

## ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ПРИРОДНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.38,39+556.31.15+556.555+504.43

### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ В ЗОНЕ РЕЧНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПОСЛЕ НАВОДНЕНИЯ

© 2018 г. Л. М. Кондратьева<sup>1</sup>, Д. В. Андреева<sup>1,\*</sup>, А. С. Уткина<sup>1</sup>

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

\*E-mail: freckles2008@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

После исправления 13.06.2018 г.

Рассмотрено влияние экологических факторов на формирование качества подземных вод Тунгусского месторождения (Хабаровский край) в зоне речной фильтрации с использованием хромато-масс-спектрометрии, газохроматографических и микробиологических методов. В весенний период по всему водоносному горизонту идентифицированы низкомолекулярные ароматические углеводороды, фталаты, дибутилсебацат, диизоктиладипат и стероиды. После исторического наводнения в бассейне р. Амур в 2013 г., длительного затопления поймы и в результате речной фильтрации в подземных водах отмечено увеличение разнообразия компонентов растительного генезиса, включая козаны, органические кислоты и низкомолекулярные углеводороды. Среди полициклических ароматических углеводородов в посленаводковый период доминирующее положение занимали фенантрен, нафталин и фенил-1-нафталинамин. Многие растворенные вещества были отнесены к продуктам микробиологической трансформации высокомолекулярных соединений. Ведущим фактором, определяющим качество подземных вод на биогеохимическом барьере в зоне речной фильтрации, выступает процесс биотрансформации органических веществ природного и антропогенного происхождения.

**Ключевые слова:** подземные воды, речная фильтрация, наводнение, трансформация ПАУ, гуминовые вещества

DOI: 10.1134/S0869780318060042

Один из приемлемых способов оценки последствий взаимодействия человека с природной средой — наблюдение за ее изменением, оценка состояния и прогнозирование возможных последствий. Глубокий анализ сложившейся ситуации с получением достоверной информации для надежного прогнозирования изменения состояния окружающей среды показал, что основная проблема состоит в “неопределенности” наших знаний о природных процессах [4]. Возрастающая угроза изменения климата, увеличение числа природных опасностей, загрязнение природных вод определяют благополучие функционирования всех систем жизнеобеспечения современной цивилизации, сохранение всего разнообразия экосистем и приоритетные направления экологических исследований [21].

В связи с повсеместным загрязнением поверхностных вод большое внимание уделяется некоторым водным ресурсам, на использование которых возлагаются порой необоснованные надежды, так как появляется все больше информации о масштабах загрязнения подземной гидросферы. С одной стороны, подземные воды составляют около 1/3 за-

пасов пресной воды во всем мире, а с другой — в связи с изменением экологической обстановки и увеличением объемов использования подземных вод их уровень и относительные запасы снижаются, а также увеличиваются расходы на подъем воды с более глубоких слоев водоносного горизонта и их очистку [20]. Во всех типах подземных вод содержатся разнообразные классы органических соединений (углеводороды, карбоновые кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, амины), а также гумусовые вещества. Все они вовлекаются в сложные биогеохимические процессы. Большое значение в составе этих соединений имеют функциональные группы, определяющие возможность комплексообразования с различными элементами [14].

Механизмы формирования качества подземных вод в зоне взаимодействия с речными водами привлекают внимание различных специалистов. При эпизодическом (аварийном), хроническом загрязнении и при низком качестве речной воды существует риск загрязнения подземных вод. Загрязнение подземных вод в результате речной

фильтрации затрудняет выбор технологии подготовки питьевой воды [23].

