сухой навеске. Определение массовой доли УВ в ДО выполняли по методике (ПНД Ф, 2005). УВ выделяли экстракцией четыреххлористым углеродом и очищали от сопутствующих полярных соединений на колонке с оксидом алюминия второй степени активности по Брокману. Измерения проводили на концентратомере KH-2 ("Сибэкоприбор", Россия). Элюаты четыреххлористого углерода, оставшиеся от количественного анализа УВ, использовали для хроматографического анализа н-алканов, который осуществляли на газовом хроматографе НР6890 серии 2 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка Ultra 125 м × 0.32 мм × 0.25 мкм в режиме от 60 до 280°С (Фомин, 2000). Хроматограммы обрабатывали с помощью программы HP3365, версия A03.01 HeWlett Packard 1992 г.

Химические анализы проводили в Центре коллективного пользования "Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов" при Институте водных и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Органический углерод и углеводороды. Пространственное распределение C_{opr} было крайне неравномерным и в зависимости от типа ДО колебалось в оз. Мучке от 0.47 до 3.70%, в оз. Токи от 0.08 до 7.29% (табл. 1). Максимальное содержание C_{opr} выявлено в илах на середине оз. Токи (ст. T2), минимальное – в мелких песках на выходе из этого озера (ст. T3). В ДО верхней части эстуария р. Мучке (ст. М1) с зарослями зостеры содержание C_{opr} существенно превышало таковое аналогичного участка оз. Токи (ст. T1).

Содержание УВ колебалось от концентраций на грани чувствительности прибора в песках проточного участка оз. Токи (ст. Т3) до аномально высокого уровня 1.47 мг/г в илистых песках оз. Мучке (ст. М2) вблизи нефтебазы (табл. 1). Доля УВ в содержании C_{opr} в последнем случае была ~4%, что характерно для нефтезагрязненных осадков (Немировская, 2004). В оз. Токи максимальное количество УВ выявлено в илах центральной части (ст. Т2) с самой высокой концентрацией C_{opr} (табл. 1).

Фитопигменты. Общее содержание фитопигментов в ДО оз. Мучке варьировало от 42.60 до 311.00 мкг/г и в среднем было 172.29 мкг/г (табл. 2). Максимальное количество пигментов, наблюдаемое в южной части озера (ст. М2), снижалось к верхней части эстуария (ст. М1) почти в 2, а к нижней его части – в >7 раз.

В оз. Токи общее содержание пигментов изменялось от 5.53 до 130.92 мкг/г, их среднее содержание 57.12 мкг/г было в 3 раза ниже, чем в ДО оз. Мучке. Максимальная концентрация пигментов выявлена в сероводородных илах ст. Т2. В ДО верхней части эстуария (ст. Т1) их содержание было меньше в 3.7 раза, а в песках проточного участка (ст. Т3) зафиксированы следовые их количества.

Состав фотосинтетических пигментов в ДО изменялся в зависимости от типа осадков и гидродинамической активности. На ст. Т2 преобладание каротиноидов (Хл a/Σ кар = 0.9) свидетельствовало о замедлении развития фитобентосного сообщества, вероятно, вследствие токсичного воздействия сероводорода, присутствующего в илах центральной части оз. Токи. Содержание Хл *а* в илистых осадках исследованных эстуариев достигало ~170 мкг/г (в среднем 72.3 мкг/г), его доля от суммы хлорофиллов – 88.4–94.2%. Исключением были пески проточного участка оз. Токи (ст. Т3), где снижение доли Хл *а* до 25.9% сопровождалось снижением его содержания в ДО до минимума – 0.94 мкг/г.

Бактериобентосные сообщества. На станциях оз. Мучке численность ГБ варьировала в пределах

Стонния		$V = a/\Sigma vop$				
Станция	Хла Хль Хл		Хл с	∑кар.	лл <i>и</i> / <u>Д</u> кар.	
M1	90.74	5.46	0.73	66.34	1.37	
M2	168.63	9.65	0.78	131.94	1.28	
M3	24.18	2.53	0.63	15.26	1.58	
T1	18.96	1.26	0.74	13.96	1.36	
T2	58.99	5.34	1.11	65.48	0.90	
T3	0.94	0.67	2.02	1.90	0.49	

Таблица 2. Содержание фитопигментов в ДО эстуариев рек Мучке и Токи

Таблица 3. Состав бактериобентосных сообществ эстуариев рек Мучке и Токи

Cranner						
Станция	СБ (×10 ⁴)	ГБ (×10 ⁵)	НОБ (×10 ⁴)	ФРБ (×10 ³)	I D/CD	
M1	1.1	2.9	5.3	1.0	2.4	
M2	8.0	13.8	9.0	3.5	17.3	
M3	10.8	11.1	3.5	3.5	10.3	
T1	10.7	3.2	4.9	7.5	3.0	
T2	9.6	3.0	5.1	3.0	3.1	
T3	3.7	3.5	6.6	5.0	9.5	

одного порядка при максимальном содержании в илистых осадках ст. М2. В ДО оз. Токи численность ГБ колебалась незначительно и не превышала 3.5×10^5 КОЕ/г, что в ~3 раза ниже среднего показателя (9.3×10^5 КОЕ/г) в ДО оз. Мучке (табл. 3).

