

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА, ФИТОПИГМЕНТОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРИБРЕЖНЫХ ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОСАДКАХ И ВОДЕ ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

© 2022 г. Л. А. Гаретова<sup>а, \*</sup>, Н. К. Фишер<sup>а</sup>, Е. Л. Имранова<sup>а</sup>, О. А. Кириенко<sup>а</sup>, А. М. Кошельков<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup>Институт горного дела ДВО РАН, ул. Тургенева, 51, Хабаровск, 680000 Россия

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

Поступила в редакцию 23.04.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Выявлены особенности распределения органического вещества (ОВ): органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), углеводов (УВ), летучих органических соединений (ЛОС), а также фитопигментов и микроорганизмов в различных типах почв и донных отложений (ДО) побережья Татарского пролива в зимний период. Установлены различия в содержании  $C_{\text{орг}}$  в подледной воде и ДО в сравнении с летним периодом. В илистых осадках максимальное содержание  $C_{\text{орг}}$  достигало 15.4%, что в 2 раза выше, чем в летний период. Концентрации УВ в ДО изменялись в интервале 0.01–1.43 мг/г и в илистых осадках превышали установленный фоновый уровень ( $\approx 0.1$  мг/г), доля УВ в общем содержании  $C_{\text{орг}}$  составляла до 18.1%. В почвах содержание  $C_{\text{орг}}$  варьировало от 7.3% в посттехногенных до 45% в торфяных почвах. При отсутствии явного антропогенного воздействия в торфяных почвах содержание УВ составляло (590–2780 мг/кг). В воде, ДО и почвах в составе ЛОС доминировали продукты брожения (ацетон, ацетальдегид, метанол). Для подледного периода характерно выравнивание концентраций ЛОС между ДО и водной средой за счет отсутствия процессов испарения и приливо-отливного переноса. Затухание продукционных процессов в зимний период в ДО и почвах отражается на увеличении доли каротиноидов в составе фитопигментов. Состав *n*-алканов ДО и почв характеризуется низким содержанием маркеров гидробионтного генезиса при увеличении (до 100%) высокомолекулярных гомологов, среди которых маркеры ОВ терригенного генезиса составляют от 9.1 до 44.1% и от 3.1 до 13.5% соответственно.

**Ключевые слова:** вода, донные отложения, почва, углеводороды, органическое вещество, летучие органические соединения, пигменты, *n*-алканы

**DOI:** 10.31857/S0016752522100028

### ВВЕДЕНИЕ

Морское побережье, являясь контактной географической структурой, обладает важнейшей геохимической особенностью – оно сформировано во взаимосвязи отдельных компонентов морской среды с одной стороны и суши с другой (Бакланов, 2000). Зона смешения морских и речных вод содержит комплекс геохимических барьеров, где изменяются условия миграции различных веществ (Лисицын, 1994). Природные и антропогенные (техногенные) потоки с суши в первую очередь поступают в малые реки длиной около 100 км. Водосборные бассейны играют здесь основную роль в формировании стока воды, наносов, минеральных и органических веществ (Емельянов, 1998).

В последние годы наблюдается усиление антропогенного пресса на устьевые области малых рек дальневосточного побережья за счет расширения и строительства морских угольных и нефтяных терминалов, железнодорожных и автомобильных подъездных путей, других коммуникаций, затрагивающих водосборные площади малых рек (Никаноров, Брызгалов, 2012).

В отличие от воды и атмосферного воздуха, которые являются лишь миграционными средами, ДО и почвы являются местами сосредоточения биогеохимических потоков, где процессы аккумуляции, трансформации и миграции веществ контролируются геоморфологическими особенностями территории водосбора, гидрологическим режимом водных объектов и зависят от мно-

гих факторов, включая степень антропогенного воздействия.

Как в ДО, так и в почвах основные процессы трансформации ОВ протекают в верхних, органических слоях, где сосредоточены биотические компоненты (водоросли, микроорганизмы, беспозвоночные) участвующие как в преобразовании ОВ, так и являющиеся прямыми предшественниками (биопродукентами) различных типов ОВ (Schellekens, Buurman, 2011; Ray et al., 2015).

Исследование распределения ОВ и продуктов его трансформации в основных компонентах субкавальных и суперкавальных ландшафтов — почвах, поверхностных водах и ДО необходимо для определения источников, свойств, пространственного распространения и масштабов проникновения поллютантов в экосистему. При этом необходимо учитывать, что распространение антропогенных УВ и их производных происходит на существующем в природе устойчивом биогеохимическом фоне.

Одним из подходов к разделению (дифференциации) природных процессов образования и трансформации ОВ, формирующих природные (фоновые) уровни ОВ, УВ, ЛОС в воде, ДО, почвах и антропогенного воздействия на них, на наш взгляд, является исследование состояния данных компонентов в зимний период. Преимуществом исследований состава ОВ в зимний период является практическое отсутствие взаимного влияния воздушной, водной и почвенной сред, что до наступления теплого периода исключает пространственную миграцию веществ.

Деятельность биотических компонентов, осуществляющих продукционные и деструкционные процессы в зимний период пока слабо изучена. Известно, что в арктических районах процессы трансформации ОВ протекают достаточно активно за счет деятельности адаптированных к холодным условиям гидробионтов. Так для эстуария р. Енисей установлено наличие высокой функциональной активности микросообществ (бактериопланктона и микрофитопланктона) в зимний гидробиологический период (Бардан, Корнеева, 2006).

Цель работы — установить количественный и групповой состав ОВ донных осадков и почв прибрежной территории Татарского пролива для выявления особенностей формирования ОВ в зимний период.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория исследования относится к бассейну Японского моря и представлена глубоко вдающимися в сушу бухтами, проточными озерами и многочисленными водотоками. Климат района умеренно континентальный формируется под

влиянием муссонных процессов, с умеренно холодной снежной зимой и умеренно теплым летом (Петров и др., 2000). Снежный покров появляется в начале ноября, сходит в конце апреля. В зимний период водотоки и водоемы на отдельных участках полностью перемерзают. Наибольшей толщины ледяной покров достигает в конце февраля—начале марта. Максимальная толщина льда на водотоках вместе с наледью может достигать 1.0—1.8 м. Полное очищение водотоков ото льда происходит в конце третьей декады апреля—первой декады мая.

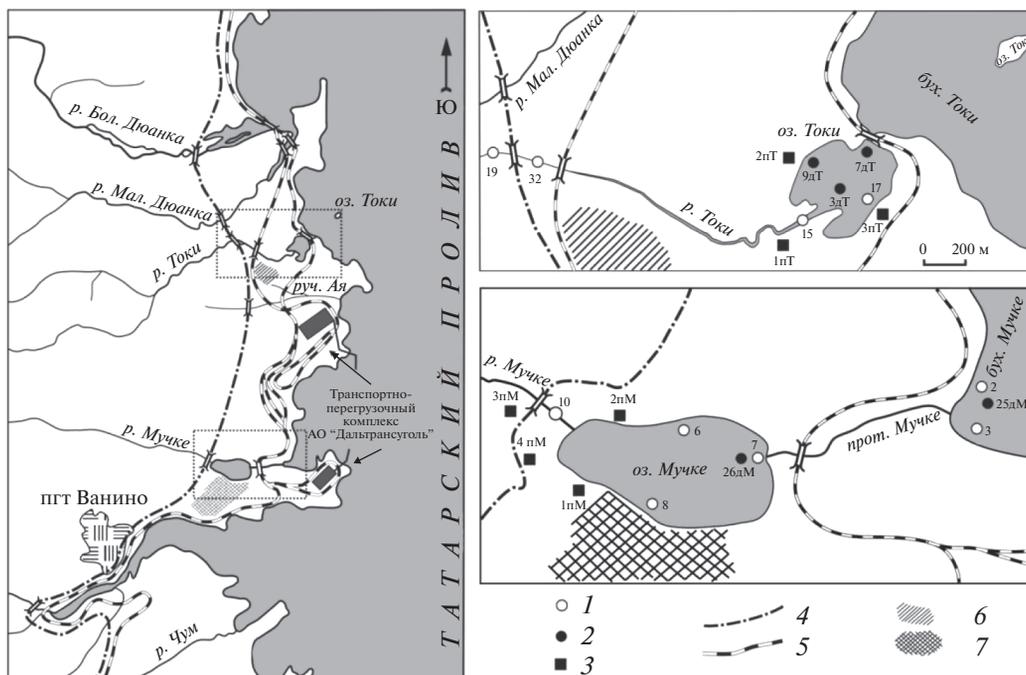
Ландшафты побережья Татарского пролива достаточно однообразны. Выбор района исследования обусловлен тем, что на сравнительно небольшой территории здесь представлены два эстуария с различной степенью проточности и как следствие соленостью воды, различные типы ДО и все характерные для побережья типы почв.