На химический состав подземных вод влияют атмосферные осадки, фильтрующиеся через поверхностный слой почв. Органические вещества (ОВ) почв вовлекаются в сложные биогеохимические процессы, обеспечивая динамическое равновесие в функционировании цикла углерода. В почвах происходит аккумуляция ОВ, гумификация или высвобождение оксида углерода в атмосферу. Показатель гумификации отражает устойчивость ОВ к биоразложению и позволяет оценить миграционную способность углерода [18]. Подвижность загрязняющих веществ в почве оценивается путем изучения соотношения между общей концентрацией органического углерода и стойкими загрязнителями, включая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Решающим фактором распространения ПАУ в почвах и водоносном горизонте могут выступать гуминовые вещества (ГВ). Было показано, что концентрирование поллютантов наиболее активно происходит в составе ГВ [19]. В формировании качества подземных вод в зоне взаимодействия с речными водами большое значение имеют обе группы стойких органических веществ: ГВ и ПАУ.

Состав ПАУ речной воды во многом определяется атмосферными осадками, поверхностным и грунтовым стоками. Значительная доля ПАУ в речной воде представлена растворимыми фенантроном и антраценом. Второе место занимают среднерастворимые флюорантен, пирен и слабо-растворимые бенз(а)антрацен и хризен. По имеющимся сведениям, максимум поверхностного стока можно наблюдать в период дождевых паводков, а грунтового стока в феврале. Уменьшение доли почвенного стока и увеличение доли грунтового стока в осенне-зимний период сопровождается уменьшением содержания флюорантена и пирена. Поэтому состав ПАУ подвергается сезонным вариациям в результате изменения пропорций между составляющими стока, содержащими различные их фракции [12]. Атмосферные осадки (снег и дождь) – основные источники загрязнения подземных вод ПАУ, их количественные показатели зависят от степени антропогенного воздействия на природные среды. Однако даже в мало обжитых районах Прибайкалья в воде были идентифицированы ПАУ, бифенилы и фталаты [6].

Закономерности трансформации и деструкции ОВ различного генезиса в водной среде и почвах в значительной степени зависят от комплекса абиотических и биотических факторов, в том числе от активности микробиологических процессов. Пристальное внимание к механизмам деструкции ПАУ обусловлено не только в связи с глобальным загрязнением биосферы этими поллютантами, но и из-за возможности образования

более токсичных веществ [10]. Высокая эффективность деструкции ПАУ наблюдается при участии комплексных природных микробных сообществ, отобранных из природных сайтов, особенно при загрязнении нефтепродуктами. При наличии хронического загрязнения местообитания микробные комплексы способны трансформировать ПАУ в экспериментальных условиях (*in vitro*). На этом основан широко используемый метод биоиндикации экологического состояния водных экосистем [22].

В настоящей работе представлены результаты сезонного исследования компонентного состава ОВ в разных слоях водоносного горизонта, особенности биотрансформации легкодоступных и трудно минерализуемых ОВ при участии сообществ культивируемых гетеротрофных бактерий, развивающихся на биогеохимическом барьере в зоне взаимодействия подземных и поверхностных вод.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Бассейн р. Амур расположен на территории России, Китая и Монголии. На участке от г. Благовещенска до г. Хабаровска в формировании качества воды в Амуре участвуют три главных притока: Зея, Бурея и Сунгари, в бассейнах которых в последние годы построены водохранилища, что вызвало значительные изменения в гидрологическом режиме и химическом составе воды как в самих притоках, так и в основном русле Амура [5].

В междуречье рек Амур и Тунгуска разведано Тунгусское месторождение подземных вод для водоснабжения г. Хабаровска. Основной водоносный горизонт на исследованной площади находится в плиоцен-четвертичных аллювиальных отложениях приамурской свиты; водовмещающие породы – разнородные пески с гравием и галькой, с прослоями глинистых песков и алевролитов. По гидрохимическому составу это гидрокарбонатно-натриевые, маломинерализованные воды (до 200 мг/дм<sup>3</sup>) с повышенным содержанием железа и марганца [7].