Показатели численности эвтрофной группы СБ в ДО эстуариев существенно не различались, за исключением грунтов пресноводного участка оз. Мучке (ст. М1), где численность СБ была на порядок ниже, чем в ДО мезогалинной зоны эстуария.

В оз. Мучке отношение $\Gamma E/CE > 10$ указывало на преобладание поздних этапов деструкции OB. В оз. Токи это отношение было <10, что свидетельствует о седиментации свежего, слабо разложенного OB, которое приводит к увеличению численности копиотрофов в бактериобентосном сообществе.

В сообществе бактериобентоса оз. Токи средняя численность бактерий, адаптированных к высоким концентрациям фенолов, почти в 2 раза превышала таковую в ДО оз. Мучке, что указывает на постоянное присутствие в ДО оз. Токи соединений фенольной природы. Их источниками здесь могут служить продукты микробиологической деструкции биомассы морских красных и бурых водорослей (Пересыпкин и др., 2004).

Максимальная численность НОБ зарегистрирована в осадках оз. Мучке, загрязненных нефтепродуктами (ст. М2) при их максимальной доле (6.5%) в составе сообщества ГБ. В ДО оз. Токи с умеренным содержанием УВ доля НОБ в сообществе бактериобентоса была 15.3–18.8%.

Молекулярный состав *н***-алканов в донных осад**ках. Анализ распределения *н*-алканов выявил различия в составе OB осадков исследованных эстуариев (рис. 2). Была предпринята попытка количественной оценки вклада различных биотических компонентов в состав OB малых эстуариев. Тип OB характеризовали по вкладу *н*-алканов — маркеров соответствующих продуцентов (Беляев, 2015; Немировская, 2004; Пересыпкин, Романкевич, 2010; Петров, 1974; Boulobassi, Saliot, 1993; Hockun et al., 2016; Nishimura, Baker, 1986; NRC, 2003; Peters, Moldowan, 1994; Renee et al., 2016) (табл. 4).

Наиболее близкими по составу *н*-алканов были осадки станций M1, M2, T1, характеризующиеся доминированием низкомолекулярных гомологов – $\sum C_{11}-C_{22}/\sum C_{23}-C_{35} = 2.14-4.33$. Вследствие низкого содержания УВ в песчанистых осадках ст. М3 высокомолекулярные гомологи в составе *н*-алканов не выявлены (табл. 4, рис. 2). В песках ст. Т3 содержание УВ было ниже чувствительности прибора, поэтому анализ *н*-алканов не проводили.

Величина СРІ характеризует зрелость ОВ и может быть использована для разделения незрелого и/или непреобразованного ОВ (с повышен-



Рис. 2. Относительное распределение *н*-алканов и *изо*-алканов в донных осадках эстуариев рек Мучке и Токи: а – М1, б – Т1, в – М2, г – Т2, д – М3. Пр – пристан, Фт – фитан. По шкале абсцисс – число атомов углерода.

ной нечетностью УВ) и зрелого ОВ или нефтей с выравненным содержанием четных и нечетных гомологов (Peters, Moldowan, 1994). Судя по величине СРІ, ОВ большинства исследованных осадков представлено малопреобразованным незрелым OB.

Отношение изо-алканов (i) — пристана к фитану — отражает условия формирования OB. Некоторое преобладание пристана над фитаном (i-C₁₉/i-C₂₀ = 1.05) отмечено в осадках верховья эстуария р. Мучке (ст. М1), что характерно для OB с большим вкладом наземной растительности, сформированного в окислительных условиях (Беляев, 2015; Данюшевская и др., 1990; Реters, Moldowan, 1994). В остальных случаях величина данного отношения <1 характеризует преобладание восстановительных условий формирования OB, исходным материалом которого служили морские организмы (Конторович и др., 2006; Boulobassi, Saliot, 1993; Peters, Moldowan, 1994). В основном содержание *н*-алканов (*n*) было выше, чем изопреноидов – (*i*-C₁₉/*n*-C₁₇ = 0.28–0.73; *i*-C₂₀/*n*-C₁₈ = 0.8–1.87), что указывает на постоянное поступление свежих УВ (Boulobassi, Saliot, 1993).

