

СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИЛИВО-ОТЛИВНОЙ АКВАТОРИИ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ РАЙОН ТАТАРСКОГО ПРОЛИВА)

© 2018 г. Л.А. Гаретова, Н.К. Фишер, С.И. Левшина

ФГБУН «Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук», г. Хабаровск, Россия

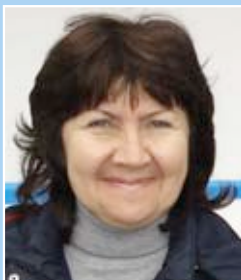
Ключевые слова: эстуарий, донные отложения, р. Токи, углеводороды, генезис, маркеры, *n*-алканы, фитопигменты, бактерии, водоросли, прибрежные экосистемы, Татарский пролив.



Л.А. Гаретова



Н.К. Фишер



С.И. Левшина

Приведены данные по содержанию и составу углеводородов: алифатических и ароматических в сопоставлении с содержанием общего органического вещества, фитопигментов и численностью гетеротрофных и нефте-

кисляющих бактерий в донных отложениях приливного эстуария малой р. Токи (Татарский пролив). Установлено, что вещественно-структурный состав седиментационного материала в эстуарии р. Токи определяется двумя противоположно направленными потоками вещества: терригенным стоком с речными водами (древесные и травянистые остатки, пресноводный фито- и бактериопланктон, антропогенные загрязняющие вещества, в т. ч. алифатические и ароматические углеводороды) и материалом морского происхождения, включающим минеральные компоненты (мелкодисперсные песчаные фракции), отмершие макрофиты, морские травы, фито- и бактериопланктон.

В донных отложениях развиваются адаптированные к переменным условиям солонности фито- и бактериобентосные сообщества. Выявлена высокая способность бентосного микробного сообщества к утилизации углеводородов. Вместе с тем в микроаэрофильных условиях донных осадков эстуария обнаруживаются промежуточные продукты окислительной деструкции органических веществ – спирты и эфиры. В период с 2009 по 2016 г. отмечено существенное увеличение содержания токсичных ароматических углеводородов в донных отложениях внутреннего эстуария р. Токи, вероятным источником которых является полигон хранения твердых отходов, расположенный на водосборе реки. Судя по групповому составу молекулярных спектров *n*-алканов, основной вклад в формирование современного биогеохимического фона углеводородов в донных отложениях малого эстуария вносят природные источники.

Озерно-лагунные эстуарии являются типичными акваториями юго-западного побережья Татарского пролива. Они представляют собой устьевые участки малых рек, стекающих с восточного склона Северного Сихотэ-Алиня и, в большей или меньшей степени, открыты в сторону моря. Одна из особенностей приливных эстуариев — взаимное влияние реки и моря на все происходящие процессы, которое определяет двусторонний встречный характер основных потоков вещества и энергии. Находясь на границе континента и моря, эстуарии аккумулируют огромные количества органических веществ (ОВ) терригенного, морского и антропогенного генезиса, выполняют функцию маргинальных фильтров [1].

В последние годы интерес к малым эстуариям обусловлен усиливающимся антропогенным прессом на прибрежные экосистемы и продиктован наибольшей уязвимостью малых эстуариев при внешнем воздействии по сравнению с эстуариями крупных рек [2–4]. Из-за пространственных ограничений негативные воздействия на малые эстуарии могут влиять на всю систему, а не на ее отдельные компоненты, тем самым препятствуя восстановительным процессам и продлевая их [4]. Конечным итогом деградации малых эстуариев является утрата функции «маргинальных фильтров», в результате чего их донные отложения служат дополнительным источником загрязнения морской экосистемы.

Находясь в постоянном обмене с водной средой, донные отложения являются системой, накапливающей информацию об истории развития водоема и процессах на водосборных территориях. Это свойство определяет их использование в качестве индикатора при оценке состояния водных систем и контроле загрязнения.

Современный облик многих малых эстуариев малых рек бассейна Татарского пролива начал формироваться в 1940-е годы в период строительства железной дороги Комсомольск-на-Амуре–Совгавань. Железнодорожная магистраль, опоясывая побережье, затронула устья многих малых рек (Мучке, Токи, Большая и Малая Дюанка и др.). Прокладка мостов через устья рек сопровождалась сужением внешних участков эстуариев, что привело к нарушению водообмена и, как следствие, к обмелению внутренних участков эстуариев. Такие морфологические изменения влекут за собой утрату нерестовых угодий для дальневосточных лососей и ухудшение условий обитания других объектов ихтиофауны и гидробионтов.

Изменение циркуляции воды в лагунах и озерах способствует аккумуляции в донных отложениях эстуариев разнородного минерального и биогенного материала (остатков растительных и животных организмов терригенного и морского происхождения), а также антропогенных загрязняющих веществ, что делает донные отложения источником вторичного загрязнения морской среды.