Протяженность р. Мучке составляет 35 км, ширина — 5—7 м, максимальная глубина — до 1.5 м (Ресурсы..., 1972). Озеро Мучке расположено в 1.1 км выше устья р. Мучке. С восточной стороны озеро соединяется через протоку с бухтой Мучке. Средняя глубина озера составляет 3 м, площадь зеркала водоёма — 0.59 км<sup>2</sup>. Глубины бухты Мучке изменяются от 10 до 14 м и на подходе к берегу постепенно уменьшаются. Приливы неправильные полусуточные.

Протяженность р. Токи составляет 16.6 км, ширина русла колеблется от 0.8 до 1.2 м, в приустьевой части достигает 3.0—3.5 м и глубины 1.5 м. В одноименную бухту река впадает через солонатоводное оз. Токи, которое представляет собой полузамкнутую лагуну, сообщаемую с морем короткой (около 30 м) протокой шириной 12 м. Озеро Токи имеет площадь водного зеркала около 0.25 км<sup>2</sup> и выпуклый рельеф дна, глубина в период открытой воды 0.3—1.5 м, зимой бо́льшая (75%) часть озера промерзает до дна.

Для района р. Мучке и одноименного озера характерно мелколесье. В видовом составе древесного яруса доминирует лиственница, встречаются берёза и осина. При прокладке дорог и сетей вблизи участков 3пМ и 4пМ произошло нарушение почвенного покрова (перемещение грунтов, частично отсыпка техногенными грунтами). Почвы в районе оз. Токи (1пТ, 2пТ и 3пТ) приурочены к водораздельным пространствам и террасам с небольшими уклонами и слаборасчлененной поверхностью. Растительный покров характеризуется господством сфагновых мхов, из древесной растительности доминирует лиственница. В профилях 1пТ и 2пТ мощность торфяной залежи варьирует от нескольких сантиметров до 1.5 м и более, а в профиле 3пТ до 0.3—0.5 м.

Полевые работы проводили во второй декаде февраля и первой декаде марта 2019. Средняя тем-



**Рис. 1.** Карта-схема района исследования. 1 – станции отбора проб воды, 2 – станции отбора проб донных отложений, 3 – станции отбора проб почвы, 4 – автомобильная дорога, 5 – железная дорога, 6 – полигон твердых коммунальных отходов, 7 – нефтехранилище.

пература воздуха в феврале 2019 составляла  $-0.5^{\circ}\text{C}$ , в марте  $+0.1^{\circ}\text{C}$ . Пробы воды для анализов отбирали из лунок после бурения толщи льда. Толщина льда составляла 1.0–1.1 м. Точки отбора проб почвы, воды и ДО представлены на карте-схеме (рис. 1). Пробы речной воды отбирались с глубины около 10 см, морской воды – 0.2–0.5 м от поверхности льда. Для отбора проб ДО (толщина слоя 0–10 см) использовали пробоотборник “Burkle”. Отбор проб почвы осуществлялся после снятия снежного покрова с глубины 0–20 см, в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02–2017. Определение pH и минерализации (М) природной воды, водной вытяжки из почв и ДО проводили с помощью измерителя комбинированного Seven Multi S-47k, Mettler-Toledo (Швейцария), пределы допускаемых значений относительной погрешности прибора  $\pm 5\%$ . Водную вытяжку готовили в соотношении 1 : 5 (Аринушкина, 1962).

Содержание  $C_{\text{орг}}$  в воде определяли на анализаторе общего органического углерода Total Organic Carbon (Shimadzu, Япония). Показатель границ относительной погрешности при концентрациях от 5.0 до 50 мг/л – 17%. (ПНДФ 14.1:2:3:4.279-14). В ДО  $C_{\text{орг}}$  определяли методом мокрого сжигания с фотометрическим окончанием, в почвах – гравиметрическим методом согласно ГОСТу 26213-91, значение относительной погрешности в обоих случаях 10%.

Фотосинтетические пигменты определяли в ДО и почвах согласно стандарту (ГОСТ 17.1.4.02-90), в

вариации Л.Е. Сигаревой (2012). Концентрацию пигментов определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре модели UVmini-1240 производства фирмы “Shimadzu”, Япония, погрешность определений в диапазоне концентраций  $>2.2 \text{ мкг/см}^3$  – 10%. Определение содержания УВ в ДО и почвах выполняли по методике (ПНДФ Ф 16.1:2.2.22–98) и проводили на концентратометре КН-2М (Сибэкоприбор, Россия), показатель воспроизводимости в используемом диапазоне концентраций – 10%. 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), оснащенном пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 60 до  $320^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $7^{\circ}$  мин (длина колонки 30 м, жидкая фаза ZB-5), точность определения  $\pm 5\%$ .

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  $\times$  0.32 мм  $\times$  0.32 мкм, при температуре от 50 до  $200^{\circ}\text{C}$  (ПНДФ Ф 14.1:2:4.201-03; ПНДФ Ф 14.1:2:4.57-96). Показатель воспроизводимости в диапазоне концентраций от 0.0025 до  $0.5 \text{ мг/дм}^3$  22–24%. Хроматографические анализы выполняли в ЦКП ИВЭП ДВО РАН “Центр

**Таблица 1.** Физико-химические параметры воды в период ледостава

Станции	Место отбора	М, мг/л	pH	C <sub>орг</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
2	Бух. Мучке	25400 ± 105.6	7.74 ± 0.2	202.0 ± 4.5
3	Бух. Мучке	25260 ± 104.2	7.67 ± 0.2	143.4 ± 3.5
6	Оз. Мучке, лев. бер.	6350 ± 25.5	8.12 ± 0.2	40.2 ± 0.4
7	Выход из оз. Мучке	25000 ± 96.4	7.25 ± 0.1	22.7 ± 1.2
8	Оз. Мучке, пр. бер.	6500 ± 25.4	8.92 ± 0.2	32.2 ± 1.3
10	Р. Мучке, устье	150 ± 3.8	7.12 ± 0.1	14.6 ± 0.8
19	Р. Токи выше автомобильного моста	48.5 ± 0.56	6.61 ± 0.1	15.3 ± 1.0
32	Р. Токи ниже автомобильного моста	66.0 ± 0.6	7.34 ± 0.1	14.6 ± 0.7
15	Устье р. Токи	949 ± 4.8	6.61 ± 0.1	10.4 ± 0.5
17	Оз. Токи, пр. бер.	5990 ± 21.3	6.59 ± 0.1	6.1 ± 0.2

экологического мониторинга” (аналитик Г.М. Филиппова).

Микробиологические посе́вы воды, почвы и ДО производили согласно общепринятым в почвенной и водной микробиологии методам (Практикум..., 2005).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические параметры воды, донных отложений и почв*

В зимний период сток водотоков территории составляет всего 3–5% от годового объема стока. Водные объекты переходят на питание грунтовыми водами, на которые воздействие моря сказывается в полосе шириной 1.5–2.0 км (Климат России..., 2001; Петров и др., 2000). Февраль является наиболее маловодным месяцем в году и большая часть акватории оз. Токи промерзает до дна, поэтому была отобрана только одна проба воды на ст. 17, заложённой в стоковом желобе озера у правого берега (рис. 1). Температура пресных вод была +4...+5°C, осолоненные воды озер имели температуру ≤+4°C. Минимальная температура воды в период отбора проб была в бух. Мучке +0.1°C. В летний период температура воды по станциям эстуариев составляла от 16.0 до 22.6°C.

Речные воды по составу гидрокарбонатно-кальциевые, маломинерализованные, с повышенной цветностью и содержанием железа, что характерно для рек, дренирующих болотистые водосборы (Форина, Шестеркин, 2010). Минерализация вод (М) варьировала в широком интервале от 48.5 до 25400 мг/л, собственно пресными были речные воды на станциях 10, 19, 32. (табл. 1). В осолоненных озерах величина М воды колебалась от 949 в устье р. Токи (ст. 15) до 25000 мг/л на выходе из оз. Мучке (ст. 7). Минерализация морских вод составляла 25260–25400 мг/л. Величина pH находилась в границах значений 6.5–8.5, установленных для водоемов рыбохозяйственного

назначения (Приказ..., 2016). В период открытой воды величина солёности воды в полузаткнутом эстуарии р. Токи на одних и тех же станциях в течение приливо-отливного цикла может изменяться от 0 до 21‰, это же относится и к содержанию C<sub>орг</sub> и УВ, концентрации которых флуктуировали от 1.7 до 18.2 мг/л и от 0.06 до 0.18 мг/л соответственно (Гаретова, Каретникова, 2010).

В подледный период ОВ в воде распределено крайне неравномерно. Так в бух. Мучке содержание C<sub>орг</sub> достигало 202 мг/дм<sup>3</sup>, что вероятнее всего обусловлено воздействием хозяйственно-бытовых стоков с плавсредств, швартующихся на причалах угольного терминала. В пресной речной воде содержание C<sub>орг</sub> изменялось от 10.4 до 15.3 мг/дм<sup>3</sup> (в среднем 13.73 мг/дм<sup>3</sup>), что в 2 раза выше, чем в холодноводных горных водотоках бассейна Татарского пролива в летний период (Гаретова и др., 2016). Это может быть обусловлено как слабой активностью бактериопланктонных сообществ, осуществляющих деструкцию ОВ, так и присутствием трудноминерализуемых веществ.