Самое высокое содержание *н*-алканов, маркирующих активно протекающие процессы трансформации УВ – содержание С₁₆ и соседних с ним

Показатель	Станция						
Показатель	M1	M2	M3	T1	T2		
C _{opr} , %	3.53	3.70	0.47	0.55	7.29		
Содержание УВ, мг/г	0.55	1.47	0.12	0.07	0.23		
Диапазон идентифицированных гомологов	$C_{12} - C_{29}$	$C_{12} - C_{30}$	$C_{12} - C_{22}$	C ₁₄ -C ₂₇	C ₁₇ -C ₃₅		
$\Sigma C_{11} - C_{22} / \Sigma C_{23} - C_{35}$	2.14	3.25	—	4.33	0.15		
CPI	0.96	1.18	0.61	1.40	2.48		
Пристан/фитан (<i>i</i> -C ₁₉ / <i>i</i> -C ₂₀)	1.05	0.65	_	0.53	0.38		
$i - C_{19}/n - C_{17}$	0.33	0.73	—	0.28	0.40		
$i - C_{20}/n - C_{18}$	0.80	1.87	—	0.90	0.81		
$\Sigma C_{15}, C_{16}, C_{17}, \%$	34.03	28.39	49.91	46.41	1.99		
∑С ₁₂ −С ₁₆ , % (жидкие <i>н</i> -алканы)	31.67	17.32	57.67	25.87	—		
∑C ₁₅ , C ₁₇ , C ₁₉ , % (микроводоросли)	17.07	24.39	38.11	34.80	5.80		
ΣС ₂₁ , С ₂₃ , С ₂₅ , % (макрофиты)	3.40	3.00	—	8.26	13.46		
∑С _{16,} С ₂₀ −С ₂₄ , % (бактериальные <i>н</i> -алканы)	16.96	15.63	16.02	2.00	11.00		
$\Sigma C_{27}, C_{29}, C_{31}, \%$ (наземная растительность)	18.00	6.48	—	8.07	34.24		

Таблица 4. Содержание, групповой и молекулярный состав *н*-алканов в донных осадках эстуариев рек Мучке и Токи

Примечание. "-" - *н*-алканы не обнаружены.

гомологов ΣC_{15} , C_{17} (Немировская, Сивков, 2012; Ladygina, 2006; Wang, Fingas, 2003), было выявлено в осадках проточных станций M3 и T1 (49.91 и 46.41% соответственно).

Содержание жидких гомологов варьировало от 17.3 до 57.7% суммы н-алканов. Их присутствие в осадках ст. М1 в сочетании с близким содержанием нечетных и четных гомологов (CPI = 0.96) характеризует присутствие УВ нефтяного генезиса. Их источником служит регулярный сток с автомобильного моста через р. Мучке. Среди выявленных в осадках ст. МЗ короткоцепочечных гомологов С₁₂-С₂₂, жидкие *н*-алканы составляли большую часть (57.67% суммы), из них на C₁₂ (додекан), обычно входящего в состав горюче-смазочных материалов, приходился 31%. В осадках ст. МЗ жидкие н-алканы могут иметь смешанный генезис - поступать поверхностным стоком в нетрансформированном виде, а также являться промежуточными продуктами микробиологической деструкции высокомолекулярных УВ в осадках. В пользу последнего свидетельствует высокое содержание маркеров микробиологической трансформации $\overline{YB} - \sum C_{15}, C_{16}, C_{17} = 49.91\%$ суммы.

Вклад маркеров микроводорослей был от 5.8 до 38.1% при максимальной их доле в составе низкомолекулярных *н*-алканов на ст. М3, и минимальной — на ст. Т2 (табл. 4).

В формировании УВ в осадках эстуария р. Мучке вклад морских водорослей невелик – ≤3.4%, что обусловлено удаленностью внутреннего эстуария от взморья. В эстуарии р. Токи, непосредственно связанном с морем, доля маркеров макрофитов ΣC_{21} , C_{23} , C_{25} в составе OB увеличивалась, особенно в его центральной части (ст. Т2). При этом их роль в составе OB ограничивается тем, что морской растительный материал легко подвергается микробиологическому разложению.

Бактериальная продукция включает в себя вещества, продуцируемые непосредственно клеткой, а также продукты микробиологической деструкции высокомолекулярных соединений в ДО. Ее доля в составе УВ исследованных осадков варьировала от 2 до 17% суммы *н*-алканов. В осадках эстуария р. Мучке вклад бактериальной продукции был выше, чем в эстуарии р. Токи (табл. 4).

Вклад терригенного органического материала в формирование OB исследованных осадков определяется наличием максимумов при C_{27} , C_{29} , C_{31} в длинноцепочечной области спектров *н*-алканов (рис. 2), характерных для остатков восков высших растений и обнаруженных в ДО всех станций за исключением ст. МЗ. Их суммарная доля (ΣC_{27} , C_{29} , C_{31}) в составе *н*-алканов варьировала от 6.5 до 34.2%, при максимальной ее величине в осадках ст. Т2.