В последние годы антропогенный пресс на малые эстуарные системы Татарского пролива значительно увеличился в связи со строительством угольных и нефтеналивных терминалов. Поэтому изучение биогеохимических процессов, происходящих в системе река–море, и мониторинг состояния прибрежных экосистем Татарского пролива имеют большое научное и прикладное значение.

Наблюдения за качеством воды в эстуарии малой р. Токи [5–8] постоянно выявляли превышение содержания углеводов (УВ) до уровней 4,6–5,3 ПДК. Вероятной причиной таких концентраций УВ может быть вторичное загрязнение воды за счет донных отложений.

Цель данного исследования – выяснение основных закономерностей содержания, распределения и состава органических веществ в донных отложениях модельного полигона в зоне смешения речных и морских вод (эстуарий малой р. Токи).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работы проводили в летне-осенний сезон 2009–2016 гг. на шести станциях продольного и поперечного профилей эстуария р. Токи (рис. 1), расположенного в районе пос. Ванино Хабаровского края. В состав эстуария входит оз. Токи площадью 0,25 км² и эстуарный водоток длиной 30 и шириной 12 м, соединяющий озеро с одноименной бухтой. Дно лагуны имеет выпуклую форму, расположено выше уровня моря. Площадь осушки по отливу составляет до 40 %. Стоковый желоб проходит вдоль южного берега озера. В районе исследования приливы имеют неправильный полусуточный характер, высота 0,3–1,0 м. Исследованный водный объект испытывает антропогенную нагрузку: соединение с морем сужено за счет насыпи железнодорожного моста, на правобережной стороне водосбора р. Токи находится полигон хранения твердых отходов пос. Ванино.

Пробы поверхностных слоев (0–5 см) донных отложений отбирали по отливу трубчатым стратометром. На каждой станции определяли глубину, соленость и температуру придонной воды, величины рН и Eh в донных отложениях при помощи кондуктометра WQC-24 (DKK-TOA Corporation, Япония). Для оценки окислительно-восстановительных условий использовали показатель gH_2 , объединяющий Eh и рН [9]. Содержание общего органического вещества ($C_{орг}$) определяли методом мокрого сжигания с фотометрическим окончанием в воздушно-сухой навеске. Определение массовой доли УВ в донных отложениях выполняли по методике [10], измерения проводили на концентратометре КН-2 (Сибэкоприбор, Россия).

Хроматографический анализ гексановых экстрактов *n*-алканов проводили на газовом хроматографе HP6890 серии 2 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка Ultra 125 м×0,32 мм×0,25 мкм в режиме

от 60 до 280 °С [11, 12]. Обработка хроматограмм осуществлялась программой HP3365, версия A03.01 Hewlett Packard 1992 г.

Анализ летучих компонентов в донных отложениях осуществляли 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 °С [13, 14]. Идентификация компонентов ОВ осуществлялась программой Хроматек-аналитик 2.5 версия 2.5.8.0 ЗАО СКБ «Хроматек» 1995–2005.

Микробиологические посевы производили не позднее 1 ч после отбора проб. Численность гетеротрофных бактерий (ГБ) определяли на рыбопептонном агаре (РПА), разбавленном в 10 раз, численность нефтеокисляющих бактерий (НОБ) выявляли на среде Раймонда с нефтью [9]. Фотосинтетические пигменты в донных отложениях определяли согласно ГОСТУ [15] спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Shimadzu UV-1650 PC.



Рис. 1. Картограмма района исследования: 1 – станции отбора проб; 2 – зона осушки; 3 – железная и автомобильная дороги; 4 – полигон хранения твердых отходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за сложности береговой линии, особенностей рельефа дна, ветровой и приливно-отливной динамики соленость по станциям эстуария распределялась неравномерно. Горизонтальный градиент солености в эстуарии изменялся от 0 до 18 ‰ в период речного половодья и от 0,29 до 31,2 ед. практической солености в межень (табл. 1). Максимальные величины солености отмечались в сентябре 2009 г. и в июле 2011 г. при совпадении высокого прилива с речной меженью.

Главной особенностью эстуария р. Токи (оз. Токи) является мелководность, вследствие которой морские и речные воды хорошо перемешиваются и прогреваются (табл. 1). Максимальные глубины отмечались в устье реки (ст. 1) при сочетании высокого прилива и речного паводка в сентябре 2009 г. При сочетании речной межени и низкого прилива зона осушки может распространяться на центральную часть озера и составлять до 40 % площади.

Гранулометрический состав отобранных на различных участках озера донных отложений различен: в большинстве проб присутствует илистая фракция, на застойных участках встречаются глубокие линзы со скоплениями полужидких остатков макрофитов. При повреждении поверхности дна во всех случаях интенсивно выделяется сероводород, что характеризует наличие восстановительных условий в нижележащих слоях донных отложений.