Минерализация водной вытяжки из ДО достаточно высокая, максимальное ее значение (4800 мг/л) выявлено для илистого песка солончатого оз. Токи (ст. 7дТ) (табл. 2). Реакция водной вытяжки была смещена в кислую сторону и по станциям варьировала от 3.68 до 6.21 pH, что характерно для восстановительных условий в ДО.

Содержание C<sub>орг</sub> в ДО зависело от типа осадков. В илистых осадках C<sub>орг</sub> варьировало от 2.4 до 15.4% (в среднем 8.9%) при максимальном содержании в сероводородных илах центральной части оз. Токи, что объясняется неполной деградацией морского растительного материала, привнесенного приливными течениями и штормами в период открытой воды и аккумулярованного в ДО. Летом диапазон концентраций C<sub>орг</sub> в илистых осадках исследованных эстуариев составлял от 0.5 до 7.3% (в среднем 3.9%) (Гаретова и др., 2020), что

Таблица 2. Физико-химическая характеристика ДО и почв побережья Татарского пролива

Станции	Описание образца	Водная вытяжка			Сухой образец	
		М, мг/л	pH	C <sub>орг</sub> , %	УВ, мг/г	C <sub>УВ</sub> *, % от C <sub>орг</sub>
Донные отложения						
3дТ	Черный ил с включениями растительных остатков	2800 ± 12.3	5.33 ± 0.1	15.4 ± 3.0	0.768 ± 0.031	0.43
9дТ	Черный песчаный ил пастообразной консистенции	3250 ± 12.8	5.16 ± 0.1	6.7 ± 0.5	1.430 ± 0.027	18.11
7дТ	Илистый песок черного цвета	4800 ± 20.2	3.68 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.010 ± 0.001	0.42
26дМ	Серый мелкий песок	165 ± 1.2	6.21 ± 0.1	0.1 ± 0.03	0.022 ± 0.002	1.90
25дМ	Серый мелкий песок	1700 ± 10.2	5.81 ± 0.1	0.1 ± 0.02	0.010 ± 0.001	1.00
Почвы						
1пМ	Бурозем. Много мелкой гальки	45.8 ± 2.2	5.85 ± 0.1	10.0 ± 2.1	0.130 ± 0.014	0.11
2пМ	Бурозем	165.0 ± 4.2	5.67 ± 0.1	32.7 ± 5.0	0.210 ± 0.001	0.056
3пМ	Локально восстановленные почвенные образования на изменённых грунтах	42.7 ± 2.1	5.04 ± 0.1	7.3 ± 2.1	0.110 ± 0.001	0.13
4пМ	Локально восстановленные почвенные образования на изменённых грунтах	54.8 ± 2.2	5.62 ± 0.1	17.9 ± 2.8	0.131 ± 0.001	0.063
1пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 1.5 м	—	4.01 ± 0.1	45.0 ± 3.2	2.780 ± 0.002	0.54
2пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 1.5 м	211.5 ± 4.5	4.08 ± 0.1	44.0 ± 2.2	1.340 ± 0.027	0.26
3пТ	Почва торфяно-болотная. Мощность торфяной залежи до 0.3–0.5 м	138.5 ± 3.2	4.69 ± 0.1	42.0 ± 2.1	0.590 ± 0.009	0.121

\* Для пересчета содержания УВ на C<sub>УВ</sub> использовали коэффициент 0.867.

более чем в 2 раза меньше, чем в зимний период. В песчаных отложениях разница между летним и зимним периодом была незначительной и содержание C<sub>орг</sub> составляло 0.08 и 0.1% соответственно, т.к. песчаные фракции ДО хуже сорбируют УВ по сравнению с илистыми осадками.

Фоновые концентрации УВ обычно не превышают 10 мкг/г в песчаных и до 100 мкг/г в илистых осадках (Галимов и др., 2006; Tolosa et al., 2004), при этом их доля обычно ≤1% от содержания C<sub>орг</sub> (Немировская, 2004). Содержание УВ в песчаных отложениях (ст. 7дТ, 25дТ) было на уровне их фоновых концентраций и только в одном случае (ст. 26дМ) выявлено превышение фоновых концентраций в 2.2 раза. В илистых отложениях оз. Токи (ст. 3дТ и 9дТ) превышение фоновых концентраций было в 7.7 и 14.3 раз соответственно. В последнем случае доля УВ от C<sub>орг</sub> в органических осадках застойной части оз. Токи (ст. 9дТ) составляла 18.1%. В отсутствие явного антропогенного воздействия такие показатели могут характеризовать биогенный генезис УВ. Существенной разницы в содержании УВ между зимним и летним периодами не выявлено.

В летний период содержание УВ в илах не превышало 1.47%, а в песках 0.1% (Гаретова и др., 2020).

Минерализация почвенной вытяжки варьировала от 45.8 до 211.5 мг/л, что, в целом, значительно ниже, чем минерализация вытяжки из ДО. Величина pH почв находилась в пределах 4.0–5.85, наиболее кислая реакция среды отмечена в торфяно-болотных почвах (1пТ и 2пТ).

В почвах содержание C<sub>орг</sub> связано с их типом. Для торфяных почв оно составляло 43–45%. В буроземах (1пМ и 2пМ) и посттехногенных почвах (3пМ и 4пМ) содержание C<sub>орг</sub> было ниже, чем в торфяниках и изменялось от 7.3 до 32.7% при максимуме в буроземе лиственничника (2пМ).

Содержание нефтепродуктов в почве до 100 мг/кг считается “фоновой” концентрацией (Пиковский и др., 2003). 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. Вместе с тем доля УВ

**Таблица 3.** Содержание пигментов в ДО и почвах побережья Татарского пролива (мкг/г)

Станции	хл. "a"	хл. "b"	хл. "c"	кар.	Сумма	хл. "a"/кар.
Донные отложения						
3дТ	16.98	1.89	6.76	27.42	53.05	0.62
7дТ	9.03	3.07	5.56	15.00	32.66	0.60
9дТ	32.12	4.84	10.31	42.20	89.47	0.76
25дМ	1.40	1.76	2.08	5.45	10.69	0.26
26дМ	2.99	1.02	1.84	4.07	9.92	0.73
Почвы						
1пТ	29.48	30.37	52.05	312.73	424.63	0.09
2пТ	22.39	24.51	40.77	217.00	304.66	0.09
3пТ	22.56	25.75	30.99	122.84	202.15	0.18
1пМ	12.03	4.45	4.06	17.70	38.24	0.68
2пМ	11.99	4.08	7.37	33.94	57.38	0.35
3пМ	17.77	8.97	10.03	32.58	69.35	0.55
4пМ	4.58	—	4.93	16.23	25.74	0.28

Примечания. "—" — нет данных.

от  $C_{орг}$  в большинстве исследованных образцов почвы не превышала условной границы допустимой перегрузки —  $C_{ув}/C_{орг} = 0.26\%$  (Кремлева, 2015). Исключение составляла торфяная почва водосбора р. Токи (ст. 1пТ), где высокий (0.54%) уровень углеводородной перегрузки обусловлен близостью свалки пгт Ванино.

#### *Биотические компоненты в водной среде, донных отложениях и почвах*

Формирование состава органического вещества определяется многими факторами, в том числе количественным и качественным составом первичных продуцентов. Общее содержание фитопигментов в ДО варьировало в широких пределах от 9.92 мкг/г в песках до 89.47 мкг/г в илистых осадках (табл. 3). Максимальное содержание выявлено в илах правобережной части (9дТ), минимальное — в илистых песках (7дТ) оз. Токи. В песчаных осадках (25дМ и 26дМ) среднее содержание суммарных пигментов было почти в 6 раз ниже, чем в илистых осадках. Содержание хл. "a" в ДО варьировало от 1.4 до 32 мкг/г и было значительно ниже, чем в летний период, когда его концентрация в илистых осадках эстуариев достигала 168.8 мкг/г, а отношение хл. "a"/кар. было  $>1$  (Гаретова и др., 2020). Зимой в осадках эстуария р. Раздольной (Японское море) максимальное содержание хл. "a" не превышало 19 мкг/г при содержании  $C_{орг}$  2.08–2.38% (Звалинский и др., 2016). Главным лимитирующим фактором фотосинтеза в подледный период является свет. Известно (Звалинский и др., 2016), что дневная доза света за счет ее поглощения снегом и льдом уменьшается в 3–15 раз, во столько же раз умень-

шается первичная продукция и становится в подледный период близкой к 0. Доля хл. "a" в составе пигментов исследованных ДО эстуариев составляла от 13.1% в песках до 35.9% в илах (в среднем 26.5%), что в 2 раза ниже, чем в летний период (Гаретова и др., 2020). Хлорофилл "b" характерен для наземной растительности, его доля в сумме фитопигментов варьировала от 3.6 до 16.5%. Доля хл. "c", доминирующего в составе пигментов диатомовых водорослей, составляла 11.9–19.5%. Общей закономерностью для зимнего периода являлось доминирование в составе каротиноидов — отношение хл. "a"/кар. = 0.26–0.76, что в равной степени характеризует угнетенное состояние автотонного фитобентосного сообщества и наличие в ДО отмершей биомассы растительности (Бульон, 2012).

