

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 550.45:574.24

### БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВ ПОБЕРЕЖЬЯ ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

© 2021 г. Л. А. Гаретова<sup>1,\*</sup>, Е. Л. Имранова<sup>1</sup>, О. А. Кириенко<sup>1</sup>, Н. К. Фишер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,  
ул. Дикопольцева, д. 56, Хабаровск, 680000 Россия

\*E-mail: [micro@ivep.as.khb.ru](mailto:micro@ivep.as.khb.ru)

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

Проведено исследование распределения органического вещества, углеводов, летучих органических соединений, фотосинтетических пигментов и микроорганизмов в типичных для юго-западного побережья Татарского пролива почвах в зимний период. В торфяных почвах содержание  $C_{\text{орг}}$  составляло 42–45, в буроземах 10.0–32.7, в техноземах 7.3–17.9%, содержание углеводов, соответственно, составляло 590–2780, 130–210 и 110–130 мг/кг. Суммарное содержание фитопигментов в торфяных почвах в среднем было в 6.5 раз выше, чем в буроземах. Во всех типах почв в составе пигментов преобладали каротиноиды. Численность гетеротрофных бактерий варьировала в зависимости от типа почвы (от 0.8 до 68.6 млн КОЕ/г). Доля нефтеокисляющих бактерий в почвенном бактериальном сообществе составляла от 18.2 до 87.5%, что указывает на высокую степень адаптации микробных сообществ к углеводам. В составе летучих органических соединений преобладали продукты спиртового, ацетонового и метанового брожения. Данные по содержанию углеводов и результаты молекулярного и группового состава *n*-алканов в торфяных почвах показали, что природные *n*-алканы торфов могут стать причиной возникновения дополнительного углеводородного фона, который с помощью применяемого метода ИК-спектрофотометрии идентифицируется как нефтяные углеводороды.

**Ключевые слова:** торфяная почва, буроземы, техноземы, органическое вещество, углеводороды, *n*-алканы, фитопигменты, микроорганизмы, летучие органические соединения

DOI: 10.31857/S0869780921060096

#### ВВЕДЕНИЕ

Разрушение исходных природных комплексов характерно для большей части побережья Татарского пролива и обусловлено строительством и расширением морских угольных и нефтяных терминалов, железнодорожных, автомобильных подъездных путей и других коммуникаций, трансформирующих естественное состояние многочисленных водных объектов и почвенных комплексов прибрежных территорий [19].

При экологических исследованиях потенциально неблагоприятных территорий существует необходимость использовать методологии геохимической экологии, геохимии ландшафтов, почвенной микробиологии и т.п. [11]. На территории Дальнего Востока геоэкологические исследования, в основном, сосредоточены на ландшафтах бассейна р. Амур, побережья Охотского моря и вызваны развитием горнопромышленного комплекса. Ландшафты юго-западного побережья Татарского пролива, их почвенные компоненты остаются малоизученными.

Биогеохимические потоки, связанные с различными поллютантами, сосредоточены в пределах органофилии почв, где процессы миграции и аккумуляции элементов контролируются составом органического вещества (ОВ) [15]. В органогенном слое сосредоточены биотические компоненты (водоросли, микроорганизмы, беспозвоночные), участвующие как в преобразовании ОВ, так и являющиеся прямыми предшественниками (биопродуцентами) различных типов ОВ, в том числе алифатических углеводов (УВ) и летучих органических соединений (ЛОС). Преобразование качественной структуры ОВ является фактором, во многом определяющим физико-химические условия почвы, направленность и интенсивность проявления в ней различных геохимических, биохимических процессов. Именно на состав органической компоненты реагируют микробные сообщества, как в природных, так и в антропогенно-преобразованных экосистемах, играя ключевую роль в процессах гумусообразования [25].

В условиях возрастающего антропогенного пресса на компоненты прибрежных ландшафтов особенно сложно дифференцировать природные и антропогенные уровни загрязнения, поскольку на границе континентов и морей наиболее интенсивно идут процессы рассеивания и концентрирования различных соединений. Для корректной интерпретации полученных данных необходима информация об аборигенных углеводородных параметрах почв, в которых углеводородный комплекс является преимущественно автохтонным [6, 20]. Данные по таким почвам важны для понимания генезиса всех других углеводородных состояний почв, в том числе подверженных влиянию техногенного фактора и наличию аллохтонных углеводородов [23].

Кроме того, для уточнения существующих оценок глобального цикла углерода [15] необходимо получение максимально полной информации о величинах пулов углерода в почвах различного генезиса. Оценка основных пулов ОВ особенно важна для понимания процессов накопления углерода в почвах и углеродного обмена между почвами, атмосферой, гидросферой [3]. Поэтому необходимы исследования по определению источников поступления ОВ в почву, условий и продуктов его преобразования для оценки роли органической составляющей почвы в различных природных условиях. Для этого в настоящее время используют различные критерии молекулярно-массового распределения нормальных алканов (*n*-алканов) в исследуемом объекте [7, 35]. Между тем работ, посвященных изучению состава и концентрации *n*-алканов в фоновых (незагрязненных) почвах, очень мало. Имеются данные о содержании *n*-алканов в почвах некоторых ненарушенных ландшафтов [1, 7, 30]. Исследования состава и генезиса ОВ почв прибрежных ландшафтов Дальневосточного побережья практически отсутствуют.

Одним из подходов к разделению (дифференциации) природных процессов образования и трансформации ОВ, формирующих природные (фоновые) уровни ОВ, УВ, ЛОС в почвах и антропогенного воздействия на них, на наш взгляд, является исследование состояния почвенного компонента ландшафтов в зимний (межвегетационный) период. Зимний период характеризуется затуханием большинства биохимических процессов в почве и фиксирует состав ОВ и биотических компонентов на конец вегетационного периода. Зимой деятельность микроорганизмов ограничена температурой, поэтому вещества, (природные и антропогенные), накопившиеся в летний период, не подвергаются активной биотрансформации. Также в этот период исключается миграция веществ по профилю почв и с поверхностным стоком. Поступление органических веществ за счет атмосферного переноса ограничивается

снежным покровом, что до теплого периода включает пространственную миграцию поллютантов. Предполагается, что в зимний период наиболее ярко проявляются различия в составе ОВ и связанных с ним биотических компонентов в разных типах почв.

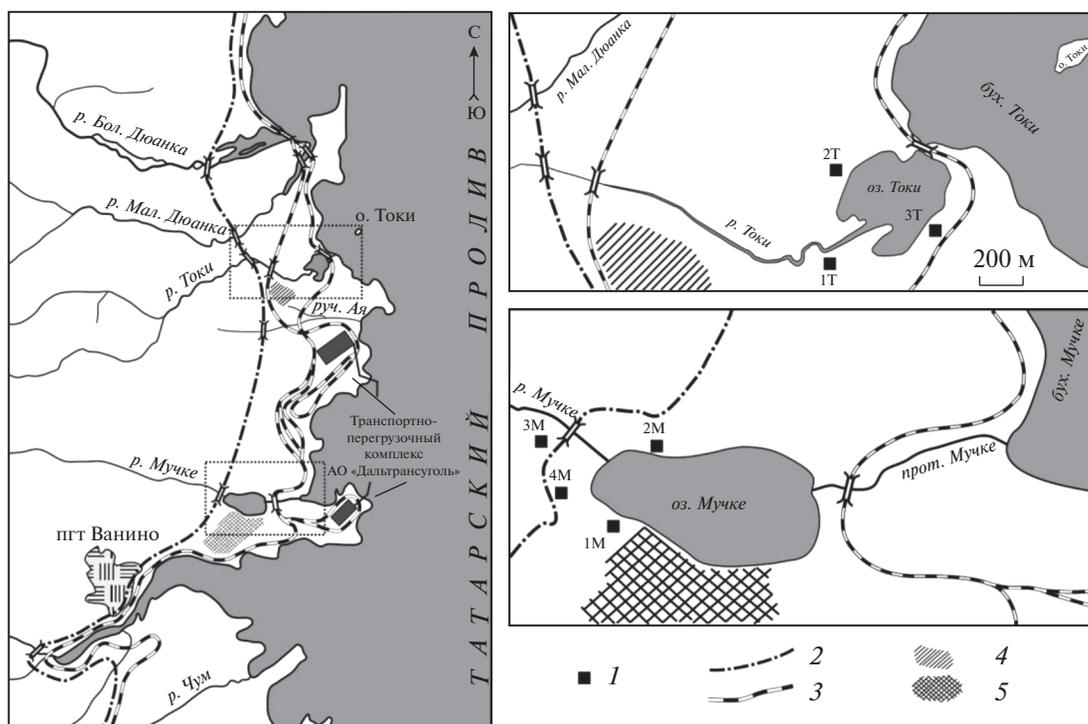
Целью работы являлось исследование состава и содержания ОВ и связанных с ним биотических компонентов (микроорганизмов и фитопигментов) в почвах Ванинского воднотранспортного узла на побережье Татарского пролива в зимний период.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория исследования относится к бассейну Японского моря и представлена глубоко вдающимися в сушу бухтами и многочисленными (более 100) малыми реками, впадающими в море через устьевые озера и в большей или меньшей степени открытые в сторону моря. Климат района исследований умеренно континентальный, формируется под влиянием муссонных процессов, с умеренно холодной снежной зимой и умеренно теплым летом [21]. Средняя годовая температура воздуха – +1.1°C, осадков за холодный период года выпадает от 160 до 300 мм. Средняя глубина промерзания – 155 см. Снежный покров появляется в начале ноября, сходит в конце апреля. Средняя из наибольших декадных высот снежного покрова за зиму – 69 см. Район исследования по принадлежности к морфоструктурам – холмисто-увалистый ландшафт. По геоморфологическим условиям участок относится к эрозионно-денудационному. Места для почвенных разрезов выбраны в границах водоохранных зон устьевых областей малых рек Мучке и Токи, которые согласно ВК РФ составляют 100 м (рис. 1).