В слое 0–5 см наибольшая вариабельность окислительно-восстановительного потенциала (Eh) за период наблюдения отмечалась в донных отложениях проточных участков, где окислительные условия (положительные значения Eh) были зафиксированы в периоды сочетания высокого прилива и речной межени (июль 2011 и 2014 гг.). Вероятно, этими же причинами обусловлена и мозаичность pH придонной воды в эстуарии. По величине rH_2 , укладываемой в диапазон от 12 до 18–20, приповерхностный слой донных отложений оз. Токи в основном характеризуются микроаэрофильными условиями.

Содержание органического вещества в донных отложениях, определяемое показателем $C_{\text{орг}}$, существенно варьировало как по станциям эстуария, так и во временном аспекте. Однако четкая сезонная и межгодовая динамика $C_{\text{орг}}$ не выявлена, поскольку внутрисезонные приливо-отливные явления и штормы способствуют перемыву, переотложению и обогащению донных отложений свежим органическим веществом. Наиболее общей закономерностью пространственного распределения $C_{\text{орг}}$ является резкое снижение его содержания в песках нижней, проточной части эстуария (ст. 5, 6) по сравнению с илистыми осадками озера и устья р. Токи. Максимальное (8,71 %) содержание $C_{\text{орг}}$ выявлено в осадках застойной зоны (ст. 3) в период сочетания речной межени и низкого прилива в августе 2010 г. Высокое содержание орга-

нического вещества характерно для участков эстуариев, где идет постоянный сброс планктоногенного, водорослевого органического вещества речного и морского происхождения, терригенного ОВ и его быстрое захоронение [16].

Таблица 1. Физико-химические параметры на различных участках эстуария р. Токи в летне-осенний период 2009–2016 гг.

Станция	Описание осадка	Глубина, м	Соленость придонной воды, ед. практической солености	t, °C	Eh, mV	rH ₂	C _{орг} , %	УВ, мкг/г
1	Серый илистый песок	0,7*– 1,4**	1,4–15,1	10,0– 18,3	(-126,79)– (-195,95)	8,44– 14,10	0,55– 7,92	55–82
2	Серый песчанистый ил с H ₂ S	0,3– 0,5	0,00–2,26	11,0– 27,0	(-98,20)– (-301,29)	14,43– 14,99	4,12– 7,59	44–112
3	Серый песчанистый ил с H ₂ S	0,4– 0,8	0,03–19,20	11,5– 27,0	(-130,60)– (+184,90)	14,51– 6,68	2,51– 8,71	60–155
4	Черный ил с H ₂ S	40– 80	0,83–20,96	11,2– 27,0	(-126,79)– (+214,03)	14,44– 4,55	2,45– 7,50	19–81
5	Мелкий серый песок	0,7– 1,0	4,71–31,18	9,5– 20,2	(-128,30)– (-243,12)	14,16– 14,43	0,08– 0,23	0–0,01
6	Крупный песок	0,5– 0,8	5,12–31,24	10,5– 20,2	(-130,60)– (+243,10)	14,43– 14,51	0,08– 0,22	0–0,02

Примечание: * – минимальное значение; ** – максимальное значение.

Содержание углеводов в донных отложениях варьировало от 19 до 155 мкг/г и коррелировало ($r=0,88$) с содержанием органических веществ, т. к. способность донных отложений к аккумуляции нефтяных углеводов зависит от содержания в них органических веществ. Доля углеводов в донных отложениях составляла 0,07–0,5 % от C_{орг}, что соответствует интервалу концентраций в большинстве современных донных осадков.

Содержание фитопигментов отражает наличие органического вещества растительного происхождения [17]. Общее содержание фитопигментов в донных отложениях варьировало от 17,7 до 195,9 мкг/г (табл. 2) и было связано с содержанием C_{орг} в донных отложениях. Максимальное количество пигментов наблюдалось в илах мелководной центральной части озера (ст. 2), снижалось к вершине эстуария (ст. 1) в два раза, а в песках на выходе из внутреннего эстуария (ст. 5) – более чем в 16 раз. Вероятно, микроаэрофильные условия в донных отложениях центральной части оз. Токи тормозят деструкцию органических веществ, что способствует накоплению в

них фитопигментов [18]. В составе пигментов донных отложений преобладали каротиноиды (хл. «а»/ Σ кар. = 0,46–0,82), что может указывать на угнетенное состояние фитобентосного сообщества, обусловленное токсичным воздействием сероводорода.

В сообществе фитобентоса доминировали синезеленые водоросли, о чем свидетельствуют значения пигментного индекса E450/E480 [19]. Обеднение донных отложений растительными пигментами на ст. 1 и 5 обусловлено ускорением деструкционных процессов за счет аэрации при повышенной гидродинамической активности на данных участках эстуария.