В торфяных почвах, приуроченных к водосбору оз. Токи суммарное содержание фитопигментов изменялось от 202.2 до 424.6 мкг/г (в среднем 310.5 мкг/г), максимальное содержание выявлено в образце 1пТ, отобранном на правом берегу р. Токи, минимальное — в почве лиственничника (3пТ). В буроземах и посттехногенных почвах водосбора оз. Мучке суммарное содержание фитопигментов варьировало от 25.7 до 69.4 мкг/г (в среднем 47.7 мкг/г), что в 6.5 раз ниже, чем в торфяной почве. В составе пигментов в почвах, также как и в ДО преобладали каротиноиды (хл. "a"/кар. = 0.09–0.68), которые в большей степени, чем хлорофиллы устойчивы к окислению и микробной трансформации. Доля хл. "a" составляла от 6.9 до 31.5% от суммы фитопигментов при максимуме в буроземе 1пМ. Хлорофилл "b" сохранился в количестве 7.1–12.9% от суммы пигментов. Также как и в ДО в исследованных почвах

**Таблица 4.** Численность микроорганизмов в воде и ДО в период ледостава

Станции	Численность микроорганизмов, КОЕ тыс./мл			ГБ/СБ	НОБ/ГБ, %
	СБ	ГБ	НОБ		
Вода					
19	6.91 ± 0.17	47.02 ± 0.83	5.63 ± 0.05	6.9	11.9
32	7.30 ± 0.12	55.56 ± 0.77	6.00 ± 0.11	7.6	10.8
10	0.42 ± 0.09	7.40 ± 0.47	0.27 ± 0.09	17.5	3.6
6	0.08 ± 0.01	3.33 ± 0.61	Менее 0.01	2	–
8	0.09 ± 0.03	–	Менее 0.01	–	–
7	0.87 ± 0.05	2.47 ± 0.04	0.26 ± 0.07	2.8	10.5
2	0.07 ± 0.01	0.12 ± 0.02	Менее 0.01	1.6	–
3	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	–	1.3	–
Донные отложения					
3дГ	17.11 ± 0.15	33.80 ± 0.21	2.03 ± 0.07	2.0	6.0
9дГ	13.07 ± 0.18	33.01 ± 0.17	3.00 ± 0.05	2.5	9.0
7дГ	17.21 ± 0.11	33.17 ± 0.12	17.08 ± 0.91	2.0	51.5
26дМ	0.57 ± 0.05	3.20 ± 0.23	0.23 ± 0.04	5.6	7.2
25дМ	0.54 ± 0.07	–	0.33 ± 0.02	–	–

Примечания. “–” – нет данных; СБ – сапрофитные бактерии; ГБ – общая численность гетеротрофных бактерий; НОБ – нефтеокисляющие бактерии.

достаточно значителен (10.6–19.2% от суммы пигментов) вклад хл. “с”, что указывает на участие диатомовых водорослей в образовании ОВ в почве.

Численность аэробных гетеротрофных бактерий (ГБ) в воде варьировала от десятков (40 КОЕ/мл) до десятков тысяч (55 тыс. КОЕ/мл) (табл. 4) и находилась на уровне таковой для горных рек Северного Сихотэ-Алиня (Гаретова, 2009), где температура воды в летний период не превышала +4°C. Отношение численности ГБ/СБ, характеризует уровень трофности водного объекта. Самый высокий уровень трофности был отмечен для воды бух. Мучке (ГБ/СБ = 1.3–1.6), что согласуется с высоким содержанием ОВ (143.4–202.0 мг/дм<sup>3</sup>) в воде бухты. Вероятно, способность микробных сообществ к окислению ОВ в морской воде лимитирована температурой (+0.1°C) и недостатком растворенного кислорода в подледной воде. Численность НОБ варьировала от 10 КОЕ/мл в воде бух. Мучке до 6000 КОЕ/мл в р. Токи (ст. 32). Их доля в сообществе гетеротрофов варьировала от 1 до 12%, что находится в пределах показателя, характеризующего способность микробного сообщества к утилизации УВ (Патин, 2001). Известно, что даже в холодноводных морях Арктики и Антарктики отмечается высокое разнообразие микробных популяций, способных к деструкции широкого спектра углеводородных соединений (Parreault et al., 2007; Zeng et al., 2011).

Зимой в ДО исследованных эстуариев средняя численность жизнеспособных ГБ была в 10–100 раз

ниже, чем в летний период (Гаретова и др., 2020). В илистых осадках оз. Токи численность ГБ была в пределах 33.8 тыс. КОЕ/см<sup>3</sup>. (табл. 4), в песчаных осадках она была на порядок ниже. Отношение ГБ/СБ составляло 2.0–5.6, что свидетельствует о слабой степени разложения ОВ в осадках. В ДО процессы деструкции ОВ микробными сообществами в подледный период лимитированы недостатком кислорода. Известно, что илистые осадки способны поглощать до 1 г О<sub>2</sub> на 1 м<sup>2</sup> сут<sup>-1</sup> (Белкина, 2011). Последнее обстоятельство благоприятствует развитию анаэробных процессов, сопровождающихся снижением рН водной среды, а также способствующих консервации растительного материала в восстановительных условиях донных осадков. Кроме этого, развитие анаэробных процессов сопровождается образованием сероводорода и других токсических соединений, в частности ЛОС, что способствует загрязнению водной среды, т.е. бактериобентос из активного “очистителя” водоемов становится мощным источником их вторичного загрязнения (Дзюбан, 2013). Доля НОБ в сообществе гетеротрофов составляла от 6 до 51%, что указывает на достаточно высокий потенциал микробного сообщества к деструкции УВ.

В почвах общая численность ГБ изменялась от 0.8 до 68.6 млн КОЕ/г. В торфяных почвах она была ниже (0.8–7.1 млн КОЕ/г), чем в буроземах (10.5–12.9 млн КОЕ/г) и посттехногенных почвах (45.0–68.6 млн КОЕ/г), что кроме влияния низ-

ких значений рН, характерных для торфяных почв, может быть обусловлено присутствием бактерицидных веществ, в том числе “сфагнолов” (Головченко и др., 2010). Максимальные показатели выявлены в посттехногенной почве (4пМ), отобранной вблизи несанкционированной свалки, минимальное – в торфяной почве (1пТ) на берегу р. Токи. Отмечена высокая степень адаптации микробных сообществ к УВ – доля НОБ в сообществе гетеротрофов составляла от 18.2 до 87.5%. Наибольшая численность микромицетов (34.4–38.4 тыс. КОЕ/г) выявлена в буроземах водосбора р. Мучке.

Для почвенных микроорганизмов в зимний период лимитирующими факторами являются температура, высота снежного покрова, наличие опада, а так же низкое содержание свободной воды. Почва гетерогенная система с обилием микророзн, благоприятных для сохранения и развития микроорганизмов (Полянская и др., 2010), но не все бактерии и микромицеты устойчивы к низким температурам, часть из них погибает, и общее число их уменьшается. Микромицеты, в отличие от бактерий, всегда имеют активную (мицелий) и покоящуюся (споры разных размеров) биомассу. Установлено, (Марфенина и др., 2016) 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 (Panikov, 2014).

#### *Биомаркеры (n-алканы) органического вещества в донных отложениях и почвах*

Предельные УВ или нормальные алканы (n-алканы) входят в состав УВ донных отложений и почв исследованного района (табл. 5, 6). Они 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 (СРІ и ОЕР) и группы характерных гомологов (Peters et al., 2005; Геннадиев и др., 2015).