Ближайшие промышленные объекты – ООО “Ванинская морская судоходная компания” (минимальное расстояние 1224 м в юго-западном направлении), ООО “Токинский лесопильный завод” (1339 м в юго-западном направлении). На правобережной части водосбора р. Токи находится полигон ТКО пгс Ванино. На правом берегу оз. Мучке находится нефтехранилище. В бухте Мучке находится транспортно-перегрузочный комплекс АО “Дальтрансуголь”.

Почвы побережья Татарского пролива представлены двумя основными типами – буроземами и торфяными почвами. На водосборной площади р. Мучке и одноименного озера отмечены буроземы (Cambisols): типичный глеевый (разрез 1М) и оподзоленный бурозем (разрез 2М). Названия почв в скобках даны в соответствии с классификацией почв WRB [31]. Для этого района характерно мелколесье. В видовом составе дре-



**Рис. 1.** Карта-схема района исследования. 1 – точки отбора почвенных образцов, 2 – автомобильная дорога, 3 – железная дорога, 4 – полигон твердых коммунальных отходов, 5 – нефтехранилище.

весного яруса помимо берез и лиственниц встречается осина.

Часть почвенного покрова водосбора р. Мучке составляют техноземы (Technosols). Они диагностированы в почвенных разрезах 3М, 4М и представляют собой почвы, в которых верхняя часть горизонтов полностью трансформирована. Глубина трансформации достигает 40–50 см и более. Данный вид почв распространен вдоль автомобильной трассы Совгавань–Монгохто, где ранее проводились земляные работы с отсыпкой техногенными грунтами. В настоящее время идет развитие естественных почвообразовательных процессов, характерных для посттехногенной фазы, почвы покрыты сорной рудеральной травяной растительностью и постоянно подвергаются загрязнению веществами автомобильных выхлопных газов. По составу они представлены щебнем, дресвой, галькой и гравием, суглинком, супесью, доля артефактов составляет 10–20%.

Для водосбора р. Токи характерны торфяные эвтрофные почвы (Euthrophic Histosols). Они занимают в рельефе наиболее пониженные, болотистые участки, где распространены вейниково-осоковые сырые кочкарные луга. Древесные породы (в основном лиственница) произрастают на верховых болотах в угнетенном состоянии или образуют особые болотные экологические формы. Растительный покров характеризуется гос-

подством сфагновых мхов, вересковых кустарничков (багульник, голубика, подбел, клюква), пушиц, росянок. В профиле разреза 1Т (0–16 см) торф коричневый слаборазложившийся, мокрый, уплотнен, задернован, упругий, переход постепенный. В профиле 2Т (0–39 см) – торф среднеразложившийся, серовато-коричневый, мокрый, слегка уплотнен, переход постепенный. В профиле 3Т (0–60 см) торф хорошо разложившийся, мокрый, темно-серый.

Работы проводили в предвегетационный период – во второй декаде марта 2019 г. Средняя температура воздуха в марте 2019 г. составляла +0.1°C. Температура почвы минус 4°C. Отбор проб почвы осуществлялся после снятия снежного покрова с глубины 0–20 см, в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-2017<sup>1</sup>. Масса объединенной пробы составляла 1 кг. Точки почвенных разрезов представлены на рис. 1.

Определение pH, удельной электропроводности (УЭП) и минерализации (М) водной вытяжки из почв проводили с помощью измерителя комбинированного Seven Multi S-47k, Mettler-Toledo (Швейцария). Содержание  $C_{орг}$  в почвах определяли гравиметрическим методом согласно ГОСТу

<sup>1</sup> ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2018. 10 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200158951>.

26213-91<sup>2</sup>. Фотосинтетические пигменты определяли согласно стандарту<sup>3</sup> в модификации Л.Е. Сигаревой [24]. Концентрацию пигментов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре модели UVmini-1240 производства фирмы “Shimadzu”, Япония.

Определение содержания УВ в почвах выполняли по методике ПНД Ф 16.1:2.2.22–98<sup>4</sup>. Измерения концентрации УВ проводили на концентратометре КН-2М (Сибэкоприбор, Россия). Элюаты четыреххлористого углерода использовали для хроматографического анализа *n*-алканов (содержания и состава), который осуществляли 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° в мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5).

Анализ ЛОС проводили методом парофазного анализа в сочетании с газовой хроматографией на хроматографе Кристалл-5000.1, детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка HP FFAP 50 м × 0.32 мм × 0.32 мкм, при температуре от 50 до 200°C<sup>5,6</sup>. Для определения содержания ЛОС в почвах навеску нативных образцов в количестве 10 г помещали во флакон объемом 20 см<sup>3</sup>, закупоривали крышкой с тефлоновой прокладкой, выдерживали 30 минут при 90°C. Затем шприцом брали 1 см<sup>3</sup> паровой фазы и вводили в детектор хроматографа. Идентификация компонентов ОВ осуществлялась программой Хроматек-аналитик 2.5 версия 2.5.8.0 ЗАО СКБ “Хроматек” 1995–2005. Хроматографические анализы

выполняли в Центре экологического мониторинга ИВЭП ДВО РАН (аналитик Г.М. Филиппова).

Микробиологические анализы почвы производили согласно общепринятым в почвенной микробиологии методам [10]. Результаты выражали в колониеобразующих единицах на грамм абсолютно сухой почвы (КОЕ/г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена физико-химическая характеристика исследованных почв. Минерализация почвенной вытяжки варьировала от 45.8 до 211.5 мг/л, соответственно изменялась величина УЭП, которая превышала 423 мкСм/см. Величина рН находилась в пределах 4.0–5.85, наиболее кислая реакция среды отмечена в торфяных почвах (1Т и 2Т). Влажность торфяных почв закономерно увеличивалась по сравнению с другими типами почв исследованной территории. Содержание  $C_{орг}$  тесно связано с типом почв. Так, в торфяных почвах водосбора р. Токи содержание  $C_{орг}$  было выше, чем в буроземах и техноземах и составляло 42–45%. Для торфяных почв северо-восточной части о. Сахалина было показано [16], что более 60% общего запаса  $C_{орг}$  сосредоточено в верхнем горизонте профиля.