Таблица 2. Содержание фитопигментов в донных отложениях эстуария р. Токи в августе 2016 г.

Станция	C _{орг} , %	Пигменты, мкг/г		хл. «а»/ Σ кар	ПИ
		хл. «а»	Σ кар.		
1	3,6	39,59	53,37	0,74	3,60
2	7,1	74,32	90,95	0,82	3,33
3	7,5	53,16	70,95	0,75	3,52
4	6,5	63,15	80,69	0,78	3,49
5	0,4	4,48	9,67	0,46	5,00

Примечание: ПИ – пигментный индекс E450/E480.

Присутствие большого количества органических веществ в илистых осадках обуславливает развитие бактерий различных трофических групп. Численность аэробных культивируемых гетеротрофных бактерий составляла от 80 тыс. КОЕ/г в песках ст. 5 до 375 тыс. КОЕ/г в илах центральной части эстуария (рис. 2).

Нефтеокисляющие бактерии (НОБ) являются неотъемлемой частью бентосного бактериального сообщества и показателем адаптации сообщества к углеводородам нефти. В донных отложениях оз. Токи доля НОБ составляла от 5 % в донных отложениях ст. 2 до 38 % на выходе из эстуария. Заметна тенденция увеличения как численности, так и доли данной группы в сообществе бактерий в донных отложениях проточных участков (ст. 1 и 5), обеспеченных хорошей аэрацией. В илистых отложениях застойной зоны (ст. 2 и 3) деятельность НОБ ограничена микроаэрофильными условиями, что отражается как на снижении их численности, так и доли в составе сообщества гетеротрофных бактерий. Принято считать, что доля НОБ в сообществе гетеротрофных бактерий равная 10 % является условной границей, характеризующей способность сообщества к утилизации углеводородов [20]. Судя по величине данного показателя большинства станций, микробное сообщество донных отложений оз. Токи обладает достаточно высокой способностью к утилизации углеводородов.

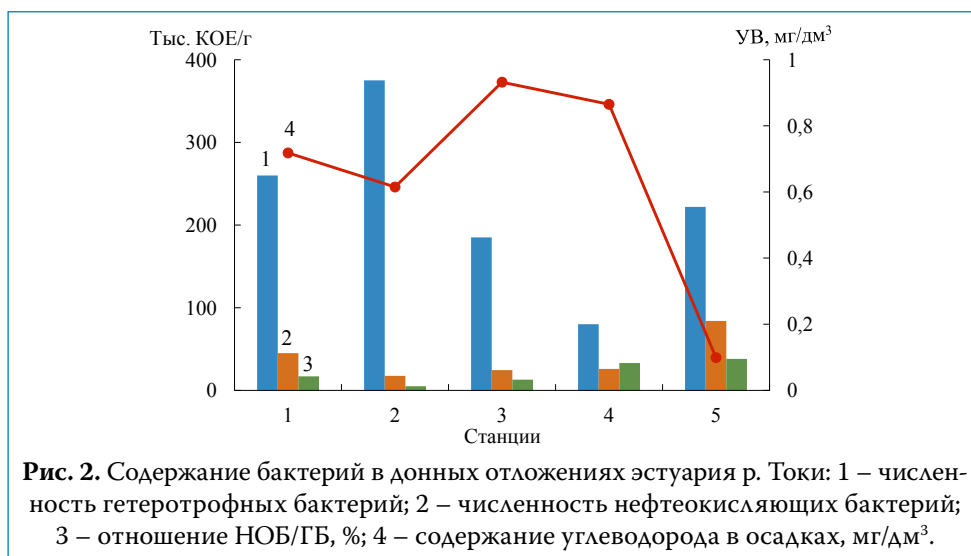


Рис. 2. Содержание бактерий в донных отложениях эстуария р. Токи: 1 – численность гетеротрофных бактерий; 2 – численность нефтеокисляющих бактерий; 3 – отношение НОБ/ГБ, %; 4 – содержание углеводорода в осадках, мг/дм³.

Как отмечают И.А. Кузнецова и А.Н. Дзюбан [21], бактериальные сообщества четко выявляют «концентрационную границу» нефтяного загрязнения донных отложений, ниже которой микробные ценозы вода–грунт еще справляются с поступающими углеводородами и стабилизируют ситуацию: это 40–60 мг/кг сухого грунта.

Исследование состава индивидуальных углеводородов выявило присутствие в донных отложениях продуктов микробиологической трансформации органического вещества и ароматических соединений антропогенной природы (табл. 3). Наиболее интенсивные процессы микробиологической трансформации органического вещества идут в донных отложениях центральной части озера и характеризуются образованием широкого спектра промежуточных продуктов окислительной дегградации углеводородов (спирты и эфиры). Максимальное содержание спиртов выявлено в центральной части эстуария, а эфиров в донных отложениях приустьевой зоны р. Токи. На большинстве станций присутствовали этилацетат, бутилацетат, изопропанол. Следует отметить, что в природных условиях микроорганизмы осуществляют процессы окисления как за счет аэробного, так и анаэробного дыхания.