В подледный период в составе n-алканов илистых осадков оз. Токи преобладали высокомолекулярные гомологи  $\sum C_{32}-C_{40} = 85.96-89.88\%$  от суммы n-алканов (табл. 5). В песчаных осадках их доля была ниже и составляла до 37.23 и 61.24%. Преобладание высокомолекулярных соединений в составе n-алканов ДО обусловлено в первую очередь устойчивостью восков и смол хвойных пород, в частности, лиственницы, к микробной деградации по сравнению с морской и пресноводной растительностью, в результате чего в

осадках отлагается сравнительно малоразрушаемое терригенное ОВ. Из древесной растительности большую часть на водосборе Татарского пролива занимает именно лиственница. Кроме этого, предшественником высокомолекулярных соединений, в частности  $C_{40}$  могут служить каротиноиды, которые консервируются в ДО. Высокомолекулярные n-алканы в осадках в различной степени деградированы, на что указывают величины ОЕР (индекс преобладания нечетных УВ над ближайшими четными) (Peters et al., 2005). Для летнего периода было характерно преобладание низкомолекулярных гомологов, среди которых маркеры ОВ гидробионтного генезиса  $\sum C_{15}, C_{17}, C_{19}, C_{21}$  составляли от 36.15 до 67.82% (Гаретова и др., 2020), тогда как в подледный период вклад данных компонентов в состав n-алканов выявлен не был. Это же относится к *изо*-алканам фитану и пристану. Отсутствие маркеров, характеризующих вклад ОВ гидробионтного генезиса, обусловлено снижением фотосинтетической активности в подледный период, отсутствием поступления растительного материала с морским и речным стоками, а также меньшей устойчивостью микроводорослей и макрофитов к микробной деградации по сравнению с высшей растительностью. В подледный период в илистых осадках доминировали нечетные гомологи СРІ = 1.14–1.49, что свидетельствует о малой степени преобразованности ОВ (с повышенной нечетностью) (Peters et al., 2005). В песчаных осадках (ст. 25дМ и 26дМ) преобладали четные гомологи СРІ = 0.22–0.74. Только здесь были выявлены маркеры ОВ бактериального генезиса  $\sum C_{20}-C_{25}$  их доля составляла 16.67–32.44% от суммы n-алканов. Вклад терригенно-гумусового ОВ, характеризующегося маркерами  $\sum C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}$ , был невелик и в илах составлял 3.09–6.91, а в песках 8.58–13.47% от суммы n-алканов.

В торфяных почвах водосбора р. Токи высокомолекулярные n-алканы составляли 100%, в буроземах и посттехногенных почвах они содержались в количестве от 55.37 до 87.03%. В составе высокомолекулярных n-алканов доля маркеров высшей растительности изменялась от 9.07 до 44.05% от суммы n-алканов (табл. 6). Для n-алканов торфяных почв величина СРІ составляла 1.19–2.68, что, вероятно, обусловлено вкладом как низших растений (сфагнумовые мхи), так и опадом высших растений. При исследовании состава n-алканов различных типов торфов и растений торфообразователей было показано (Юдина, Савельева, 2008), что величина СРІ для n-алканов торфов меняется в зависимости от ботанического состава и условий залегания. Преобладание в органогенных горизонтах торфяных почв соединений с нечетным числом атомов углерода обусловлено микробиологической трансформацией высшей и

Таблица 5. Состав молекулярных маркеров в ДО в подледный период

Показатель	Станции				
	3дГ	7дГ	9дГ	25дМ	26дМ
C <sub>орг</sub> , %	15.4	2.4	6.7	0.1	0.1
УВ, мг/г	0.768	0.010	1.430	0.022	0.010
Групповой состав алканов, % от общей площади пиков					
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	—	—	—	—	6.30
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	—	—	—	7.12	9.72
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	—	—	—	3.03	—
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	—	—	—	6.52	7.85
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	—	—	—	—	8.58
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	—	—	—	—	9.06
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	1.67	2.66	3.95	4.59	9.73
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	—	—	2.33	7.42	—
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	2.13	2.93	3.08	4.04	11.55
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	3.09	4.53	4.58	6.06	—
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	4.29	5.72	4.76	5.34	8.49
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	—	—	—	—	9.44
<i>n</i> -C <sub>34</sub>	6.70	8.77	7.89	6.12	10.83
<i>n</i> -C <sub>35</sub>	14.69	16.94	17.00	5.46	—
<i>n</i> -C <sub>36</sub>	20.89	22.23	20.51	8.63	8.48
<i>n</i> -C <sub>37</sub>	19.62	22.14	21.85	9.74	—
<i>n</i> -C <sub>39</sub>	15.87	14.09	14.07	10.83	—
<i>n</i> -C <sub>40</sub>	11.05	—	—	15.11	—
ΣC <sub>20</sub> –C <sub>25</sub> , %	—	—	—	16.67	32.44
ΣC <sub>32</sub> –C <sub>40</sub> , %	86.37	89.88	85.96	61.24	37.23
ΣC <sub>25</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> , %	3.09	4.53	6.91	13.47	8.58
СРІ	1.14	1.36	1.49	0.74	0.22
ОЕР <sub>C23</sub>	—	—	—	0.22	—
ОЕР <sub>C25</sub>	—	—	—	—	0.51
ОЕР <sub>C29</sub>	—	—	0.33	0.86	—
ОЕР <sub>C31</sub>	0.48	0.52	0.58	0.64	—
ОЕР <sub>C33</sub>	—	—	—	—	0.64
ОЕР <sub>C35</sub>	0.53	0.55	0.60	0.37	—
ОЕР <sub>C37</sub>	0.94	1.00	1.06	1.13	—
ОЕР <sub>C39</sub>	1.43	—	—	0.72	—

Примечание. “—” — не обнаружено (ниже чувствительности прибора).

низшей растительности. При появлении в почвах техногенных *n*-алканов это соотношение меняется в сторону увеличения доли четных атомов углерода (Габов и др., 2010). Такая картина наблюдалась нами в посттехногенных почвах водосбора р. Мучке (3пМ и 4пМ), где величина СРІ составляла 0.43–0.58. Здесь наличие короткоцепочеч-

ных *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>12</sub>, без существенного различия по четности-нечетности, может быть связано с загрязнением почвы нефтепродуктами и частицами угля (Li, Xiong, 2009; Sojini et al., 2012). Кроме этого, низкомолекулярные *n*-алканы могут попадать в почву при горении растительности (Eckmeier, Wiesenberg, 2009; Kuhn et al., 2009). Обычно

Таблица 6. Состав молекулярных маркеров в почвах побережья Татарского пролива

Компоненты	Станции						
	1пМ	2пМ	3пМ	4пМ	1пТ	2пТ	3пТ
C <sub>орг</sub> , %	10	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
Групповой состав алканов, % от общей площади пиков							
C <sub>10</sub>	—	—	—	6.64	—	—	—
C <sub>11</sub>	3.37	—	8.10	5.83	—	—	—
C <sub>12</sub>	—	—	6.67	6.32	—	—	—
Фитан <i>i</i> -C <sub>20</sub>	—	—	—	4.73	—	—	—
C <sub>15</sub>	5.95	—	—	—	—	—	—
C <sub>19</sub>	—	—	—	5.07	—	—	—
C <sub>20</sub>	5.09	—	—	4.67	—	—	—
C <sub>22</sub>	4.43	3.98	6.61	5.85	—	—	—
C <sub>23</sub>	4.63	4.83	—	—	—	—	—
C <sub>24</sub>	3.12	4.27	7.37	5.52	—	—	—
C <sub>25</sub>	6.98	6.59	6.56	3.61	1.46	—	—
C <sub>26</sub>	5.39	8.34	11.10	5.23	1.57	—	—
C <sub>27</sub>	10.65	5.84	—	4.24	2.94	4.34	1.75
C <sub>28</sub>	7.366	8.73	9.21	6.69	3.28	10.12	3.75
C <sub>29</sub>	—	4.16	—	—	14.14	7.75	2.65
C <sub>30</sub>	3.75	6.60	8.45	3.18	3.90	9.08	2.65
C <sub>31</sub>	6.27	—	5.45	3.78	25.52	13.64	4.67
C <sub>32</sub>	5.99	6.22	4.78	2.73	6.19	—	4.19
C <sub>33</sub>	—	—	—	—	11.26	—	4.82
C <sub>34</sub>	7.96	6.30	7.93	7.18	8.71	3.29	16.81
C <sub>35</sub>	5.13	9.79	9.78	6.69	10.04	19.74	15.471
C <sub>36</sub>	6.96	6.86	7.99	6.30	3.50	5.16	18.21
C <sub>37</sub>	6.95	8.58	—	5.73	7.50	15.30	15.57
C <sub>39</sub>	—	9.02	—	—	—	11.57	9.46
СРІ	1.00	0.95	0.43	0.58	2.68	2.62	1.19
ΣC <sub>20</sub> –C <sub>25</sub>	20.70	18.81	20.54	19.66	1.46	—	—
ΣC <sub>25</sub> –C <sub>39</sub>	73.40	87.03	71.25	55.37	100.0	100.0	100.0
ΣC <sub>25</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	34.54	16.58	12.02	11.63	44.05	25.74	9.07
ОЕР <sub>C<sub>11</sub></sub>	—	—	1.21	0.46	—	—	—
ОЕР <sub>C<sub>19</sub></sub>	—	—	—	1.08	—	—	—
ОЕР <sub>C<sub>23</sub></sub>	0.61	0.59	—	—	—	—	—
ОЕР <sub>C<sub>25</sub></sub>	0.82	0.52	0.35	0.33	0.92	—	—
ОЕР <sub>C<sub>27</sub></sub>	0.83	0.34	—	0.36	0.61	0.43	0.47
ОЕР <sub>C<sub>29</sub></sub>	—	0.27	—	—	1.97	0.40	0.41
ОЕР <sub>C<sub>31</sub></sub>	0.64	—	0.41	0.64	2.53	1.50	0.68
ОЕР <sub>C<sub>33</sub></sub>	—	—	—	—	0.76	—	0.23
ОЕР <sub>C<sub>35</sub></sub>	0.34	0.74	0.61	0.50	0.82	2.34	0.44
ОЕР <sub>C<sub>37</sub></sub>	1.00	1.25	—	0.91	2.15	2.96	0.85

Примечание. “—” — не обнаружено (ниже чувствительности прибора).