Особое место занимал состав УВ центральной части эстуария р. Токи (ст. Т2). Здесь в отличие от других осадков в составе *н*-алканов преобладали длинноцепочечные гомологи – $C_{11}-C_{22}/\Sigma C_{23}-C_{35} = 0.15$. Среди них маркеры

ОВ терригенного генезиса ΣC_{27} , C_{29} , C_{31} составляли 34.24%, что значительно выше, чем в составе *н*-алканов других станций. В высокомолекулярной области спектра выявлена относительно высокая (20.76%) доля *н*- C_{34} (тетратриаконтан), отсутствующего в составе *н*-алканов ДО других станций. Величина CPI = 2.48 характеризует слабую степень преобразованности OB, что обусловлено постоянным поступлением свежего терригенного OB с речным и поверхностным стоками и его консервацией в восстановленных илах. На это же указывает низкая доля маркеров биотрансформации – ΣC_{15} , C_{16} , C_{17} равна ~2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различия в условиях солености внутренних эстуариев рек Мучке и Токи определяются степенью их удаленности от морской акватории, влияющей на водообмен с морем, а также величиной площади водного зеркала, очертаниями береговой линии. На момент совпадения речной межени и высокого прилива в июле 2014 г. внутренний эстуарий р. Мучке характеризовался олигогалинной зоной с градиентом солености 0-4.55 епс. Величина градиента солености в эстуарии р. Токи была 0-15.34 епс (олиго- и мезогалинная зоны), что обусловлено интенсивным водообменом внутреннего эстуария р. Токи с морем, малой его площадью, а также его сжатостью по разрезу "река-море".

Наиболее общая закономерность распределения Сорг в ДО исследованных эстуариев – резкое снижение его содержания в грунтах нижних проточных участков по сравнению с заиленными осадками их слабопроточных участков. Сравнение полученных результатов с данными по содержанию Соорг в осадках эстуариев рек Амурского залива (Приморский край) показало, что в песчаных грунтах участков с высокой динамикой вод содержание Сорг находится на близком уровне – 0.66%. Это объясняется периодическим взмучиванием осадков и вымыванием ОВ из верхнего слоя в море (Марьяш и др., 2010). Локальное накопление большого количества OB ($C_{opr} = 7.3\%$) в центральной части оз. Токи, по-видимому, обусловлено тем, что процесс поступления ОВ преобладает над процессами его деструкции, что характерно для восстановительных условий в ДО, способствующих сохранению в них исходного ОВ.

Важный источник ОВ в ДО малых эстуариев – взвешенное вещество, поступающее с речным стоком и оседающее в гравитационной зоне маргинального фильтра (Лисицын, 2008). Ранее нами показано (Гаретова и др., 2016), что содержание взвеси в воде рек Мучке и Токи составляло 24.9 и 13.3 мг/л соответственно, при этом на долю С_{орг} в составе взвеси р. Мучке достигало 82.7%, в р. То-ки – 69.2%.

Распределение УВ по площади дна исследованных эстуариев было неравномерным и имело определенное сходство с распределением ОВ, поскольку максимальные концентрации УВ были выявлены на станциях с максимальным для каждого водного объекта содержанием $C_{\rm opr}$. Однако содержание УВ в осадках и их доля в $C_{\rm opr}$, характеризующие уровень загрязнения, существенно различались.

Фоновые концентрации УВ обычно не превышают 10 мкг/г в песчанистых и до 100 мкг/г в илистых осадках (Галимов и др., 2006; Tolosa et al., 2004), при этом их доля обычно ≤1% от Сорг (Немировская, 2004). В ДО исследованных эстуариев, кроме проточных участков оз. Токи (ст. Т1 и Т3), превышение фонового уровня УВ было от 1.2 до 14 раз. Осадки оз. Мучке подвержены антропогенному нефтяному загрязнению: превышение фонового уровня содержания УВ в 5.5 и 1.2 раз выявлено в песчанистых илах станций M1 и M3, а их доля в составе Сорг составляла 2.4 и 1.8% соответственно. Наиболее загрязнены нефтепродуктами осадки на участке непосредственного стока с территории нефтебазы (ст. М2), где содержание УВ превышало фоновый уровень в 14 раз, а доля УВ в Сорг была на уровне 4%. Содержание УВ в органогенных осадках центральной части оз. Токи также превышало фоновый уровень для данного типа осадков (в 2.3 раза), но в отличие от осадков оз. Мучке доля УВ в Соорг здесь была 0.31%, что указывает на их биогенный генезис.