Содержание ароматических углеводородов антропогенной природы – бензола, толуола, этилбензола, *o*- и *n*-ксилолов – не превышало 0,005 мг/дм³. Суммарное содержание ароматических углеводородов и спиртов связано высокой степенью корреляции с содержанием $C_{\text{орг}}$ в донных отложениях озера ($r = 0,890$ и $r = 0,819$ соответственно).

Сравнительная оценка общего содержания углеводородов, а также содержания антропогенных ароматических соединений в донных отложе-

ниях показала, что за период с 2009 по 2016 гг. существенного изменения содержания углеводов не произошло (табл. 3). Однако отмечено значительное увеличение содержания большинства токсичных ароматических соединений, что, вероятнее всего, обусловлено продолжающейся эксплуатацией полигона хранения твердых бытовых отходов на водосборе р. Токи. Так, в донных отложениях застойной части эстуария (ст. 3) содержание бензола увеличилось в 270, толуола в 530, а *o*-ксилола в 670 раз.

Для выявления генезиса органических веществ, в т. ч. углеводов, в донных отложениях был исследован молекулярный состав фракции (*n*-алканов), которые являются маркерами генезиса органического вещества [22] (рис. 3, табл. 4).

Молекулярные спектры *n*-алканов на различных участках эстуария различны, но все они имеют зубчатую форму, что характерно для углеводов природного генезиса (рис. 3). Анализ группового состава *n*-алканов выявил отличия в составе маркеров генезиса органических веществ, аккумулярованных в донных отложениях (табл. 4). В илистых песках ст. 1 молекулярные спектры *n*-алканов имеют два ярко выраженных максимума при C_{19} и C_{21} в сумме составляющих 96 % от суммы *n*-алканов (рис. 3). Такое распределение нечетных *n*-алканов отражается на величине ОЕР (индекс преобладания нечетных углеводов над четными) и характерно для углеводов биогенного происхождения, когда один или несколько нечетных гомологов присутствуют в концентрациях, намного превышающих все другие соединения (табл. 4). Доля C_{21} (генэйкозан) составляет 72 % от суммы *n*-алканов. Его источником являются активные и деградированные формы пигментов макрофитов, зеленых растений, фитопланктона и фитобентоса, а также бактерии [23]. Заметного влияния терригенных компонентов на формирование органического вещества в донных отложениях вершины эстуария не выявлено. Вероятнее всего, состав органического вещества здесь обусловлен отмиранием и осаждением пресноводного фито- и бактериопланктона в условиях увеличения солености в устье реки.

В песчанистых илах центральной части эстуария р. Токи (ст. 2) молекулярные спектры *n*-алканов имели зубчатую форму (рис. 2). По сравнению с вершиной эстуария, здесь увеличивается роль терригенного органического вещества: $\Sigma(C_{14}-C_{22})/\Sigma(C_{25}-C_{38})=1,06$, одновременно снижается роль бактерий, макрофитов и микроводорослей в его образовании. При отсутствии Pr (пристан) содержание Ph (фитан) составляет около 3 % от суммы *n*-алканов, что объясняется восстановительными условиями, препятствующими образованию Pr из Ph. Участие нефтяных углеводов в формировании органического вещества изученных осадков характеризует высокое (21 %) относительное содержание C_{16} и соседних с ним гомологов C_{15} и C_{17}

Таблица 3. Состав индивидуальных углеводородов в донных отложениях эстуария р. Токи (лето 2009 и 2016 гг.)

Компонент, мг/дм ³	Станции отбора проб					
	1	2	3	4	5	6
Нефтепродукты	<u>82,0</u>	<u>120,0</u>	<u>155,0</u>	<u>81,0</u>	<u>0,00</u>	<u>0,00</u>
	71,8	61,5	93,2	86,5	9,9	–
Спирты						
Метанол	не обн.	0,132	не обн.	не обн.	0,114	0,108
Этанол	не обн.	0,001	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Бутанол	0,042	не обн.	0,004	0,006	0,008	0,007
Втор-бутанол	не обн.	0,257	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Изопропанол	0,263	0,437	0,078	0,009	0,007	не обн.
Эфиры						
Этилацетат	0,916	0,479	0,03	0,154	0,019	0,012
Бутилацетат	0,054	0,066	0,004	0,014	0,008	0,007
Ароматические углеводороды						
Изопропилбензол	не обн.	0,001	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Бензол	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>0,001</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>
	0,53	не обн.	0,27	не обн.	не обн.	не обн.
Толуол	<u>0,004</u>	<u>0,017</u>	<u>0,001</u>	<u>0,001</u>	<u>0,001</u>	<u>0,002</u>
	0,27	0,13	0,53	0,13	0,10	–
Этилбензол	<u>0,002</u>	<u>0,011</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>
	0,13	не обн.	0,27	0,27	0,27	–
Орто-ксилол	<u>0,005</u>	<u>0,022</u>	<u>0,001</u>	<u>0,001</u>	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>
	0,40	не обн.	0,67	0,27	0,13	–
Пара-ксилол	<u>0,001</u>	<u>0,011</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>
	0,13	не обн.	0,40	0,13	0,13	–
Мета-ксилол	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>
	0,13	не обн.	0,27	0,13	не обн.	–
Стирол	<u>0,001</u>	<u>0,007</u>	<u>не обн.</u>	<u>не обн.</u>	<u>0,001</u>	<u>0,001</u>
	не обн.	0,27	0,13	0,13	не обн.	–