На территории Тунгусского месторождения подземных вод сооружена наблюдательная сеть мониторинга подземных вод [8], состоящая из нескольких групп скважин (кустов). Ярусные кусты (К1, К2 и К3), состоят из 3-х компактно расположенных скважин, оборудованных фильтрами длиной 2 м на разной глубине водоносного горизонта. Кусты находятся на разном расстоянии от основного русла р. Амур и левобережной Пемзенской протоки: К1 (скв. 1001-1, 1001-2, 1001-3) на расстоянии 50 м от уреза воды, К2 (скв. 1002-1, 1002-2, 1002-3) – 300 м, К3 (скв. 1003-1, 1003-2, 1003-3) – более 1000 м от берега (рис. 1).

Сезонный отбор проб подземных вод проводили при различном уровне воды в основном рус-

ле р. Амур из 9 скважин (кусты 1, 2 и 3) с разной степенью увлажнения почв после их прокачки с помощью погружного насоса GRUNDFOS в 2013, 2014 и 2016 гг.

Суммарное содержание растворенных ОВ в подземных водах определяли спектрофотометрическим методом (Shimadzu UV-3600) при 254 нм (ОВ<sub>254</sub>), а содержание ароматических соединений и уровень гумификации природных вод при 275 нм [24]. Суммарное содержание растворенных ОВ выражали в виде спектрального коэффициента абсорбции (SAC<sub>254</sub>, [M<sup>-1</sup>]) [17].

Компонентный состав ОВ подземных вод диагностировали методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС) по полному ионному току (Shimadzu-GCMS 2010S); содержание ПАУ – методом высокоэффективной газовой хроматографии (ВЭЖХ) (Shimadzu LC-20 со спектро-флуорометрическим детектором). Анализы выполнены в сертифицированной аналитической лаборатории Краевого центра экологического мониторинга природной среды “Управления по делам ГОЧС и ПБ Хабаровского края”.

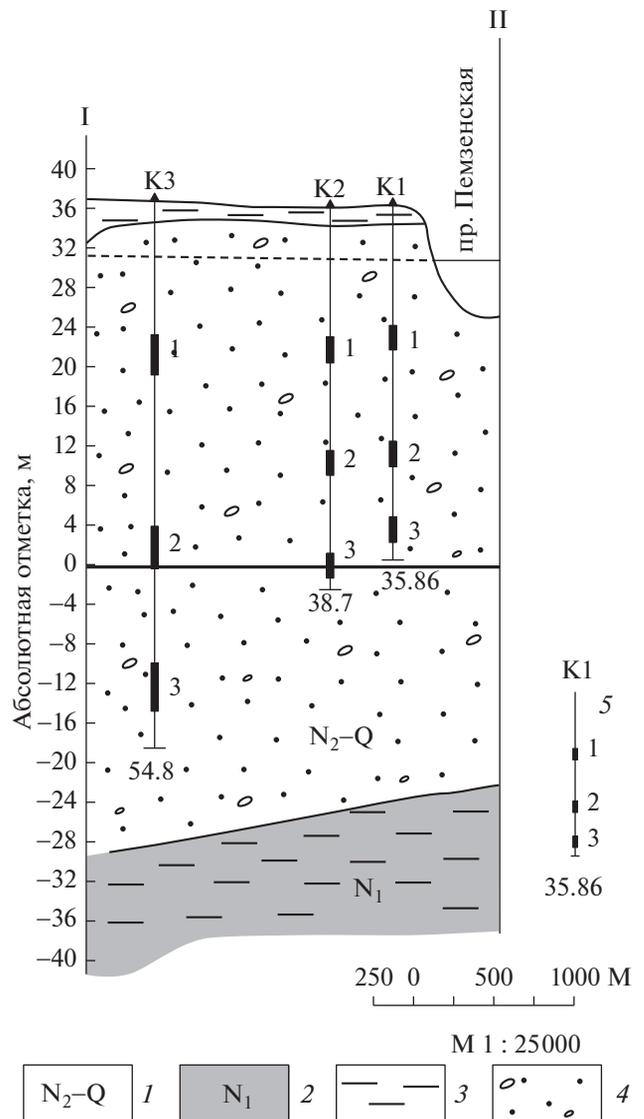
Численность культивируемых гетеротрофных бактерий (КГБ) определяли на разбавленном в 10 раз рыбо-пептонном агаре методом предельных разведений с последующим пересчетом на 1 мл воды и выражали в колониеобразующих единицах [КОЕ/мл] [9]. Для определения активности микробоценозов *in vitro* по отношению к различным источникам углерода были использованы быстро метаболизируемые вещества (пептон, лактат) и труднодоступные ОВ – натриевая соль гуминовой кислоты (NaГК) (ALDRICH-Chemistry, Германия), нафталин и фенантрен (Acros Organics, США). В качестве минеральной основы была использована водная среда следующего состава, [г/л]: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 1.33; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 2.67; NH<sub>4</sub>Cl – 1; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2; KNO<sub>3</sub> – 2; MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – 0.1; FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – следы.