легкие *n*-алканы в первую очередь подвергаются микробиологической деструкции, но в зимний период они сохраняются в почве ввиду снижения микробиологической активности и отсутствия испарения. В посттехногенной почве (4пМ) обнаружен фитан, присутствие которого, наряду с величиной  $OER_{C_{19}} = 1.08$  указывает на участие микроводорослей в формировании состава ОВ, что вероятнее всего обусловлено избыточным переувлажнением почвы на данном участке. Вклад ОВ, синтезированного бактериями и грибами, в большей степени выражен в почвах водосбора р. Мучке –  $\sum C_{20}-C_{25} = 18.8-20.7\%$  от суммы *n*-алканов. Высокомолекулярные *n*-алканы в торфяных почвах в основном малообразованы, на что указывают величины индексов СР1 и ОЕР.

#### *Летучие органические соединения*

Особое место среди ОВ в воде, ДО и почвах занимают ЛОС, которые имеют в основном двойной генезис. Они могут быть спутниками нефтяного загрязнения, а также образовываться в ДО и почве в результате микробиологического преобразования углеводных и углеводородных субстратов. Индикационные свойства ЛОС еще недостаточно широко используются в практике мониторинга экологического состояния водных и наземных экосистем.

Наибольшее разнообразие, максимальное суммарное содержание ЛОС и концентрации большинства идентифицированных соединений были выявлены в воде у правого берега озера Мучке (ст. 8), прилегающего к территории нефтехранилища (табл. 7). Здесь обнаружены самые высокие концентрации продуктов спиртового и маслянокислого брожения: этилацетата, метанола, изопропанола, бутанола и изобутанола, бутилацетата. Так, превышение рыбохозяйственных нормативов (Приказ..., 2016) по изопропанолу составило 180 ПДК, по метанолу – 137 ПДК, по бутанолу – 80 ПДК, этилацетату – 5.4 ПДК, *o*-ксилолу – 12.6 ПДК, *n*-ксилолу – 4.2 ПДК. На выходе из оз. Мучке (ст. 7) содержание указанных компонентов снижалось: этилацетата – на порядок, метанола в 3, бензола в 5, толуола в 4.5, а бутилацетата в 10 раз по сравнению с водой правобережной части оз. Мучке. В воде бух. Мучке продолжало снижаться как разнообразие идентифицированных ЛОС, так и их концентрации. В подледный период при отсутствии поверхностного стока нефтяное загрязнение водной среды оз. Мучке может быть обусловлено влиянием грунтовых вод, дренирующих близлежащую территорию нефтехранилища и подпитывающих озеро в зимний период. Известно (Дзюбан, 2013), что в ДО специфических зон, испытывающих хроническое загрязнение, происходит замена преимущественно аэробных бактериальных со-

обществ на преимущественно анаэробные. Последние разлагают ОВ с образованием восстановленных продуктов, среди которых имеются токсичные для большинства гидробионтов.

В воде оз. Токи (ст. 17) концентрация гексана была значительно ниже чем в речной воде и составляла 0.005 мг/дм<sup>3</sup>. Отмечался значительный (в 42.5 раз) рост концентрации ацетальдегида до уровня 3.4 ПДК, обнаруживался бутилацетат. Концентрация изопропилбензола увеличивается в 5 раз по сравнению с речной водой. Вместе с тем превышения рыбохозяйственных нормативов в воде эстуария р. Токи не выявлено, за исключением ацетальдегида.

В песчаных отложениях оз. Мучке (ст. 26дМ) суммарное содержание ЛОС составляло 2.3 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 8), тогда как в воде этого участка озера (ст. 7) оно было в 2 раза выше и составляло 5.55 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 7), что вероятнее всего, обусловлено как слабой сорбционной способностью песчаных отложений, так и тем, что ЛОС являются наиболее лабильными компонентами ОВ, способными мигрировать между твердой и жидкой фазой. Содержание водорастворимых компонентов в ДО существенно не отличалось от такового в воде, а концентрации отдельных веществ были даже ниже, чем в воде. Так, в ДО оз. Мучке (ст. 26дМ) содержание метанола было 1.5 мг/дм<sup>3</sup>, что почти на порядок ниже, чем в равном объеме воды в зоне влияния нефтехранилища (ст. 8). Наиболее растворимые в воде из идентифицированных ароматических углеводородов – ксилолы были обнаружены в осадках в количествах, не превышающих 0.004 мг/дм<sup>3</sup>. Относительно хорошо растворимые в воде бензол и толуол, а также эфиры – этилацетат и бутилацетат обнаруживались в отдельных случаях и в умеренных концентрациях (не более 0.1 мг/дм<sup>3</sup>). Это может свидетельствовать об интенсивном выносе легко растворимых компонентов из ДО в водную среду.

Подавляющее большинство идентифицированных в ДО ЛОС являются веществами нерастворимыми или слабо растворимыми в воде, поэтому в ДО и в воде они присутствуют в составе микропленок или эмульсий и, соответственно, мигрировать между грунтовыми водами, ДО и водами озер будут именно в виде водных эмульсий, а не истинных растворов (Баженова и др., 2004). Это также подтверждается идентичностью качественного состава летучих соединений воды и ДО.

Суммарное содержание ЛОС в исследованных почвах колебалось от 2.7 до 25.0 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 8), что значительно выше, чем в ДО, где оно не превышало 2.3 мг/дм<sup>3</sup>. Это связано с отсутствием испарения и миграции ЛОС в сопряженные (воздух, вода) среды в зимний период. Максимальное их содержание выявлено в торфяной почве, отобранной вблизи свалки (1пТ), на правом берегу

Таблица 7. Содержание ЛОС в подледной воде

Компоненты, мг/дм <sup>3</sup>	Станции						
	6	8	7	2	32	15	17
Ацетальдегид	–	–	0.033	0.038	0.010	–	0.850
Ацетон	0.024	0.059	0.070	0.015	0.040	0.050	0.010
Бензол	–	0.347	0.069	–	–	–	–
Бутанол	–	0.240	0.081	–	0.010	–	–
Бутилацетат	–	0.349	0.033	–	–	–	0.003
Гексан	0.062	–	–	–	0.030	0.001	0.005
Изобутанол	–	0.830	0.145	–	–	–	–
Изопропанол	–	1.804	–	–	–	–	–
Изопропилбензол	0.001	0.083	0.023	0.212	–	0.002	0.010
Метанол	0.120	13.760	4.754	0.250	–	0.130	–
Метилацетат	–	0.115	–	–	–	–	–
<i>m</i> -ксилол	–	0.059	0.037	–	0.001	0.006	0.020
<i>o</i> -ксилол	0.008	0.628	0.057	0.002	0.001	0.006	0.001
<i>p</i> -ксилол	–	0.021	0.013	–	–	0.002	–
Толуол	0.268	0.214	0.059	0.002	0.140	0.001	0.001
Этилацетат	–	1.066	0.155	0.012	0.200	–	–
Этилбензол	–	0.026	0.025	–	–	0.003	–
Сумма ЛОС	0.483	19.601	5.554	0.531	0.432	0.201	0.900

Примечание. “–” – не обнаружено.

Таблица 8. Содержание ЛОС в ДО и почвах побережья Татарского пролива в зимний период

Компоненты, мг/дм <sup>3</sup>	Донные отложения					Почвы						
	3дТ	7дТ	9дТ	25дМ	26дМ	1пМ	2пМ	3пМ	4пМ	1пТ	2пТ	3пТ
Ацетальдегид	0.450	0.400	0.640	0.012	0.031	4.059	3.014	2.410	3.257	3.07	0.23	2.31
Ацетон	0.080	0.120	0.260	0.035	–	4.205	2.129	1.884	2.591	4.25	0.05	3.83
Бензол	–	0.001	–	–	0.017	0.004	0.006	–	0.016	0.02	–	0.01
Бутанол	–	0.050	–	0.133	–	–	0.093	–	–	–	–	–
Бутилацетат	–	0.020	–	0.096	0.059	–	–	–	–	0.03	0.005	0.02
Гексан	0.040	–	0.015	0.172	0.151	0.412	0.173	0.127	0.725	0.57	0.19	0.20
Изобутанол	–	–	–	–	0.224	–	1.701	–	–	0.08	0.01	0.03
Изопропилбензол	0.006	–	–	0.005	0.203	0.084	0.054	–	0.005	–	–	–
Метанол	0.320	0.500	0.360	0.785	1.497	4.518	5.257	5.925	5.297	12.95	–	3.66
Метилацетат	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.03	–
<i>m</i> -ксилол	0.020	–	0.002	0.010	0.012	0.006	0.004	0.011	0.009	2.93	–	2.34
<i>o</i> -ксилол	0.002	0.001	0.004	0.002	0.011	0.081	0.015	0.038	0.022	–	–	–
<i>p</i> -ксилол	–	–	–	–	0.020	0.058	1.117	0.052	–	0.22	0.67	0.24
Пропанол-2	–	–	–	–	–	0.065	0.109	–	0.085	0.53	–	0.22
Толуол	0.002	0.002	0.001	0.004	0.054	0.008	0.059	0.017	0.016	–	1.48	–
Этилацетат	–	0.010	0.003	0.044	–	–	–	–	–	–	–	–
Этилбензол	–	–	–	–	0.024	–	–	–	–	0.06	0.003	0.08
Сумма ЛОС	0.920	1.104	1.285	1.298	2.303	14.516	13.829	10.727	12.219	25.03	2.698	13.46

Примечание. “–” – не обнаружено.