Согласно данным Ю.И. Пиковского [22], содержание нефтепродуктов в почве до 100 мг/кг считается “фоновой” концентрацией. В почвах водосбора р. Мучке содержание УВ составляло 110–210 мг/кг, что соответствовало уровню “повышено фоновый”. Однако торфяные почвы водосбора р. Токи отличались более высоким (590–2780 мг/кг) содержанием УВ. Такой уровень по вышеуказанной классификации характеризуется от “умеренного” до “сильного” загрязнения и значительно превышает содержание УВ в мерзлотных почвах Якутии районов нефтедобычи, где среднее содержание УВ было на уровне 697 мг/кг [8]. Вместе с тем доля УВ от  $C_{орг}$  в большинстве исследованных образцов почвы не превышала условной границы допустимой перегрузки –  $C_{УВ}/C_{орг} = 0.26\%$  [14]. Исключение составляла торфяная почва водосбора р. Токи (1Т), где высокий (0.54%) уровень углеводородной перегрузки сопровождался высоким содержанием  $C_{орг}$  и УВ, что обусловлено близостью полигона хранения ТКО. Миграция УВ по профилю почв в зимний период ограничена промерзанием водной фазы. В летний период переход УВ и их производных в водную фазу при гидролитических процессах приводит к выносу водами с 1 кг торфа до 40 мг органики, в которой доля нефтепродуктов достигает 0.7 мг/дм<sup>3</sup> [20].

Формирование состава органического вещества определяется многими факторами, в том числе количественным и качественным составом

<sup>2</sup> ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: ИПК. Изд-во стандартов, 1991. 8 с.

URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200023481>

<sup>3</sup> ГОСТ 17.1.4.02-90. Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. М.: ИПК. Изд-во стандартов, 1990. 14 с.

URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200009756>.

<sup>4</sup> ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органоминеральных, органико-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. М.: Гос. ком. РФ по охране окружающей среды, 2005. 21 с.

URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200097740>.

<sup>5</sup> 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.: ФГУ Центр экологического контроля и анализа, 2010. 16 с.

URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293780/4293780760.htm>.

<sup>6</sup> ПНД Ф 14.1:2.4.57-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М.: ФГБУ ФЦАО, 2017. 18 с.

URL: <https://docs.cntd.ru/document/556339171>.

**Таблица 1.** Физико-химические параметры почв побережья Татарского пролива

Образец	Вытяжка			Почва			
	М, мг/л	pH	УЭП, мкСм/см	Весовая влажность, %	C <sub>орг</sub> , %	УВ, мг/г	C <sub>УВ</sub> *, % от C <sub>орг</sub>
1Т	—	4.70	—	555.2	45.0	2.78	0.54
2Т	211.5	4.08	423.0	336.7	44.0	1.34	0.26
3Т	138.5	4.69	277.0	187.1	42.0	0.59	0.12
1М	45.8	5.85	91.5	55.3	10.0	0.13	0.11
2М	165.0	5.67	330.0	149.0	32.7	0.21	0.06
3М	42.7	5.04	85.4	51.0	7.3	0.11	0.13
4М	54.8	5.62	109.7	99.6	17.9	0.13	0.06

\*Для пересчета содержания УВ на C<sub>УВ</sub> использовали коэффициент 0.867, (—) — не определяли.

первичных продуцентов, поступлением органических поллютантов (антропогенное воздействие), деятельностью микробных сообществ и педобионтов, участвующих в процессах трансформации ОВ. Для южно-таежной зоны Западной Сибири было показано, что преимущественное развитие определенных растительных ассоциаций обуславливает накопление органических веществ, существенно различающихся по химическому составу [13].

Различные продуценты отличаются по пигментному составу, поэтому для оценки их распределения использовали данные по содержанию отдельных фитопигментов и суммарное содержание в почвах хлорофилла *a* (хл *a*), хлорофилла *b* (хл *b*), хлорофиллов *c* (хл *c*) и каротиноидов (кар).

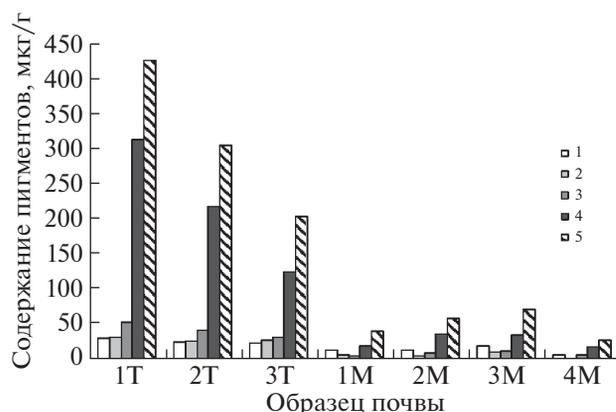
В торфяных почвах суммарное содержание фитопигментов изменялось от 202.2 до 424.6 и в среднем составляло 310.5 мкг/г (рис. 2). Максимальное содержание выявлено в торфяной почве (образец 1Т), отобранной на правом берегу р. Токи, минимальное — в почве, отобранной в лиственничнике (3Т). В почвах территории водосбора р. Мучке суммарное содержание фитопигментов варьировало от 25.7 до 69.4 мкг/г и в среднем было в 6.5 раз ниже, чем в торфяных почвах. При этом их среднее содержание в буроземах М1 и М2 находилось на уровне такового в техноземах (М3, М4) и составляло 47.8 и 47.5 мкг/г, соответственно, что свидетельствует о процессе восстановления органогенного горизонта техногенных почв. Доля хл *a* составляла от 6.9 до 31.5% при максимуме в составе пигментов торфяной почвы (1М). Хлорофилл *b* содержался в количестве 7.1–12.9% от суммы пигментов, а содержание хл *c* варьировало от 10.6 до 19.2%.

Величина отношения хл *a*/кар варьировала от 0.09 до 0.68, т.е. в составе пигментов доминировали каротиноиды. Аккумулируясь в почвах, каротиноиды становятся источником высокомолекулярных (C<sub>40</sub>) углеводов. В летний период растительный материал, поступающий в почву,

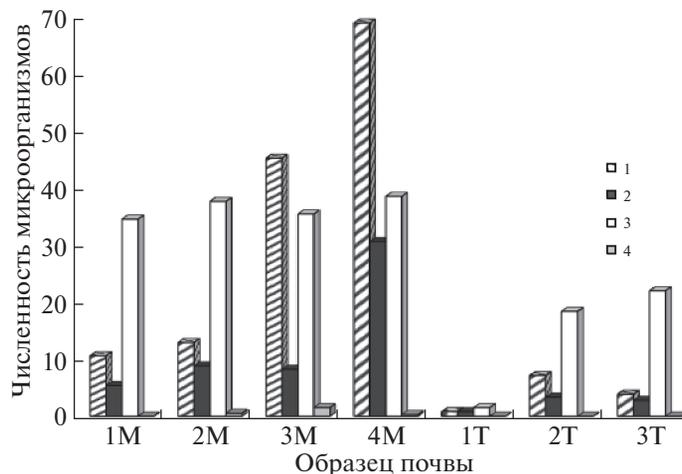
или образующийся в ризосфере непосредственно в почве, включается в трофические цепи и многократно используется консументами, разлагается гетеротрофами, а зимой фитопигменты консервируются до начала теплого периода.

В зимний период для почвенных микроорганизмов лимитирующими факторами являются температура, высота снежного покрова, наличие опада, а также низкое содержание свободной воды. Вместе с тем микроорганизмы способны выживать даже в условиях вечной мерзлоты. Почва является гетерогенной системой с обилием микророзн благоприятных для сохранения и развития микроорганизмов, но не все бактерии и микромицеты устойчивы к низким температурам, часть из них погибает, и общее число их уменьшается. Наибольшая численность гетеротрофных бактерий (ОЧГ), в том числе и нефтеокисляющих (НОБ), отмечена в техногенной почве (образец 4М), отобранной вблизи несанкционированной свалки, минимальное — в торфяной почве (1Т) (рис. 3).

Средний показатель ОЧГ в техногенных почвах водосбора р. Мучке был 56.8 млн КОЕ/г, что



**Рис. 2.** Содержание фитопигментов в почвах: 1 — хл *a*; 2 — хл *b*; 3 — хл *c*; 4 — каротиноиды; 5 — сумма фитопигментов.



**Рис. 3.** Численность эколого-трофических групп микроорганизмов в почвах побережья Татарского пролива в зимний период: 1 – общая численность гетеротрофов (млн КОЕ/г) 2 – нефтеокисляющие бактерии (млн КОЕ/г); 3 – микромицеты (тыс. КОЕ/г); 4 – актиномицеты (млн КОЕ/г).