Примечание: не обн. – не обнаружено; под чертой данные 2016 г.; (–) – данные не определяли.

в составе углеводородов, а также преобладание в высокомолекулярной области C_{23} – C_{38} четных гомологов ($СРІ=0,28$) с максимумами при C_{28} и C_{38} , не синтезируемых наземной растительностью. Очевидно, что в центральной части эстуария терригенные углеводороды осаждаются вместе с нефтяными, чему способствуют гуминовые вещества, поступающие с речным стоком и являющиеся главными сорбентами маргинальных фильтров [24–26].

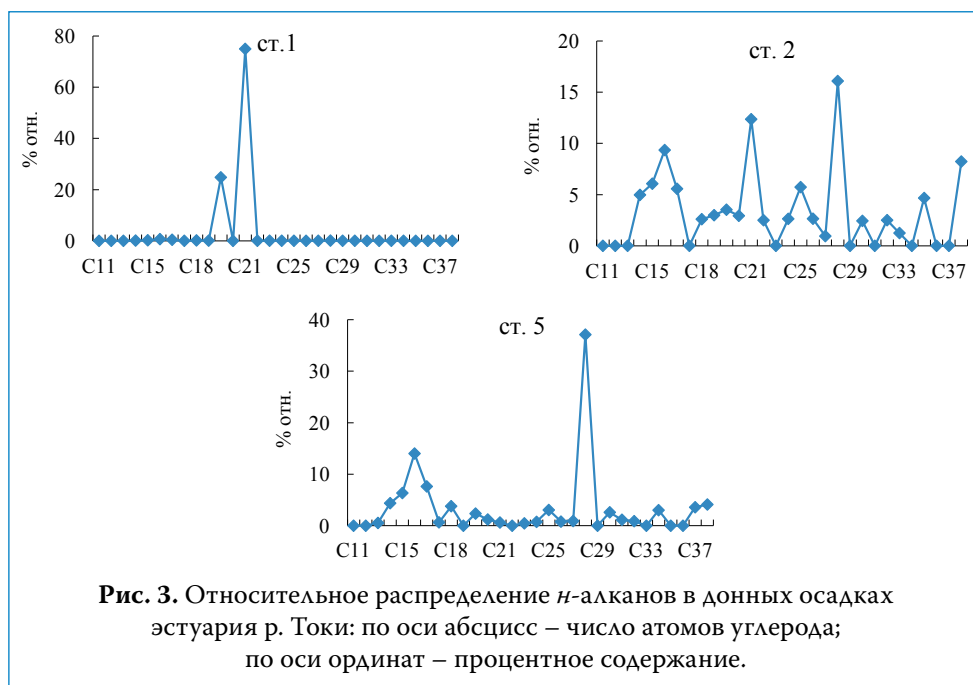


Рис. 3. Относительное распределение *n*-алканов в донных осадках эстуария р. Токи: по оси абсцисс – число атомов углерода; по оси ординат – процентное содержание.

Таблица 4. Содержание, групповой и молекулярный состав *n*-алканов в донных отложениях эстуария р. Токи (июль 2011 г.)

Станция	1	2	5
$C_{орг}, \%$	7,92	7,59	0,19
Углеводороды, мкг/г	55	44	0,1
Соленость, епс	2,37	12,26	13,3
$\Sigma(C_{12}-C_{25})/\Sigma(C_{26}-C_{38})$	267,9	1,058	0,699
ОЕР* ($C_{12}-C_{22}$)	98,4	1,23	0,75
СРІ* ($C_{24}-C_{38}$)	0,68	0,28	0,19
$i-C_{19}/i-C_{20}$ (Pr/Ph)	0,27	–	–
$\Sigma C_{17}-C_{18}/\Sigma i-C_{19} + i-C_{20}$	6,31	2,73	17,46
$\Sigma(C_{15}, C_{17}, C_{19}), \%$ (микроводоросли)	25,44	15,16	16,34
$\Sigma(C_{21}, C_{23}, C_{25}), \%$ (макрофиты)	72,07	18,09	4,14
$\Sigma(C_{16}, C_{20}-C_{24}), \%$ (бактериальное)	75,75	29,78	17,06
$\Sigma(C_{25}-C_{35}), \%$ (терригенное)	0,299	44,497	57,243

Примечание: ОЕР – индекс нечетности по всему анализируемому диапазону алканов; СРІ – индекс нечетности в высокомолекулярной области.