Фотосинтетические пигменты в ДО служат маркерами ОВ, синтезированного фитопланктоном, фитобентосом, высшей водной растительностью, пурпурными и зелеными бактериями. Характер распределения Соорг и фитопигментов в ДО исследованных эстуариев указывает на их единый источник происхождения (рис. 3). Среднее содержание фитопигментов в ДО оз. Мучке в 3 раза выше, чем в оз. Токи, в большей степени подверженному влиянию приливо-отливных течений. В верхних слоях ДО слабопроточных участков озер сложились благоприятные условия для сохранения ОВ и осадочного хлорофилла изза обеднения ДО кислородом, поэтому содержание Хл а в осадках эстуариев рек Мучке и Токи достигало высоких значений (до 170 мкг/г). Эти показатели значительно выше, чем в осадках Амурского залива (Японское море), где его содержание не превышало 19 мкг/г (Марьяш и др., 2010; Поляков и др., 2012). Литературные данные по вкладу микрофитобентоса в органическое вещество ДО противоречивы. Так, в осадках эстуариев Японского моря доля углерода микрофитобентоса в ДО была незначительна (1-2% общего Сорг осадка) (Марьяш и др., 2010; Поляков и др., 2012).



Рис. 3. Содержание OB и фитопигментов в ДО эстуариев р. Мучке (ст. M1-M3) и р. Токи (ст. T1-T3). $1 - C_{opr}$, 2 - сумма фитопигментов, <math>3 -соленость придонной воды.

Вместе с тем, анализ данных для разнотипных водных объектов показал, что в мелководных зонах вклад микрофитобентоса в органическое вещество ДО максимален (Сигарева, 2006).

Определенный вклад в пигментный фонд и формирование OB в осадках исследованных водных объектов вносит фитопланктон. В частности, пресноводные виды фитопланктона оказываются в соленой воде, что вызывает лизис клеток и их осаждение на дно (Dagg et al., 2008). Наши исследования (Гаретова и др., 2016) показали, что содержание Хл *а* в воде оз. Мучке было 1.2–4.3 мкг/л, в оз. Токи – 2.2–15.2 мкг/л. При этом максимальные его концентрации в воде соответствовали участкам депонирования C_{opr} и фитопигментов в ДО (ст. М2 и Т2).

В ДО бактерии одновременно участвуют в процессах образования, деструкции и трансформации ОВ. В условиях флюктуирующих факторов водной среды эстуариев, в частности солености, речной бактериопланктон может отмирать и оседать на дно. По нашим данным (Гаретова и др., 2016), численность ГБ в воде оз. Мучке была 1.0-9.6 тыс. КОЕ/мл, в оз. Токи -7.7-24.0 тыс. КОЕ/мл, что на 2-3 порядка ниже, чем в ДО. Продукция бактериобентоса может варьировать от 10 до 60% суммарной продукции бактериобентоса и бактериопланктона, а его доля в суммарной продукции редуцентов увеличивается с уменьшением глубины водного объекта (Бульон, 2012). Важное отличие бактериобентосного сообщества оз. Токи – увеличение доли НОБ в составе гетеротрофов до 15.3-18.8%, что выше условной границы 10%, характеризующей способность сообщества к утилизации УВ (Патин, 2001). На фоне умеренного содержания УВ и низкой его доли в составе C_{opr} (до 0.31%) это может быть обусловлено присутствием в илистых осадках оз. Токи преимущественно биогенных УВ.

Анализ распределения *н*-алканов показал, что состав OB в осадках исследованных эстуариев определяется характером исходного органического материала — биомассы микро- и макроводорослей, терригенных растительных остатков, бактерий, а также наличием УВ нефтяного генезиса. Однако вклад различных компонентов в состав OB в первую очередь определяется гидролого-морфологическими особенностями эстуариев.

В осадках удаленного от моря эстуария р. Мучке ОВ по типу – смешанное, т.е. автохтонно-аллохтонное с участием нефтяных УВ. Автохтонная составляющая представлена ОВ планктоногенного и бактериального генезиса. Заметное влияние терригенного ОВ отмечено только в осадках верховья и прибрежной части эстуария р. Мучке. Обращает на себя внимание высокая доля жидких гомологов в составе н-алканов осадков оз. Мучке. Будучи жидкостями, *н*-алканы С₁₀-С₁₆ быстрее подвергаются микробиологическому окислению по сравнению с твердыми н-алканами. Обычно присутствие жидких н-алканов в составе УВ предполагает поступление свежего нефтяного загрязнения. При хроническом загрязнении нефтепродуктами в ДО накапливаются тяжелые фракции нефтяных УВ. Вероятно, жидкие н-алканы в ДО оз. Мучке служат промежуточными продуктами микробиологического окисления высокомолекулярных нефтяных УВ. В ДО участка непосредственного поступления нефтепродуктов (ст. М2) сформирована зона с преобладанием анаэробных условий, поэтому микробиологическое окисление высокомолекулярных УВ здесь затруднено, о чем свидетельствует снижение доли жидких н-алканов и маркеров напряженности микробиологических процессов ΣC_{15} , C_{16} , C_{17} .