почти в 5 раз выше, чем в буроземах и в 14.5 раз выше, чем торфяных почвах водосбора р. Токи. Такие показатели численности микроорганизмов в зимний период сравнимы с таковыми для мерзлотных почв Якутии (40 млн КОЕ/г) [12]. При этом максимальная численность НОБ в исследованных нами техногенных почвах достигала 30.5 млн КОЕ/г и составляла от 18 до 87% от ОЧГ, тогда как численность НОБ в мерзлотных почвах района нефтедобычи в Якутии составляла только 0.5–10.0 млн КОЕ/г, а их доля от ОЧГ была лишь 0.2–3.3%, что указывает на более высокую потенциальную активность почв побережья Татарского пролива к деструкции УВ нефти по сравнению с мерзлотными почвами Якутии.

Микромицеты, в отличие от бактерий, всегда имеют активную (мицелий) и покоящуюся (споры разных размеров) биомассу. Установлено [17], что споры микромицетов малых размеров так же, как мелкие бактерии, лучше переносят сверхнизкие температуры по сравнению с крупными формами. Некоторые виды почвенных грибов приспособились к развитию в низкотемпературных условиях и могут успешно развиваться под снегом при около нулевых температурах [34]. В исследованных нами буроземах и техноземах численность данной группы микроорганизмов была достаточно стабильна и составляла 34.4–38.4 тыс. КОЕ/г, что значительно выше численности микромицетов в нефтезагрязненных почвах Якутии, где она составляла 0.08–1.0 тыс. КОЕ/г [12]. В торфяных почвах численность микромицетов изменялась от 1.5 до 21.9 тыс. КОЕ/г, что вероятно всего обусловлено высокой влажностью торфяных почв. В то же время торфяные почвы отличались максимальным разнообразием микромицетов. В данных почвах выделено 10 видов микро-

скопических грибов, относящихся к 5 родам. Это *Aspergillus wentii*, *As. nidulans*, *Verticillium chlamydosporium*, *Ver. lecanii*, *Ver. nigrescens*, *Acremonium strictum*, *Trichoderma polysporum*, *T. hamatum* *T. viride*, *Mucor* sp. Сравнительно мало в исследованных почвах актиномицетов (0.3–1.5 млн КОЕ/г), в торфяных почвах они не были обнаружены, что свидетельствует о слабой минерализации органического вещества, а также о низкой устойчивости данной группы микроорганизмов к низким значениям рН. Кроме этого актиномицеты не выносят переувлажнения, типичного для торфов. Снижение как общей численности микроорганизмов, так и эколого-трофических групп бактерий в торфяных почвах водосбора р. Токи богатых ОВ вероятнее всего обусловлена не только влиянием низких значений рН (4.08–4.69), высокой влажности, но и присутствием токсичных веществ, в том числе “сфагнолов” в торфе [9]. Наши данные согласуются с исследованиями по влиянию типа почвы на состав микробных сообществ, который определяется величиной рН, а также качеством и количеством ОВ почвы [39].

Предельные углеводороды или *n*-алканы признаны удобными маркерами для получения первичной геохимической информации об источниках происхождения ОВ. При этом используют различные критерии молекулярно-массового распределения *n*-алканов в исследуемом объекте. Это индексы нечетности (СР1 и ОЕР) и группы характерных гомологов [6, 35].

Содержание *n*-алканов в исследованных почвах варьировало от 2.14 до 9.67 мкг/г, что находится на среднем уровне их содержания в верхнем органогенном горизонте почв разных биоклиматических зон [23]. Среднее содержание *n*-алканов в торфяных почвах водосбора р. Токи было в

3 раза выше, чем в почвах водосбора р. Мучке (табл. 2).

Состав *n*-алканов отличался по диапазону идентифицированных гомологов: в составе *n*-алканов техногенных почв 3М и 4М встречались короткоцепочечные гомологи  $C_{11}-C_{20}$ , тогда как *n*-алканы торфяных почв были представлены исключительно длинноцепочечными гомологами  $C_{25}-C_{39}$ . Другим отличием состава *n*-алканов в почвах является разница в величине индекса нечетности (СРІ), которая для УВ почв водосбора р. Мучке была меньше 1 (СРІ = 0.43–1.0), а для водосбора р. Токи – больше 1 (СРІ = 1.1–2.68), т.е. органическое вещество в почвах водосбора р. Токи в малой степени преобразовано, что характерно для торфяных почв. В почвенном образце 4М обнаружен фитан, присутствие которого, наряду с величиной  $OEP_{C_{19}} = 1.08$ , указывает на влияние микроводорослей в формировании состава ОВ. Наличие короткоцепочечных *n*-алканов  $C_{10}-C_{12}$  без существенного различия по четности-нечетности выявленное в образцах 3М и 4М может быть связано с загрязнением почвы нефтепродуктами и частицами угля [38]. Кроме этого, низкомолекулярные *n*-алканы могут попадать в почву при горении растительности [32]. Высокомолекулярные *n*-алканы в почвах находятся в различной степени преобразования, на что указывает различие в величинах индекса ОЕР.

Наши исследования показали, что в торфяных почвах доминирует слабо преобразованное ОВ, на что указывает относительно высокое содержание доли *n*-алканов синтезированных высшей растительностью  $\sum C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31} = 25.74-34.54$ , при доминировании гомологов с нечетным количеством атомов углерода в составе *n*-алканов [38]. При исследовании состава *n*-алканов различных типов торфов и растений торфообразователей было показано [27], что величина СРІ для *n*-алканов торфов меняется от 2 до 8 в зависимости от ботанического состава и условий залегания. Для *n*-алканов верхнего горизонта торфяных почв величина СРІ составляла 1.19–2.68, что, вероятно, обусловлено вкладом как низших растений (сфагнумовые мхи), так и опадом высших растений. Известно [28], что основными источниками *n*-алкана  $C_{23}$  в почвах являются моховые сообщества,  $C_{27}-C_{29}$  – кустарниковые и древесные сообщества,  $C_{31}$  – травянистые сообщества. Отклонения в длине углеродной цепи могут наблюдаться из-за различной степени биодеградации соединений в почве, на что указывают различия в величине индекса ОЕР, характеризующего степень преобразования ОВ. По совокупности указанных маркеров в составе ОВ исследованных почв, в основном, преобладает ОВ синтезированное сосудистыми растениями. В исследованных торфяных почвах доминирует высокомолекулярные *n*-алка-

ны, входящие в состав “торфяных битумов”, близких по своим свойствам почвенным липидам [7]. Преобладание соединений с нечетным числом атомов углерода в органогенных горизонтах торфяных почв обусловлено микробиологической трансформацией высшей и низшей растительности, а также слабой миграционной способностью “нечетных” *n*-алканов [4]. При появлении в почвах техногенных *n*-алканов это соотношение меняется в сторону увеличения доли четных атомов углерода. Такая картина наблюдалась нами в техногенных почвах, где величина СРІ варьировала от 1.0 до 0.43. Также в этих почвах были идентифицированы отдельные *n*-алканы ( $C_{10}-C_{20}$ ), входящие в состав нефтепродуктов. Обычно легкие *n*-алканы в первую очередь подвергаются фотохимической и микробиологической деструкции, но в зимний период они сохраняют свою структуру.

Массовая доля *n*-алканов в совокупности с величиной СРІ является индикатором глубины гумификации растительных и животных остатков в почве [4]. По данному признаку распределение *n*-алканов в верхнем горизонте торфяных почв носит аккумулятивный характер и связано с высоким (42–45%) содержанием  $C_{орг}$ . Механизм образования насыщенных углеводородов в процессе педогенеза в почвах практически одинаков [4]. Количественные отличия, в частности, достаточно высокая доля  $\sum C_{20}-C_{25} = 19.66-20.54\%$  в техногенных почвах характеризует достаточно высокий вклад микробной и/или микробно-деструктивной составляющей в восстановление их органогенного горизонта. Аналогичные результаты были получены нами [5] при исследовании техногенных грунтов городской промзоны.