Особенностью распределения *n*-алканов в молекулярных спектрах алканов песков ст. 5 является увеличение доли высокомолекулярных *n*-алканов по сравнению с ст. 2. При этом в высокомолекулярной области имеется только один максимум – при *n*-C₂₈ (октокозан), относительное содержание которого составляет 37,1 % от суммы *n*-алканов. Данное вещество синтезируется бактериями, в частности – псевдомонадами – и является внеклеточным регулятором адгезии микроорганизмов [27, 28]. Вероятно, увеличение доли данного компонента в составе *n*-алканов песчаных грунтов на участке с высокой проточностью демонстрирует проявление адаптивных способностей бактерий к флуктуирующим условиям среды в эстуариях. В низкомолекулярной области имеется размытый максимум в области *n*-C₁₅–C₁₈, за счет чего сумма C₁₆ и соседних с ним гомологов в обоих случаях составляет более 27 %, что в совокупности с величиной ОЕР (C₁₂–C₂₂) < 1 является признаком интенсификации микробиологической трансформации углеводов. На участие в формировании микробиологически преобразованного и переотложенного ОВ смешанного (аквагенного и терригенного) генезиса указывает преобладание *n*-алканов над изосоединениями и низкие значения величин ОЕР и СРІ (табл. 4).

Следует отметить, что доминирование четных *n*-алканов в низкомолекулярной области спектров (ОЕР < 1) встречается редко и для верхнего слоя осадков оз. Токи может объясняться только вкладом микробной продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вещественно-структурный состав седиментационного материала в эстуарии р. Токи определяется двумя противоположно направленными потоками вещества, циркулирующими в эстуарии: терригенный сток с речными водами (древесные и травянистые остатки, пресноводный фито- и бактериопланктон, антропогенные загрязняющие вещества, в т. ч. алифатические и ароматические углеводороды) и материал морского происхождения, включающий минеральные компоненты (мелкодисперсные песчаные фракции), отмершие макрофиты, морские травы, фито- и бактериопланктон. В донных отложениях развиваются адаптированные к переменным условиям солености фито- и бактериобентосные сообщества. Бактерии являются одновременно как источниками органического вещества, так и важнейшими биотическими компонентами, осуществляющими процессы деструкции и трансформации различных органических веществ, в т. ч. и углеводов. В донных отложениях эстуария выявлена достаточно высокая способность микробного сообщества к утилизации углеводов. Вместе с тем, в микроаэрофильных условиях донных осадков эстуария обнаруживаются промежуточные продукты окислительной деструкции органических веществ – спирты и эфиры.

Циклические углеводороды, содержащие бензольное кольцо, не синтезируются живыми организмами и их присутствие в донных отложениях эстуария демонстрирует антропогенное воздействие. В период с 2009 по 2016 гг. отмечено существенное увеличение содержания токсичных ароматических углеводородов в донных отложениях внутреннего эстуария р. Токи, вероятным источником которых является полигон хранения твердых отходов, расположенный на водосборе реки.

В восстановительных условиях в донных отложениях происходит консервация биомассы водорослей, которые вносят определенный вклад в содержание органических веществ. При этом источниками фитопигментов являются не только микроводоросли, но и талломы отмерших морских водорослей, что подтверждает исследование молекулярного состава фракции *n*-алканов донных отложений.

Судя по групповому составу молекулярных спектров *n*-алканов, основной вклад в формирование современного биогеохимического фона углеводородов в донных отложениях малого эстуария вносят природные источники. Следует отметить, что в отличие от эстуариев крупных рек, где в донных отложениях преобладает терригенное органическое вещество, в состав органического вещества малого эстуария значительный вклад вносит морское автохтонное сообщество. Очевидно, это обусловлено гидролого-морфологическими особенностями малых эстуариев, где морской растительный материал с приливами и штормами проникает далеко в русло рек и депонируется в донных отложениях вершины эстуария.

Использование анализа молекулярного и группового состава углеводородов в дополнение к традиционному аналитическому подходу позволяет расширить представление о процессах формирования состава органического вещества в донных отложениях зоны смешения морских и речных вод и дать объективную оценку наличия техногенного загрязнения районов с высоким уровнем продуцирования органического вещества.