р. Токи, минимальное – в торфяниках правого берега одноименного озера (2пТ). В буроземах и посттехногенных почвах водосбора р. Мучке суммарное содержание ЛОС колебалось незначительно – от 10.7 до 14.5 мг/дм<sup>3</sup>. Из ЛОС, сопутствующих антропогенному загрязнению, выделяется толуол, в большом количестве (1.48 мг/дм<sup>3</sup>), выявленный в торфяной почве водосбора р. Токи (2пТ), и *n*-ксилол (1.1 мг/дм<sup>3</sup>) в буроземе водосбора р. Мучке (2пМ). Содержание гексана колебалось от 0.13 до 0.73 мг/дм<sup>3</sup>, при максимуме в посттехногенной почве (4пМ).

Среди индивидуальных компонентов высоким содержанием отличались продукты брожения – ацетон (1.88–4.25 мг/дм<sup>3</sup>), ацетальдегид (0.23–4.06 мг/дм<sup>3</sup>) и метанол (3.66–12.95 мг/дм<sup>3</sup>). Обращает на себя внимание относительно высокое содержание метанола не только в почве, но и в воде и ДО. Вероятнее всего это обусловлено тем, что элиминация метана в атмосферу в зимний период ограничена ледовым и снежным покровами. Метан, образующийся в процессе метанового брожения ОВ, накапливается в воде, ДО и почве, где происходит его гидроксигирование с образованием метанола. Данные процессы трансформации метана могут осуществлять многие представители метанотрофных бактерий (Намсараев и др., 1995), в частности бактерии сем. *Methylocystaceae* и *Proteobacteria* (Мамаева и др., 2014). При этом установлено, что процессы метаногенеза и биодеструкции метана более интенсивно протекают в водной толще и ДО барьерных зон рек – море по сравнению с морскими акваториями (Левин и др., 2008; Upstill-Goddard, Barnes, 2016).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время усиливается тенденция изучения компонентов ландшафтов (почвенный покров и водные объекты) в их взаимодействии между собой. Их стараются рассматривать не изолированно, а как важные звенья в сложных системах, включающих атмосферу, почвы, гидросферу. Исследование состава органического вещества в почвах, воде и донных отложениях и связанных с ним биотических компонентов в зимний период при отсутствии влияния поверхностного стока, морских течений, атмосферного переноса, абразии берегов в прибрежных экосистемах может служить одним из подходов к пониманию особенностей процессов формирования состава ОВ в поствегетационный период.

Основной особенностью условий формирования состава ОВ в исследованных водных объектах в подледный период в отличие от летнего периода является преобладание внутриводоемных гетеротрофных над автотрофными процессами. Ранее (Гаретова и др., 2020) было установлено, что в

летний период в малых эстуариях высокий уровень продуцирования сопровождается привносом огромного количества отмершей биомассы морских водорослей и трав, что способствует образованию илистых осадков с высоким содержанием ОВ (более 7%). В воде и ДО процессы образования первичной продукции лимитированы недостатком света за счет ледового покрова, а интенсивность процессов микробиологической трансформации ОВ ограничивается как низкими температурами (+4°C), так и недостатком кислорода.

Содержание  $C_{орг}$  в подледной воде составляло 6.1–202.0 мг/дм<sup>3</sup>. Его максимальное содержание в воде бухты Мучке обусловлено антропогенным воздействием в виде близости причалов угольного терминала. Изменчивость концентраций  $C_{орг}$  (0.1–15.4%) и УВ (0.01–1.43 мг/дм<sup>3</sup>) в ДО обусловлены различиями в типе осадков. Вследствие накопления и избирательного сохранения *n*-алканов при биотрансформации различных компонентов ОВ в илистых донных осадках создаются высокие концентрации УВ. Установлено, что несмотря на низкие температуры, доля нефтеокисляющих бактерий в сообществах микроорганизмов воды и ДО была достаточно высока 3.6–11.9 и 6.0–51.5% от численности гетеротрофов соответственно, что свидетельствует о высокой потенциальной способности микробных сообществ к деструкции УВ.

Общими чертами распределения *n*-алканов в различных типах ДО являлось практическое отсутствие гомологов с длиной цепи  $C_{17}$ – $C_{21}$ , а также *изо*-алканов фитана и пристана, являющихся маркерами ОВ гидробионтного генезиса, что вероятнее всего обусловлено ограничением фотосинтеза в подледный период, а также меньшей устойчивостью микроводорослей и макрофитов к микробной деградациии по сравнению с высшей растительностью.

Содержание  $C_{орг}$  в зависимости от типа почв существенно варьировало: от 7.3% в посттехногенных почвах до 45.0% в торфяниках. Соответственно изменялось содержание УВ – от 0.11 до 2.8 мг/г. Показано, что УВ в торфяных почвах способны формировать уровни значительно (в 6–28 раз) превосходящие их установленные фоновые показатели. 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 УВ.

Содержание фитопигментов в ДО и почве отражает состав продуцентов, участвующих в их обогащении органическим веществом. В составе

пигментов всех исследованных типов ДО и почв преобладали каротиноиды, что вероятно, характерно для межвегетационного периода, т.к. каротиноиды в большей степени, чем хлорофиллы устойчивы к окислению и микробной трансформации. Вследствие этого они накапливаются и консервируются в ДО и почвах, являясь предшественниками высокомолекулярных УВ.

Общей закономерностью для водной и почвенной среды является доминирование среди ЛОС продуктов брожения (ацетон, ацетальдегид, метанол). Распределение компонентов ЛОС между водной средой и ДО относительно равномерно за счет отсутствия в период ледостава процессов испарения и выноса приливо-отливными течениями.

Наличие загрязнения нефтепродуктами оз. Мучке проявляется как в присутствии в составе *n*-алканов выветренных тяжелых углеводородов нефти, так и в расширении спектра идентифицированных ЛОС и их концентраций в воде и ДО.

В почвах лабильные органические вещества защищены от биодеградации и миграции в сопряженные среды, а вещества с устойчивой структурой стабилизированы вследствие ограничения влияния физико-химических факторов за счет промерзания почвы и снежного покрова. Таким образом, зимний период является наряду с геохимическими барьерами, дополнительным барьером на пути миграции ОВ из почв в водные объекты, а также в атмосферу.

В теплый период года органические вещества, в том числе углеводороды и ЛОС содержащиеся в почвах прибрежных ландшафтов вместе со стоком попадают в малые реки, эстуарии, а затем в морскую акваторию. Влияние поверхностного стока четко прослеживается в летний период по показателю цветности. Во время обильных дождей цветность воды по площади эстуария р. Токи увеличивалась до 200° Цв (Гаретова, Каретникова, 2010).