Особое место среди органических веществ в почве занимают ЛОС, которые имеют в основном двойной генезис. Они могут быть спутниками нефтяного загрязнения, а также образовываться в почве в результате микробиологического преобразования углеводных и углеводородных субстратов. Известно [26], что в процессе деструкции нефти наблюдается уменьшение доли насыщенных алифатических структур, накопление ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, которые являются промежуточными продуктами метаболизма при микробном окислении углеводородов нефти. В зимний период при отсутствии миграции ЛОС в сопредельные среды суммарное содержание ЛОС в исследованных почвах составляло 2.7–25.0 мг/дм<sup>3</sup>, (в среднем 13.21 мг/дм<sup>3</sup>) (табл. 3). Источниками ЛОС бензольного ряда обычно являются нефть и уголь [33]. Бензол подвержен микробиологическому разложению в почвах. Уровни его деструкции определяются содержанием ОВ в почвах, обеспе-

**Таблица 2.** Состав молекулярных маркеров в почвах побережья Татарского пролива

Компоненты	Образцы почвы						
	1 М	2 М	3 М	4 М	1Т	2Т	3Т
$C_{орг}, \%$	10.0	32.7	7.3	17.9	45.0	44.0	42.0
УВ, мг/г	0.13	0.21	0.11	0.13	2.78	1.34	0.59
Содержание <i>n</i> -алканов, мкг/г	3.14	2.47	2.14	2.53	7.78	3.95	9.67
Групповой состав <i>n</i> -алканов, % от общей площади пиков							
$C_{10}$	—	—	—	6.641	—	—	—
$C_{11}$	3.373	—	8.099	5.826	—	—	—
$C_{12}$	—	—	6.671	6.317	—	—	—
$C_{15}$	5.953	—	—	—	—	—	—
$C_{19}$	—	—	—	5.066	—	—	—
$C_{20}$	5.092	—	—	4.671	—	—	—
$C_{22}$	4.429	3.979	6.613	5.852	—	—	—
$C_{23}$	4.626	4.829	—	—	—	—	—
$C_{24}$	3.122	4.265	7.366	5.525	—	—	—
$C_{25}$	6.981	6.591	6.563	3.610	1.455	—	—
$C_{26}$	5.395	8.343	11.096	5.233	1.573	—	—
$C_{27}$	10.646	5.835	—	4.242	2.939	4.344	1.749
$C_{28}$	7.366	8.731	9.213	6.688	3.279	10.121	3.735
$C_{29}$	—	4.155	—	—	14.139	7.750	2.648
$C_{30}$	3.748	6.599	8.455	3.184	3.897	9.084	2.652
$C_{31}$	6.271	—	5.453	3.781	25.519	13.643	4.671
$C_{32}$	5.997	6.223	4.777	2.728	6.189	—	4.195
$C_{33}$	—	—	—	—	11.259	—	4.817
$C_{34}$	7.958	6.304	7.929	7.180	8.709	3.288	16.810
$C_{35}$	5.132	9.794	9.777	6.686	10.042	19.740	15.471
$C_{36}$	6.96	6.855	7.987	6.303	3.496	5.162	18.214
$C_{37}$	6.95	8.575	—	5.734	7.503	15.300	15.572
$C_{39}$	—	9.022	—	—	—	11.570	9.465
Фитан <i>i</i> - $C_{20}$ , мкг/г	—	—	—	0.47	—	—	—
$\Sigma$ нечетных	49.932	48.801	29.892	34.945	72.856	72.347	54.393
$\Sigma$ четных	50.067	51.299	70.107	60.322	27.143	27.655	45.606
СРІ	1.00	0.95	0.43	0.58	2.68	2.62	1.19
$\Sigma C_{25}-C_{39}$	73.40	87.03	71.25	55.37	100.0	100.0	100.0
$\Sigma C_{20}-C_{25}$	20.70	18.81	20.54	19.66	1.455	—	—
$\Sigma C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$	34.54	16.58	12.02	11.63	44.05	25.74	9.068
$\Sigma C_{23}-C_{25}/\Sigma C_{27}-C_{31}$	0.68	1.10	1.20	0.45	0.03	—	—
ОЕР $_{C_{11}}$	—	—	1.21	0.46	—	—	—
ОЕР $_{C_{19}}$	—	—	—	1.08	—	—	—
ОЕР $_{C_{23}}$	0.61	0.59	—	—	—	—	—
ОЕР $_{C_{25}}$	0.82	0.52	0.35	0.33	0.92	—	—
ОЕР $_{C_{27}}$	0.83	0.34	—	0.36	0.61	0.43	0.47
ОЕР $_{C_{29}}$	—	0.27	—	—	1.97	0.40	0.41
ОЕР $_{C_{31}}$	0.64	—	0.41	0.64	2.53	1.50	0.68
ОЕР $_{C_{33}}$	—	—	—	—	0.76	—	0.23
ОЕР $_{C_{35}}$	0.34	0.74	0.61	0.50	0.82	2.34	0.44
ОЕР $_{C_{37}}$	1.00	1.25	—	0.91	2.15	2.96	0.85

Примечание: (—) — не обнаружено (ниже чувствительности прибора).

**Таблица 3.** Содержание ЛОС в почвах водосборов рек Мучке и Токи

Компоненты, мг/дм <sup>3</sup>	Точки отбора образцов							Класс опасности
	1М	2М	3М	4М	1Т	2Т	3Т	
Ацетальдегид	4.059	3.014	2.410	3.257	3.074	0.232	2.308	3
Ацетон	4.205	2.129	1.884	2.591	4.252	0.047	3.829	4
Бензол	0.004	0.006	–	0.016	0.021	–	0.008	1
Бутанол	–	0.093	–	–	0.217	0.669	0.239	3
Гексан	0.412	0.173	0.127	0.725	0.568	0.188	0.198	3
Изобутанол	–	1.701	–	–	–	–	–	3
Изопропилбензол	0.084	0.054	–	0.005	0.075	0.010	0.029	3
Метанол	4.518	5.257	5.925	5.297	12.954	–	3.660	2
Метилацетат	–	–	–	–	–	0.033	–	4
М-ксилол	0.006	0.004	0.011	0.009	–	1.484	–	3
О-ксилол	0.081	0.015	0.038	0.022	0.033	0.005	0.016	3
П-ксилол	0.058	1.117	0.052	–	2.930	–	2.339	3
Пропанол-2	0.065	0.109	–	0.085	0.532	–	0.219	2
Толуол	0.008	0.059	0.017	0.016	0.058	0.003	0.076	4
Этилацетат	1.016	0.098	0.263	0.212	0.322	0.029	0.518	4
Сумма ЛОС	14.516	13.829	10.727	12.235	25.036	2.700	13.439	

Примечание (–) – не обнаружено.

чивающим активность углеводородокисляющих микроорганизмов [37].

Нормативные документы по содержанию большинства ЛОС в почвах в настоящее время отсутствуют. Определены ПДК некоторых ароматических соединений: бензола, толуола, ксилолов – 0.3 мг/кг и изопропилбензола – 0.5 мг/кг<sup>7</sup>, позволяющие ориентировочно оценить степень загрязнения почв.

Обращает на себя внимание относительно высокое (от 3.66 до 12.95 мг/дм<sup>3</sup>) содержание метанола в исследованных почвах. Вероятнее всего это обусловлено тем, что метан, образующийся в процессе метанового брожения органических веществ в период вегетации, накапливается в почве, где происходит его гидроксильное окисление с образованием метанола, который сорбируется ОВ и минеральными частицами почвы. При антропогенных нарушениях, чаще всего создаются неблагоприятные условия для развития метанотрофов и/или ограничиваются диффузия и перенос метана к метанотрофам, что способствует снижению потребления метана и, соответственно, уменьшению содержания продуктов его окисления [29]. Процессы трансформации метана могут осуществлять многие представители метанотрофных бактерий, в частности бактерии сем. *Methylocystaceae* и *Proteobacteria* [18]. Метанотрофы развива-

ются в условиях, где существует взаимодействие между кислородными и бескислородными средами. Оптимальная активность большинства метанотрофов приурочена к обстановкам с рН, близким к нейтральным величинам, мезофильным температурным режимом и низкой соленостью [36].

Подавляющее большинство идентифицированных в почве ЛОС являются веществами нерастворимыми или слабо растворимыми в воде, поэтому в почве они присутствуют в составе микропленок или эмульсий и, соответственно, мигрировать по почвенному профилю, а также поступать с поверхностным стоком в водотоки в теплый период будут именно в виде водных эмульсий, а не истинных растворов [2]. Включение в метаболические процессы неустойчивых и устойчивых подвижных продуктов трансформации (спиртов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров и других оксисоединений) имеет явные негативные последствия, поскольку основная часть этих соединений экологически опасна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время усиливается тенденция изучения почв с учетом их взаимодействия со смежными средами: атмосферой, земной корой и гидросферой [3]. Почву стараются рассматривать не изолированно, а как важное звено в сложных системах “атмосфера ↔ почвы ↔ грунтовые воды”; “атмосфера ↔ почвы ↔ гидросфера”. Исследование почвы в зимний период, при отсут-

<sup>7</sup> СанПиН 1.2.3685-21. “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. 960 с.  
URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>

ствии таких взаимодействий может служить одним из подходов к пониманию процессов, протекающих в почвах, а качественный и количественный состав ОВ и связанных с ним биотических компонентов в зимний период рассматривать как фоновое состояние, позволяющее зафиксировать результаты вегетационной деятельности в различных типах почв.