Другая особенность ДО застойной зоны эстуария р. Мучке (ст. М2) – высокое содержание изо-алканов (фитана (15.95%), пристана (10.44%)). Известно, что эти углеводороды образуются при разложении фитола – основного компонента хлорофилла (Петров, 1974). По-видимому, высокое содержание указанных изо-алканов обусловлено высоким уровнем первичной продукции в прибрежной части эстуария р. Мучке, что подтверждается максимальным (168.63 мкг/г) содержанием Хл а. Известно, что невысокие концентрации УВ способны стимулировать развитие микроводорослей (Немировская, 2004; Немировская, Сивков, 2012; Патин, 2001). Выявленное в осадках ст. М2 преобладание фитана над н-С₁₈ наблюдалось также в нефтезагрязненных органогенных осадках пресноводных озер (Кульков и др., 2017).

Особенность эстуария р. Токи, характеризующегося интенсивным водообменом с морем, накопление большого количества ОВ в осадках центральной части за счет морского растительного материала (остатки макрофитов и морских трав), регулярно поступающего с приливами и штормами. За счет малых глубин и приливо-отливных течений в оз. Токи осадки подвергаются перемыву и аэрации. В результате диагенез происходит одновременно в восстановительных и окислительных условиях. В зависимости от гидродинамических особенностей в оз. Токи выявлены две локальные зоны с OB различного генезиса.

В формировании ОВ проточного участка в верхней части эстуария р. Токи заметную роль играют микроводоросли (34.8% суммы *н*-алканов). Вероятно, здесь при увеличении солености происходит гибель и осаждение пресноводного фитопланктона, что согласуется с представлениями о зоне лавинной седиментации маргинальных фильтров (Лисицын, 2008). Доля маркеров наземной растительности в балансе УВ составляет ~8%, что равноценно вкладу морских макрофитов на данном участке эстуария. Такая картина не характерна для эстуариев крупных рек, где в ДО верховьев эстуариев преобладает ОВ терригенного генезиса (Кравчишина, 2007; Лисицын, 2008; Пересыпкин, Романкевич, 2010). В случае с малым эстуарием р. Токи, влияние морского ОВ на состав осадков его верховья обусловлено преобладанием морских течений по сравнению с речным стоком. За счет этого морской растительный материал достигает верховья эстуария, где происходит его захоронение и дальнейшая трансформация.

В ДО застойной зоны центральной части эстуария р. Токи формируется ОВ, в котором доминируют высокомолекулярные соединения – $\sum C_{23}-C_{35} = 84\%$. Среди них компоненты, входящие в состав восков и смол высшей растительности, составляют 34.24% суммы *н*-алканов. Преобладающий в осадках анаэробиоз препятствует микробиологической трансформации исходного ОВ, что способствует его накоплению и консервации. Об этом свидетельствует низкое содержание *н*-алканов средней молекулярной массы $\sum C_{20}-C_{24}$, маркирующих вклад продуктов биодеградации в общую сумму УВ (Шульга и др., 2010), а также отсутствие жидких *н*-алканов, обнаруживаемых в осадках других станций.

Наблюдаемое в отдельных случаях доминирование индивидуальных четных и нечетных *н*-алканов как в низкомолекулярной, так и высокомолекулярной областях спектров, а также высокое относительное содержание *изо*-алканов фитана и пристана может быть результатом бактериальной деятельности. Среди гетеротрофных бактерий родов *Pseudomonas* и *Arthrobacter*, широко распространенных в водных экосистемах, обнаружена способность к синтезу *н*-алканов с длиной углеродной цепи до C_{35} (Николаев и др., 2001; Пошибаева, 2015; Ladygina et al., 2006). Имеются данные, что пристан и фитан синтезируют многие