Авторы выражают благодарность канд. биол. наук, ведущему научному сотруднику ИВЭП ДВО РАН М.А. Климину за помощь в выполнении химических анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. М.: Наука, 2008. С. 159–224.
2. Callaway R., Grenfell S., Lonborg Ch. Small estuaries: Ecology, environmental drivers and management challenger // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2014. Vol. 150. P. 193–195.
3. Pye K., Blott S.J. The geomorphology of British estuaries: the effects of geological controls, antecedent conditions and human activities // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2014. Vol. 150. P. 196–214.

4. *Jickells T.D., Andrews J.E., Parkes D.J. et al.* Nutrien transport through estuaries: the importance of the estuarine geography // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2014. Vol. 150. P. 215–229.
5. *Гаретова Л.А., Каретникова Е.А.* Гидрохимические и микробиологические показатели в оценке экологического состояния малых эстуарных систем (на примере оз. Токи, Татарский пролив) // *Известия ТИНРО*. 2010. Т. 162. С. 294–305.
6. *Гаретова Л.А.* Углеводороды в лагунном эстуарии Татарского пролива // *Известия ТИНРО*. 2013. Т. 172. С. 196–207.
7. *Гаретова Л.А., Левшина С.И., Фишер Н.К., Сиротский С.Е., Шестеркин В.П.* Распределение органического вещества, фитопигментов и гетеротрофных бактерий вдоль градиента солености в эстуариях малых рек бассейна Татарского пролива // *Известия ТИНРО*. 2016. Т. 184. С. 219–235.
8. *Гаретова Л.А., Фишер Н.К.* Состав и генезис органического вещества в донных отложениях зоны смешения вод (юго-западный район Татарского пролива) // *Экологическая химия*. 2017. № 3. С. 124–131.
9. *Кузнецов С.И., Дубинина Г.А.* Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 228 с.
10. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах. ПНД Ф 16.1;2.2.22-98. М., 2005. 21 с.
11. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв / под ред. С.Г. Малахова. М.: Гидрометиздат, 1984. 61 с.
12. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 2000. 848 с.
13. Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона и метанола в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом. ПНДФ 14.1:2:4.201-03. М., 2003. 17 с.
14. Методика выполнения измерений массовых концентраций бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола и стирола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии. ПНДФ 14.1:2:4.57-06. М., 2004. 17 с.
15. ГОСТ 17.1.4.02-90 Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла– а. М., 1999. 12 с.
16. *Пересыпкин В.И., Смуров А.В., Шульга Н.А., Сафонова Е.С., Смурова Т.Г., Банг Ч.В.* Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-китайское море) // *Океанология*. 2011. Т. 51. С. 1020–1029.
17. *Сигарёва Л.Е.* Формирование и трансформация фонда растительных пигментов в водоемах Верхневолжского бассейна: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2006. 47 с.
18. *Дзюбан А.Н.* Экологическое состояние Шекснинского водохранилища: оценка на основе микробиологических исследований // *Водные ресурсы*. 2005. Т. 32. С. 70–78.

19. Сигарева Л.Е. Пигментная модель фитопланктона и ее использование. В: Пырина И.Л. (ред.) Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. С. 120–125.
20. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа: М.: ВНИРО, 2001. 247 с.
21. Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. Определение валовой деструкции органического вещества в донных отложениях водоемов // Гидробиологический журнал. 2002. № 5. С. 94–98.
22. Nishimura M., Baker E.W. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50. P. 299–305.
23. Ladygina N., Dedyukhina E.G., Vainshtein M.B. A review on microbial synthesis of hydrocarbons // *Process Biochemistry*. 2006. Vol. 41. P. 1001–1014.
24. Elias V.O., Simoneit B.R.T., Cardoso J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system // *Naturwissenschaften*. 1997. Vol. 84. P. 415–420.
25. Пересыпкин В.И., Романкевич Е.А. Биогеохимия лигнина в Мировом океане. М.: ГЕОС, 2010. 430 с.
26. Zhang S., Li S., Dong H., Zhao Q., Lu X., Shi J. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: Evidence based on macroelements and n-alkanes // *Marine Pollution Bulletin*. 2014. Vol. 88. P. 389–397.
27. Николаев Ю.А. Ауторегуляция стрессового ответа микроорганизмов: автореф. дисс. д-ра биол. наук. М., 2011. 46 с.
28. Пошибаева А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводов нефти: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2015. 124 с.

Сведения об авторах:

Гаретова Людмила Александровна, канд. биол. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук» (ИВЭП ДВО РАН), 680000, Россия, г. Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56; e-mail: micro@iver.as.khb.ru

Фишер Наталья Константиновна, канд. биол. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук», 680000, Россия, г. Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56; e-mail: fisher@iver.as.khb.ru

Левшина Светлана Ивановна, канд. геогр. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук», 680000, Россия, г. Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56; e-mail: levshina@iver.as.khb.ru