В зимний период в почвах законсервировано ОВ, различного химического состава и генезиса. В течение зимнего периода лабильные органические вещества почвы защищены от биодеградации и миграции в сопряженные среды, а вещества с устойчивой структурой стабилизированы вследствие ограничения влияния физико-химических факторов. Таким образом, зимний период является наряду с геохимическими барьерами, дополнительным барьером на пути миграции ОВ из почв.

Установлено, что углеводороды в торфяных почвах способны формировать уровни, значительно (в 6–28 раз) превосходящие их фоновый показатель. Сопоставляя данные по содержанию УВ и результаты молекулярного и группового состава *n*-алканов в торфяных почвах, можно заключить, что природные *n*-алканы торфов могут стать причиной возникновения дополнительного углеводородного фона, который с помощью применяемого метода ИК-спектрофотометрии идентифицируется как нефтяные углеводороды.

Содержание фитопигментов в почве отражает состав продуцентов, участвующих в обогащении почв органическим веществом. В составе пигментов всех типов почв преобладали каротиноиды ( $\text{хл } a/\text{кар} = 0.09\text{--}0.68$ ), что, вероятно, характерно для межвегетационного периода, так как каротиноиды в большей степени, чем хлорофиллы устойчивы к окислению и микробной трансформации.

Анализ пигментного состава почв и распределения молекулярных маркеров (*n*-алканов) показал, что в формировании торфяных почв района исследования доминирующую роль играют травянистые растения. В процессе восстановления органогенного горизонта техногенных почв заметную роль играет микробная и/или микробно-деструктивная составляющая, что подтверждается высокой численностью гетеротрофных, в том числе нефтеокисляющих бактерий.

Зимние условия способствуют стабилизации и сохранению ЛОС в органогенном горизонте почв. В теплый период года органические вещества, в том числе УВ и ЛОС, содержащиеся в почвах прибрежных ландшафтов вместе со стоком могут попадать в малые реки, а затем в морскую акваторию.

*Авторы выражают благодарность в.н.с. ИВЭП ДВО РАН, к.б.н. М.А. Климину за помощь в выполнении анализов и н.с. ИГД ДВО РАН А.М. Кошелеву за отбор почвенных образцов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анохина Н.А., Демин В.В., Завгородняя Ю.А. Состав *n*-алканов и *n*-метил-кетон в почвах парковой зоны Москвы // Почвоведение. 2018. № 6. С. 683–692.
2. Баженова О.К., Бурмин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: МГУ, 2004. С. 144–181.
3. Водяницкий Ю.Н. Тенденции развития химии почв // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2010. № 66. С. 64–82.
4. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Ю.М., Груздев И.В. Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1190–1196.
5. Гаретова Л.А., Фишер Н.К., Имранова Е.Л., Кириенко О.А., Кошелев А.М. Особенности формирования органических соединений в грунтах и донных отложениях промзоны г. Хабаровск // Геохимия. 2021. Т. 66. № 5. С. 464–472.
6. Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А. Алканы как компоненты углеводородного состояния почв: поведение, индикационное значение // Почвоведение. 2018. № 1. С. 37–47.
7. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г. Углеводороды в почвах фоновых таежных ландшафтов (юго-западная часть Устьянского плато) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2016. № 3. С. 90–97.
8. Глянцева Ю.С., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Зуева И.Н. Мониторинг состояния нефтезагрязненных почв криолитозоны. ПЭММЭ, ХХІХ. 2018. № 4. С. 111–128.
9. Головченко А.В., Добровольская Т.Г., Семенова Т.А., Богданова О.Ю., Кухаренко О.С. Влияние температуры на структуру микробных сообществ верхового торфяника (модельный опыт) // Вестник ТГПУ. 2010. Вып. 3(93). С. 92–100.
10. Егоров Н.С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. М.: МГУ, 1995. 224 с.
11. Ермаков В.В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия. 2015. № 3. С. 203–221.
12. Ерофеевская Л.А. Разработка способа очистки мерзлотных почв и грунтов от нефтезагрязнений в природно-климатических условиях Якутии: дис. ... канд. биол. н. Якутск, 2018. 248 с.
13. Инишева Л.И., Юдина Н.В., Головченко А.В., Савельева А.В. Биохимические факторы формирования состава болотных вод и миграция веществ в системе геохимически сопряженных ландшафтов олиготрофных болот // Почвоведение. 2021. № 4. С. 420–428.
14. Кремлева Т.А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам: дис. ... д. хим. н. Тюмень: ТГУ, 2015. 260 с.
15. Кудяров В.Н., Заварзин Г.А., Благодатский С.А., Борисов А.В. и др. Пули и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007. 315 с.
16. Липатов Д.Н., Щеглов А.И., Манахов Д.В., Брехов П.Т. Пространственная изменчивость запасов органического углерода в торфяных почвах и глее-

- земах северо-востока острова Сахалин // Почвоведение. 2021. № 2. С. 211–223.
17. Марфенина О.Е., Никитин Д.А., Иванова А.Е. Структура грибной биомассы и разнообразие культивируемых микромицетов в почвах Антарктиды (станция Прогресс и Русская) // Почвоведение. 2016. № 8. С. 991–999.
  18. Намсараев Б.Б., Русанов И.И., Мицкевич И.Н., Веслополова Е.Ф., Большаков А.М. и др. Микробное некультивируемое сообщество осадков Гыданской губы и Енисейского залива Карского моря // Океанология. 2014. Т. 54. № 3. С. 338–348.
  19. Никаноров А.М., Брызгалов В.А. Антропогенная нагрузка на устьевые области рек Дальнего Востока в современных условиях // Вода: химия и экология. 2012. № 2. С. 11–17.
  20. Одинова Т.А. Разработка технологии идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Пермь: ГИ УРО РАН, 2010. 24 с.
  21. Петров Е.С., Новороцкий П.В., Ленишин В.Т. Климат Хабаровского края и Еврейской автономной области. Владивосток-Хабаровск: Дальнаука, 2000. 203 с.
  22. Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. Проблемы диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1132–1140.
  23. Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А. и др. Параметры самородного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1307–1321.
  24. Сигарева Л.Е. Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2012. 217 с.
  25. Федотов Г.Н., Лысак Л.В. О возможной роли микроорганизмов в образовании гумусовых веществ в почвах // ДАН. 2014. Т. 455. № 1. С. 114–117.
  26. Щемелинина Т.Н., Анчугова Е.М., Лаптева Е.М., Василевич Р.С. и др. Моделирование технологии “контурного заводнения” в микрокосмах // Почвоведение. 2020. № 2. С. 219–229.
  27. Юдина Н.В., Савельева А.В. Углеводороды в растениях торфообразователей и торфах олиготрофно-евтрофных болот Западной Сибири // Геохимия. 2008. № 1. С. 84–91.
  28. Bush R.T., Mcinerney F.A. Influence of temperature and C4 abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA // Organic Geochemistry. 2015. № 79. P. 65–73.
  29. Chen Y., Day S.D., Shrestha R.K., Strahm B.D., Wiseman P.E. Influence of urban land development and soil rehabilitation on soil–atmosphere greenhouse gas fluxes // Geoderma. 2014. V. 226–227. P. 348–353.
  30. Gocke M., Wiesenber G.L.B., Kuzyakov Y. Differentiation of plant derived organic matter in soil, loess and rhizoliths based on n-alkane molecular proxites // Biogeochemistry. 2013. V. 112. № 1–3. P. 23–40.
  31. IUSS Working Group WRB, World Reference Base for Soil Resources 2014, International Soil Classification System for Naming Soil and Creating Legends for Soil Maps, World Soil Resources Reports No. 106 (UN Food and Agriculture Organization, Rome, 2015).
  32. 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 soils // Organic Geochemistry. 2009. V. 41. № 2. P. 88–95.
  33. Malone R., Warner R.W., Evangelou V.P., Wong J.L. Transport of benzene and trichloroethylene through landfill soil liner mixed with coal slurry // Waste Management Res. 1994. V. 12. P. 417–428.
  34. Panikov N.S. Subzero Activity of Cold-Adapted Yeasts // Cold-Adapted Yeasts. Berlin: Springer, 2014. P. 295–323.
  35. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second Edition I, II, Cambridge: University Press, 2005. 1155 p.
  36. Serrano-Silva N., Sarria-Guzman Y., Dendooven L., Luna-Gudo M. Methanogenesis and Methanotrophy in Soil: A Review // Pedosphere. 2014. V. 24. № 3. P. 291–307.
  37. Soares A.A., Albergaria J.T., Domingues V.F., Conceicao M. et al. Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene // Chemosphere. 2010. V. 80. № 7. P. 823–828.
  38. Sojinu S.O., Sonibare 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.
  39. Wakelin S.A., Macdonald L.M., Rogers S.L., Gregg A.L., Bolger T.P., Baldock J.A. Habitat selective factors influencing the structural composition and functional capacity of microbial communities in agricultural soils. // Soil Biol. Biochemistry. 2008. V. 40. № 3. P. 803–813.