*Авторы выражают благодарность Г.М. Филипповой (ЦКП ИВЭП ДВО РАН "Центр экологического мониторинга"), в. н. с. М.А. Климину и с. н. с. С.И. Левшиной (ИВЭП ДВО РАН) за помощь в выполнении анализов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аринишкина Е.В. (1962) *Руководство по химическому анализу почв*. М.: МГУ, 491 с.
- Баженова О.К., Бурмин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2004) *Геология и геохимия нефти и газа*. М.: МГУ, 415 с.
- Бакланов П.Я. (2000) Контактные географические структуры и их функции в Северо-Восточной Азии. *Изв. РАН. Сер. геогр.* (1). 31-39.
- Бардан С.И., Корнеева Г.А. (2006) Внутрисезонные тенденции трансформации форм органического вещества и ферментативные активности водной среды в зимний период в морях русской Арктики на примере эстуария реки Енисей. *Известия РАН. сер. биол.* (6). 731-745.
- Белкина Н.А. (2011) Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах. *Труды Карельского научного центра РАН.* (4). 35-41.
- Бульон В.В. (2012) Продукция органического вещества и ее трансформация в озерных экосистемах. *Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водах, Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 356-360.
- Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Ю.М., Груздев И.В. (2010) Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья. *Почвоведение.* (10), 1190-1196.
- Галимов М.Э., Кодина Л.А., Степанец О.В. (2006) *Биогеохимия и проблемы радиоактивного загрязнения морей России (на примере Карского моря)*. *Фундаментальные исследования океанов и морей (Гл. ред. Лаверов Н.П.)*. Т. 2. М.: Наука, 440-465.
- Гаретова Л.А. (2009) Эколого-микробиологическая оценка лососевых рек Хабаровского края. *Изв. ТИНРО.* 157. 175-181.
- Гаретова Л.А., Каретникова Е.А. (2010) Гидрохимические и микробиологические показатели в оценке экологического состояния малых эстуарных систем (на примере оз. Токи). *Изв. ТИНРО.* 162, 294-305.
- Гаретова Л.А., Левшина С.И., Фишер Н.К., Сиротский С.Е., Шестеркин В.П. (2016) Распределение органического вещества, фитопигментов и гетеротрофных бактерий вдоль градиента солености в эстуариях малых рек бассейна Татарского пролива. *Изв. ТИНРО.* 184. 219-235.
- Гаретова Л.А., Фишер Н.К., Климин М.А. (2020) Источники органического вещества в донных отложениях эстуариев малых рек бассейна Татарского пролива. *Биология внутренних вод.* (3), 211-221.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А. (2015) Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор). *Почвоведение.* (10), 1195-1209.
- Головченко А.В., Добровольская Т.Г., Семенова Т.А., Богданова О.Ю., Кухаренко О.С. (2010) Влияние температуры на структуру микробных сообществ верхового торфяника (модельный опыт). *Вестник ТГПУ.* (39930), 92-100.
- ГОСТ 17.1.4.02-90. (1990) Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. М.: ИПК. Изд-во стандартов.
- ГОСТ 26213-91. (1991) Гравиметрический метод определения массовой доли органического вещества в торфяных и оторфованных горизонтах почвы. М.: ИПК. Изд-во стандартов.
- ГОСТ 17.4.4.02-2017. (2017) Охрана природы. Почвы. Методы отбора проб для химического, бактериологи-

- ческого, гельминтологического анализа. М.: Изд-во Стандартиформ.
- Емельянов Е.М. (1998) Барьерные зоны в океане. РАН, Ин-т океанологии. Калининград: Янтарный сказ. 416 с.
- Дзюбан А.Н. (2013) Функционирование микробных сообществ донных отложений водоемов как фактор формирования качества водной среды. *Вода. Химия и экология*. (6), 57-62.
- Звалинский В.И., Марьяш А.А., Тищенко П.Я., Сагалаев С.Г., Тищенко П.П., Швецова М.Г., Чичкин Р.В., Михайлик Т.А., Колтунов А.М. (2016) Продукционные характеристики эстуария р. Раздольной в период ледостава. *Изв. ТИПРО*. **185**, 155-174.
- Климат России (2001) (Под ред. Кобышевой Н.В.) СПб.: Гидрометеиздат. 654 с.
- Кремлева Т.А. (2015) Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам. Дис. ... док. хим. наук. Тюмень: Тюменский государственный университет, 260 с.
- Леин А.Ю., Пименов Н.В., Русанов И.И., Павлова Г.А., Саввичев А.С., Верховская З.И. (2008) Цикл метана в Баренцевом море. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 455-479.
- Лисицын А.П. (1994) Маргинальный фильтр океанов. *Океанология*. **34**(5), 735-747.
- Мамаева Е.В., Сулова М.Ю., Погодаева Т.В., Парфенова В.В., Земская Т.И. (2014) Микробное некультивируемое сообщество осадков Гыданской губы и Енисейского залива Карского моря. *Океанология*. **54**(3), 338-348.
- Марфенина О.Е., Никитин Д.А., Иванова А.Е. (2016) Структура грибной биомассы и разнообразие культивируемых микромицетов в почвах Антарктиды (станция Прогресс и Русская). *Почвоведение*. (8), 991-999.
- Намсараев Б.Б., Русанов И.И., Мицкевич И.Н., Веслополова Е.Ф., Большаков А.М., Егоров А.В. (1995) Бактериальное окисление метана в эстуарии реки Енисей и Карском море. *Океанология*. **35**(1), 88-93.
- Немировская И.А. (2004) Углеводороды в океане (снег—лед—вода—взвесь—донные осадки). М.: Научный мир. 318 с.
- Никаноров А.М., Брызгалов В.А. (2012) Антропогенная нагрузка на устьевые области рек Дальнего Востока в современных условиях. *Вода: химия и экология*. (2), 11-17.
- Патин С.А. *Нефть и экология континентального шельфа*: М.: ВНИРО, 2001. 247 с.
- Петров Е.С., Новороцкий П.В., Леншин В.Т. (2000) Климат Хабаровского края и Еврейской автономной области. Владивосток-Хабаровск: Дальнаука, 203 с.
- Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. (2003) Проблемы диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. *Почвоведение*. (9), 1132-1140.
- ПНДФ 14.1:2:4.201-03. (2003) Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. М., 17 с.
- ПНДФ 14.1:2:3:4.279-14 (2014) Количественный химический анализ вод. Методика определения органического углерода и общего азота в питьевых, природных и сточных водах методом высокотемпературного окисления с использованием анализаторов углерода и азота. М., 19 с.
- ПНДФ 14.1:2:4.57-96. (2011) Методика выполнения измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом. М., 18 с.
- ПНДФ 16.1:2.2.22-98. (2005) Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: Гос. ком. РФ по охране окружающей среды, 21 с.
- Полянская Л.М., Горбачева М.А., Милановский Е.Ю., Звягинцев Д.Г. (2010) Развитие микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях в черноземе. *Почвоведение*. (3), 356-360.
- Практикум по микробиологии: Учеб. Пособие для студентов высш. учеб. Заведений (Под ред. А.И. Нетрусова). М.: Издательский центр "Академия", 2005. 608 с.
- Приказ министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 года № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения".
- Ресурсы поверхностных вод СССР. Дальний Восток. Приморье. (1972) Л.: Гидрометеиздат. **18**(3), 627 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А. (2001) *Цикл углерода в арктических морях России*. М.: Наука, 302 с.
- Сигарева Л.Е. (2012) Хлорофилл в донных отложениях Волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 217 с.
- Форина Ю.А., Шестеркин В.П. (2010) Особенности гидрохимического состава пресных вод восточного макросклона Северного Сихотэ-Алиня. *География и природные ресурсы*. (3), 81-87.
- Юдина Н.В., Савельева А.В. (2008). Углеводороды в растениях торфообразователях и торфах олиготрофно-евтрофных болот Западной Сибири. *Геохимия*. (1), 84-91.
- Yudina N.V., Savel'eva A.V. (2008) Hydrocarbons in peat-forming plants at eutrophic bogs in Western Siberia. *Geochim. Int.* **46**(1), 77-88.
- Eckmeier E., Wiesenberg G.L.B. (2009) Short-chain n-alkanes (C<sub>16-20</sub>) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *J. Archaeological Sci.* **36**(7), 1590-1596.
- Kuhn Th. K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. (2009) The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. *Org. Geochem.* **41**(2), 88-95.
- Li Y., Xiong Y. (2009) Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope

- profiles of long-chain *n*-alkanes. *Mar. Pollut. Bull.* **58**(12), 1868-1873.
- Panikov N.S. (2014) Subzero Activity of Cold-Adapted Yeasts. In *Cold-Adapted Yeasts* (Eds. Buzzini P. and Margesin R.) Berlin Heidelberg, Springer, 295-323.
- Perreault N.N., Andersen D.T., Pollard W.H., Greer C.W., Whyte L.G. (2007) Characterization of the prokaryotic diversity in cold saline perennial springs of the Canadian high Arctic. *Appl. Environ. Microbio.* **73**(5), 1532-1543.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The biomarker guide. Second Edition I, II, Cambridge: University Press, 1155 p.
- Ray R., Rixen T., Baum A., Malik A., Gleixner G., Jana T.K. (2015) Distribution, sources and biogeochemistry of organic matter in a mangrove dominated estuarine system (Indian Sundarbans) during the pre-monsoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* **167**, 404-413.
- Schellekens J., Buurman P.N. (2011) Alkane distribution as paleoclimatic proxies in ombrotrophic peat: the role of decomposition and dominant vegetation. *Geoderma.* **164**(3-4), 112-121.
- Sojini S.O., Sonibare O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y. (2012) Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and *n*-alkanes as indicators. *Sci. Total Environ.* **441**, 89-96.
- Tolosa I., Mora S., Sheikholeslami M.R. et al. (2004) Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **48**, 44-60.
- Upstill-Goddard R.C., Barnes J. (2016) Methane emissions from UK estuaries: reevaluating the estuarine source of tropospheric methane from Europe. *Marine Chemistry.* **180**, 14-23.
- Zeng Y., Zou Y., Chen B., Grebmeier J.M., Li H., Yu Y., Zheng T. (2011) Polar biology phylogenetic diversity of sediment bacteria in the northern Bering Sea. *Polar Biology.* **34**(6), 907-919.