бактерии и археи, при этом в биомассе архей содержание фитана намного больше, чем в растениях (Чудецкий, 1998, 2002). С учетом этого можно предположить, что вклад бактериальной биомассы и продуктов микробиологической деструкции в состав ОВ осадков значительно выше, чем оцениваемый с использованием традиционных маркеров ОВ бактериального генезиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание Сорг, УВ, фитопигментов и бактерий зависит от типа осадков. Более высокие показатели содержания данных компонентов выявлены в илистых отложениях исследованных эстуариев. Изменчивость значений концентраций УВ (0.55–1.47 мг/г) по площади дна эстуариев и в составе ОВ (0.31-4.0% от Соорг) обусловлена гидродинамикой малых эстуариев, которая отражается на окислительно-восстановительных условиях в поверхностном слое осадков. Вследствие накопления и избирательного сохранения парафиновых УВ при биотрансформации различных компонентов ОВ создаются высокие фоновые значения УВ в донных осадках. На примере эстуария р. Токи с интенсивным водообменном с морем показано, что высокая скорость осадконакопления способствует образованию локальных депоцентров ОВ, где поступление и накопление органического материала различного генезиса опережает его диагенетическую переработку. Установлено, что для нефтезагрязненных осадков оз. Мучке характерно не только высокое содержание УВ, их доли от Сорг, высокая численность НОБ, но и наличие в составе н-алканов жидких гомологов, значительной доли изо-алканов и их преобладание над соответствующими н-алканами. Использование анализа молекулярного состава УВ в дополнение к традиционным аналитическому и гидробиологическому подходам позволяет расширить представление о процессах формирования состава ОВ в ДО малых эстуариев и дать объективную оценку наличия техногенного загрязнения районов с высоким уровнем продуцирования ОВ.

По составу *н*-алканов в ДО исследованного района Татарского пролива выявлено несколько генетических типов OB, тесно связанных со спецификой осадконакопления, гидродинамикой вод, морфологическими особенностями эстуариев и антропогенным воздействием. ОВ первого типа – гидробионтно-терригенное – приурочено к осадкам устьевых участков рек и олигогалинной зоны эстуариев (ст. М1, М3, Т1). ОВ второго типа – гидробионтно-антропогенное с преобладанием УВ нефтяного генезиса – наблюдается в песчанистых илах застойной части эстуария р. Мучке (ст. М2). ОВ третьего типа – терригенно-гидробионтное, сформировано в анаэробных условиях центральной части эстуария р. Токи (ст. Т2). В поверхностном слое осадков активно идут окислительно-восстановительные процессы трансформации УВ. Об этом свидетельствуют высокое содержание НОБ в бактериобентосном сообществе, а также высокая доля *н*-алканов — маркеров процессов биотрансформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.И. Левшиной (Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения РАН) за помощь в выполнении анализов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0294-2014-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемьев В.Е. 1993. Геохимия органического вещества в системе река-море. Москва: Наука.
- Беляев Н.А. 2015. Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря. Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. Москва: Ин-т океанологии.
- Бульон В.В. 2012. Продукция органического вещества и ее трансформация в озерных экосистемах // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: Матер. V Всерос. симп. с международным участием. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. С. 356.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В. 2006. Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря) // Фундаментальные исследования океанов и морей. Т. 2. Москва: Наука. С. 440.
- Гаретова Л.А., Левшина С.И., Фишер Н.К. и др. 2016. Распределение органического вещества, фитопигментов и гетеротрофных бактерий вдоль градиента солености в эстуариях малых рек бассейна Татарского пролива // Известия ТИНРО. Т. 184. С. 219.
- ГОСТ 17.1.4.02-90. 1990. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла а. ИПК. Москва: Изд-во стандартов.
- Данюшевская А.И., Петрова В.И., Яшин Д.С. 1990. Органическое вещество донных отложений полярных зон Мирового океана. Москва: Недра.
- Конторович А.Э., Кашинцев В.А., Москвин В.И. 2006. Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия. Т. 46. № 4. С. 1.
- Кравчишина М.Д. 2007. Вещественный состав водной взвеси Белого моря: Автореф. дис. ... геол.-минерал. наук. Москва: Ин-т океанологии.
- *Кузнецов С.И., Дубинина Г.А.* 1989. Методы изучения водных микроорганизмов. Москва: Наука.
- Кульков М.Г., Заров Е.А., Филиппов И.В. 2017. Выявление критериев нефтезагрязненности органогенных донных отложений методом хромато-масс-

спектрометрии // Водные ресурсы. Т. 44. № 2. С. 191.