## BIOGEOCHEMICAL COMPOSITION OF SOILS OF THE COAST OF THE TATAR STRAIT IN WINTER

L. A. Garetova<sup>a, #</sup>, E. L. Imranova<sup>a</sup>, O. A. Kirienko<sup>a</sup>, and N. K. Fisher<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Water and Ecological Problems, Far East Branch, Russian of Sciences, Dikopoltseva str., 56, Khabarovsk, Russia, 680000

<sup>#</sup>E-mail: micro@ivep.as.khb.ru

Assessment of the distribution of organic compounds (CO) and biotic components in soils in the winter (pre-growing) period contributes to obtaining the most complete information for understanding the processes of carbon accumulation in soils of various genesis and carbon exchange between soils, atmosphere, and hydrosphere. This study was carried out to assess the composition of OC (C<sub>org</sub>), hydrocarbons (HC), volatile organic compounds (VOC) and biotic components (microorganisms and phytopygments) in various types of soils during winter period. Samples were collected from the main types of soils on the southwestern coast of

the Tatar Strait: peat soils (Euthrophic Histosols), burozems (Cambisols), and technogenic soils (Technosols). The winter period is characterized by attenuation of most biochemical processes in the soil and fixes the composition of OC and biotic components at the end of the growing season. In peat soils, the  $C_{org}$  content was 42–45, in burozems 10.0–32.7, and in technozems 7.3–17.9%. The HC content was 590–2780, 130–210, and 110–130 mg/kg, respectively. The study of the molecular weight distribution of *n*-alkanes made it possible to establish that natural HC in peat soils are able to form levels significantly (6–28 times) higher than the background indicators of HC content. The accumulation in soils of a significant (up to 25.03 mg/dm<sup>3</sup>) amount of VOCs is due to the presence of low temperatures and snow cover, which prevent their evaporation and migration into the conjugated environments. VOCs are dominated by microbiological transformation products (acetone, acetaldehyde, methanol). The total number of heterotrophic bacteria varied depending on the type of soil (from 0.8 to 68.6 million CFU/g). The proportion of oil-oxidizing bacteria ranged from 18.2 to 87% of the number of heterotrophs; the number of micromycetes varied from 1.5 to 38.4 thousand CFU/g. The pigments in all types of soils were dominated by carotenoids (Chl. a/car = 0.09–0.68), which is associated with their resistance to oxidation and biodegradation. The microbial and/or microbial-destructive component  $\Sigma C20-C25 = 19.7-20.5\%$  plays a significant role in the process of restoration of the organogenic horizon of technogenic soils, which is consistent with the maximum (68.6 million CFU/g) number of heterotrophic bacteria, among which the ability to oxidize oil was up to 87%. The absence of actinomycetes in peat soils is due to low (4.08–4.7) pH values and excessive waterlogging.

**Keywords:** peat soil, burozems, technozems, organic compound, hydrocarbons, *n*-alkanes, phytopigments, microorganisms, volatile organic compounds

## REFERENCES

- Anokhina, N.A., Demin, V.V., Zavgorodnyaya, Yu.A. *Sostav n-alkanov i n-metil-ke-tonov v pochvakh parkovoi zony Moskvy* [Composition of *n*-alkanes and *n*-methylketones in soils of the park zone in Moscow]. *Pochvovedenie*, 2018, no. 6, pp. 683–692. (in Russian)
- Bazhenova, O.K., Burmin, Yu.K., Sokolov, B.A., Khain, V.E. *Geologiya i geokhimiya nefi i gaza* [Geology and geochemistry of oil and gas]. Moscow, MGU Publ., 2004, pp.144–181. (in Russian)
- Vodyanitskii, Yu.N. *Tendentsii razvitiya khimii pochv* [Development trend of soil chemistry]. *Byulleten' Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchaeva*, 2010, no. 66, pp. 64–82. (in Russian)
- Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Kondratenok, Yu.M., Gruzdev, I.V. *Nasyshchennye uglevodorody v fonovykh i zagryaznennykh pochvakh Predural'ya* [Saturated hydrocarbons in background and contaminated soils of CisUrals region]. *Pochvovedenie*, 2010, no. 10, pp. 1190–1196. (in Russian)
- Garetova, L.A., Fisher, N.K., Imranova, E.L., Kirienko, O.A., Koshchel'kov, A.M. *Osobennosti formirovaniya organicheskikh soedinenii v gruntakh i donnykh otlozheniyakh promzony g. Khabarovsk* [Features of the formation of organic compounds in soils and bottom sediments of the industrial zone of Khabarovsk]. *Geokhimiya*, 2021, vol. 66, no.5, pp. 464–472. (in Russian)
- Gennadiev, A.N., Zavgorodnyaya, Yu.A., Pikovskii, Yu.I., Smirnova, M.A. *Alkany kak komponenty uglevodorodnogo sostoyaniya pochv: povedenie, indikatsionnoe znachenie* [Alkanes as components of the hydrocarbon state of soils: behavior and indicative value]. *Pochvovedenie*, 2018, no. 1, pp. 37–47. (in Russian)
- Gennadiev, A.N., Pikovskii, Yu.I., Smirnova, M.A., Zhidkin, A.P., Kovach, R.G. *Uglevodorody v pochvakh fonovykh taezhnykh landshaftov (yugo-zapadnaya chast' Ust'yanskogo plato)* [Hydrocarbons in the soils of the background taiga landscapes (southwestern part of the Ustyanskoe plateau)]. *Vestnik Mosk. un-ta. Ser. 5, geografija*, 2016, no. 3, pp. 90–97. (in Russian)
- Glyaznetsova, Yu.S., Chalaya, O.N., Lifshits S.Kh., Zueva, I.N. *Monitoring sostoyaniya neftezagryaznennykh pochv kriolitozony* [Monitoring of the state of oil-contaminated soils of the permafrost zone]. *PEMME, XXIX*. 2018, no. 4, pp. 111–128. (in Russian)
- Golovchenko, A.V., Dobrovol'skaya, T.G., Semenova, T.A., Bogdanova, O.Yu., Kukharenko, O.S. *Vliyaniye temperatury na strukturu mikrobynykh soobshchestv verkhovogo torfyaniika (model'nyi opyt)* [Influence of temperature on the structure of microbial communities of high-moor peat bog (model)]. *Vestnik TGPU*, 2010, vol. 3(93), pp. 92–100. (in Russian)
- Egorov, N.S. *Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po mikrobiologii* [A guide to practical exercises in microbiology]. Moscow, MGU Publ., 1995, 224 p. (in Russian)
- Ermakov, V.V. *Geokhimicheskaya ekologiya i biogeokhimicheskie kriterii otsenki ekologicheskogo sostoyaniya taksonov biosfery* [Geochemical ecology and biogeochemical criteria for assessing the ecological state of taxa in the biosphere]. *Geokhimiya*, 2015, no. 3, pp. 203–221. (in Russian)
- Erofeevskaya, L.A. *Razrabotka sposoba ochistki merzlotnykh pochv i gruntov ot neftezagryaznenii v prirodno-klimaticheskikh usloviyakh Yakutii* [Development of a method for cleaning permafrost soils and soils from oil pollution in the natural and climatic conditions of Yakutia]. Cand. Sci. (Biolog.) dissertation. Yakutsk, 2018, 248 p. (in Russian)
- Inisheva, L.I., Yudina, N.V., Golovchenko, A.V., Savel'eva, A.V. *Biokhimicheskie faktory formirovaniya sostava bolotnykh vod i migratsiya veshchestv v sisteme geokhimicheski sopryazhennykh landshaftov oligotrofnnykh bolot* [Biochemical factors of the formation of the composition of bog waters and the migration of substances in the system of geochemically coupled landscapes of oligotrophic bogs]. *Pochvovedenie*, 2021, no. 4, pp. 420–428. (in Russian)
- Kremleva, T.A. *Geokhimicheskie faktory ustoichivosti vodnykh sistem k antropogennym nagruzkam* [Geochemical factors of water system resistance to anthropogenic impact]. Doktor. Sci. (Chem.) dissertation,

- Tyumen, Tyumen State University, 2015, 260 p. (in Russian)
15. Kuderyarov, V.N., Zavarzin, G.A., Blagodatskii, S.A., Borisov, A.V., et al. *Puly i potoki ugleroda v nazemnykh ekosistemakh Rossii* [Pools and fluxes of carbon in terrestrial ecosystems in Russia]. Moscow, Nauka Publ., 2007, 315 p. (in Russian)
  16. Lipatov, D.N., Shcheglov, A.I., Manakhov, D.V., Brekhov, P.T. *Prostranstvennaya izmenchivost' zapasov organicheskogo ugleroda v torfjanykh pochvakh i gleez-makh severo-vostoka ostrova Sakhalin* [Spatial variability of organic carbon stocks in peat soils and gleys in northeastern Sakhalin Island]. *Pochvovedenie*, 2021, no. 2, pp. 211–223. (in Russian)
  17. Marfenina, O.E., Nikitin, D.A., Ivanova, A.E. *Struktura gribnoi biomassy i raznoobrazie kul'tiviruemykh mikro-mitsetov v pochvakh Antarktidy* (stantsiya Progress i Russkaya) [The structure of fungal biomass and the diversity of cultivated micromycetes in the soils of Antarctica (Progress and Russkaya stations)]. *Pochvovedenie*, 2016, no. 8, pp. 991–999. (in Russian)
  18. Namsaraev, B.B., Rusanov, I.I., Mitskevich, I.N., Veslopolova, E.F., Bol'shakov, A.M., et al. *Mikrobnoe nekul'tiviruемое soobshchestvo osadkov Gydanskoj guby i Enisejskogo zaliva Karskogo morya* [Microbial uncultivated community of sediments of the Gydan Bay and the Yenisei Bay of the Kara Sea]. *Okeanologiya*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 338–348. (in Russian)
  19. Nikanorov, A.M., Bryzgalov, V.A. *Antropogennaya nagruzka na ust'evye oblasti rek Dal'nego Vostoka v sovremennykh usloviyakh* [Anthropogenic load on the estuarine areas of the rivers of the Far East in modern conditions]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2012, no. 2, pp. 11–17. (in Russian)
  20. Odintsova, T.A. *Razrabotka tekhnologii identifikatsii i monitoringa neftyanykh zagryaznenii* [Development of technology for identification and monitoring of oil pollution]. Extended abstract Cand. sci. (Techn.) dissertation. Perm, Mining Institute URO RAN, 2010, 24 p. (in Russian)
  21. Petrov, E.S., Novorotskii, P.V., Lenshin, V.T. *Klimat Khabarovskogo kraja i Evrejskoi avtonomnoi oblasti* [The climate of the Khabarovsk Territory and the Jewish Autonomous Region]. Vladivostok–Khabarovsk, Dal'nauka Publ., 2000, 203 p. (in Russian)
  22. Pikovskii, Yu.I., Gennadiev, A.N., Chernyanskii, S.S., Sakharov, G.N. *Problemy diagnostiki i normirovaniya zagryazneniya pochv nef'tju i nefteproduktami* [Problems of diagnostics and regulation of soil pollution by oil and oil products]. *Pochvovedenie*, 2003, no. 9, pp. 1132–1140. (in Russian)
  23. Pikovskii, Yu.I., Smirnova, M.A., Gennadiev, A.N., Zavgorodnyaya, Yu.A., et al. *Parametry samorodnogo uglevodородного sostoyaniya pochv razlichnykh bioklimaticheskikh zon* [Parameters of the natural hydrocarbon state of soils in different bioclimatic zones]. *Pochvovedenie*, 2019, no. 11, pp. 1307–1321. (in Russian)
  24. Sigareva, L.E. *Khlorofil v donnykh otlozheniyakh Volzhskikh vodoemov* [Chlorophyll in bottom sediments of the Volga reservoirs]. Moscow, Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2012, 217 p. (in Russian)
  25. Fedotov, G.N., Lysak, L.V. *O vozmozhnoi roli mikroorganizmov v obrazovanii gumusovykh veshchestv v pochvakh* [On the possible role of microorganisms in the formation of humic substances in soils]. *Doklady akademii nauk*, 2014, vol. 455, no. 1, pp. 114–117. (in Russian)
  26. Shchemelinina, T.N., Anchugova, E.M., Lapteva, E.M., Vasilevich, R.S., et al. *Modelirovanie tekhnologii "konturnogo zavodneniya" v mikrokozmmakh* [Microcosm modeling of "contour flooding" technology]. *Pochvovedenie*, 2020, no. 2, pp. 219–229. (in Russian)
  27. Yudina, N.V., Savel'eva, A.V. *Uglevodороды v rasteni-yakh torfoobrazovatelyakh i torfakh oligotrofno-evtrofnykh bolot Zapadnoi Sibiri* [Hydrocarbons in peat-forming plants and peats of oligotrophic-eutrophic bogs in Western Siberia]. *Geokhimiya*, 2008, no. 1, pp. 84–91. (in Russian)
  28. Bush, R.T., Mcinerney, F.A. Influence of temperature and C4 abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA. *Organic Geochemistry*. 2015, no. 79, pp. 65–73.
  29. Chen, Y., Day, S.D., Shrestha, R.K., Strahm, B.D., Wiseman, P.E. Influence of urban land development and soil rehabilitation on soil–atmosphere greenhouse gas fluxes. *Geoderma*, 2014, vol. 226–227, pp. 348–353.
  30. Gocke, M., Wiesenber, G.L.B., Kuzyakov, Y. Differentiation of plant derived organic matter in soil, loess and rhizoliths based on n-alkane molecular proxites. *Bio-geochemistry*. 2013, vol. 112, no. 1–3, pp. 23–40.
  31. IUSS Working Group WRB, World Reference Base for Soil Resources 2014, International Soil Classification System for Naming Soil and Creating Legends for Soil Maps, World Soil Resources Reports No. 106 (UN Food and Agriculture Organization, Rome, 2015).
  32. 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 soils. *Organic Geochemistry*. 2009, vol. 41, no. 2, pp. 88–95.
  33. Malone, R., Warner, R.W., Evangelou, V.P., Wong, J.L. Transport of benzene and trichloroethylene through landfill soil liner mixed with coal slurry. *Waste Management Res.* 1994, vol. 12, pp. 417–428.
  34. Panikov, N.S. Subzero Activity of Cold-Adapted Yeasts. In *Cold-Adapted Yeasts*. Berlin: Springer, 2014, pp. 295–323.
  35. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. The biomarker guide. Second Edition I, II, Cambridge: University Press, 2005. 1155 p.
  36. Serrano-Silva, N., Sarria-Guzman, Y., Dendooven, L., Luna-Gudo, M. Methanogenesis and Methanotrophy in Soil: A Review. *Pedosphere*, 2014, vol. 24, no. 3, pp. 291–307.
  37. Soares, A.A., Albergaria, J.T., Domingues, V.F., Conceicao, M., et al. Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene. *Chemosphere*, 2010, vol. 80, no. 7, pp. 823–828.
  38. Sojinu, S.O., Sonibare, 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, vol. 441, pp. 89–96.
  39. Wakelin, S.A., Macdonald, L.M., Rogers, S.L., Gregg, A.L., Bolger, T.P., Baldock, J.A. Habitat selective factors influencing the structural composition and functional capacity of microbial communities in agricultural soils. *Soil Biol. Biochemistry*, 2008, vol. 40, no. 3, pp. 803–813.