- *Лисицын А.П.* 2008. Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. Москва: Наука. С. 159.
- Марьяш А.А., Ходоренко Н.Д., Звалинский В.И. и др. 2010. Хлорофилл, гуминовые вещества и органический углерод в эстуарии реки Раздольная в период ледостава // Вестник ДВО РАН. № 6. С. 44.
- *Немировская И.А.* 2004. Углеводороды в океане (снеглед-вода-донные осадки). Москва: Научный мир.
- *Немировская И.А., Сивков В.В.* 2012. Особенности распределения углеводородов в юго-восточной части Балтийского моря // Океанология. Т. 52. № 1. С. 40.
- Николаев Ю.А., Паников Н.С., Лукин С.М. и др. 2001. Насыщенные С₂₁-С₃₃ углеводороды-авторегуляторы адгезии *Pseudomonas fluorescens* на стекле // Микробиология. Т. 70. № 2. С. 174.
- Патин С.А. 2001. Нефть и экология континентального шельфа: Москва: Всерос. НИИ рыб. хоз-ва и океанографии.
- *Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А.* 2010. Биогеохимия лигнина в Мировом океане. Москва: ГЕОС.
- Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А., Александров А.В. 2004. Исследование состава органического вещества донных отложений Норвежского моря // Океанология. Т. 44. № 6. С. 854.
- Петров А.А. 1974. Химия алканов. Москва: Наука.
- 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. Москва: Гос. комитет РФ по охране окружающей среды.
- Поляков Д.М., Ходоренко Н.Д., Марьяш А.А. 2012. Некоторые аспекты накопления органического вещества субколлоидной фракцией донных осадков на барьере "река—море" (р. Раздольная—Амурский залив) // Вестник ДВО РАН. № 6. С. 89.
- Пошибаева А.Р. 2015. Биомасса бактерий как источник углеводородов нефти: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва.
- Сигарева Л.Е. 2006. Формирование и трансформация фонда растительных пигментов в водоемах верхневолжского бассейна: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Москва.
- Сигарева Л.Е. 2012. Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. Москва: Товарищество научных изданий КМК.
- Фомин Г.С. 2000. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. Москва: Протектор.
- *Чудецкий М.Ю.* 1998. Бактерии в нефтяных залежах, хемофоссилии и геохимические типы нефтей // Углеводородные формации в геологической истории. Петрозаводск. С. 62.

- Чудецкий М.Ю. 2002. Микробиальный генезис изопреноидных хемофоссилии — ключ к расшифровке полигенности и вертикальной зональности нефтей // Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. Москва: ГЕОС. С. 152.
- Шульга Н.А., Пересыпкин В.И., Ревельский И.А. 2010. Изучение *н*-алканов в образцах гидротермальных отложений Срединно-Атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Океанология. Т. 50. № 4. С. 515.
- Boulobassi I., Saliot A. 1993. Inverstigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAN) // Oceanol. Acta. V. 16. № 2. P. 145.
- Callaway R., Grenfell S., Lonborg Ch. 2014. Small estuaries: Ecology, environmental drivers and management challenger // Estuar. Coast. Shelf. Sci. V. 150. P. 193.
- Dagg M.J., Bianchi T., McKee B. et al. 2008. Fates of dissolved and particulate materials from the Mississippi river immediately after discharge into the northern Gulf of Mexico, USA, during a period of low wind stress // Cont. Shelf Res. V. 28. P. 1443.
- Hockun K., Mollenhauer G., Ho S.L. et al. 2016. Using distributions and stable isotopes of *n*-alkanes to disentangle organic matter contributions to sediments of Laguna Potrok Aike, Argentina // Org. Geochem. V. 102. P. 110.
- Jickells T.D., Andrews J.E., Parkes D.J. et al. 2014. Nutrient transport through estuaries: the importance of the estu-

arine geography // Estuar. Coast. Shelf Sci. V. 150. P. 215.

- Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. 2006. A review on microbial synthesis of hydrocarbons // Process Biochemistry. V. 41. № 5. P. 1001.
- Nishimura M., Baker E.W. 1986. Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 50. P. 299.
- NRC. 2003. Oil in the Sea III: inputs, fates, and effects. Washington: D.C. NAS.
- *Peters K., Moldowan J.* 1994. The biomarker guide. Interpreting Molecular Fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersy: Prentice Hall.
- *Pye K., Blott S.J.* 2014. The geomorphology of British estuaries: the effects of geological controls, antectdent conditions and human activities // Estuar. Coast. Shelf Sci. V. 150. P. 196.
- Renee I.A., Khalil N.M., Roushdie M.I. 2016. Monitoring of pollution in sediments of the coasts in Egyptian Red Sea // Egyptian J. Petroleum. V. 25. № 1. P. 133.
- *Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Pollut. Bull. V. 48. P. 44.
- Wang Z., Fingas M.F. 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques // Mar. Poll. Bull. V. 47. P. 423.

Sources of Organic Matter in the Bottom Sediments of Small Rivers Estuaries in Basin of the Tatar Strait

L. A. Garetova^{1,} *, N. K. Fisher¹, and M. A. Klimin¹

¹Institute of Water and Ecological Problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russia *e-mail: micro@ivep.as.khb.ru

The distribution of organic matter, hydrocarbons, phytopigments and ecological-trophic groups of bacteriobenthos was investigated in the bottom sediments of the internal estuaries of the small rivers Muchke and Toki. The morphological and hydrological characteristics of estuaries influenced on quantitative and qualitative composition of the organic matter in bottom sediments. Investigation of the molecular and group composition of *n*-alkanes in bottom sediments identified the main genetic types of organic matter closely associated with the specific hydrodynamics of waters and sedimentation in small tidal estuaries.

Keywords: estuary, sediment, organic matter, hydrocarbons, phytopigments, heterotrophic bacteria, markers, *n*-alkanes