Активность роста на лактате и пептоне определяли через 7 сут фотометрическим методом на КФК-3-01 по изменению оптической плотности (ОП) культуральной жидкости (КЖ) при длине волны 600 нм, а на стойких органических веществах на 55 сут на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu при длинах волн 254 и 275 нм.

Для определения взаимосвязи между содержанием органических веществ (SAC<sub>254</sub>) и численностью культивируемых гетеротрофных бактерий рассчитывали коэффициент корреляции по формуле:

$$Correl(X, Y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

где *x* и *y* – средние значения выборок двух массивов данных.



**Рис. 1.** Гидрогеологический разрез на Тунгусском месторождении подземных вод: 1 – водоносный плиоцен-четвертичный озерно-аллювиальный горизонт, 2 – водоносный эоцен-миоценовый комплекс угленосных отложений, 3 – покровные суглинки, 4 – пески с гравием и галькой, 5 – куст скважин: вверху – его номер, внизу – максимальная глубина скважин, м; утолщение – интервал рабочей части фильтров в скважинах (интервал отбора проб воды в разрезе водоносного горизонта: 1 – верхний, 2 – средний, 3 – нижний).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Органические вещества в водоносном горизонте в зоне речной фильтрации

Исследования качества подземных вод Тунгусского месторождения в 2011–2016 гг. показали, что изменение их состава на естественных биогеохимических барьерах (дно реки, водоупорные слои из разных пород) происходит при сезонном поступлении атмосферных осадков (таяние снега, дожди) и речных вод при береговой фильтра-

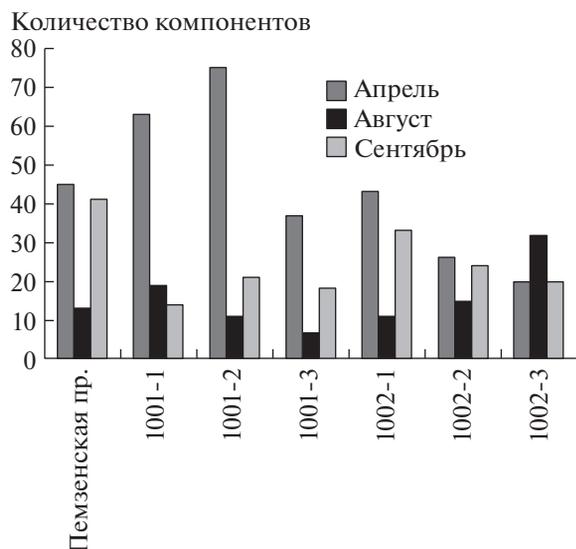


Рис. 2. Сезонные изменения количества органических компонентов в наблюдательных скважинах Тунгусского месторождения подземных вод в 2013 г.

ции. В период катастрофического наводнения в бассейне р. Амур (август–сентябрь 2013 г.), когда уровень воды в реке у г. Хабаровска составлял 673–808 см, было зарегистрировано максимальное содержание ОВ в подземных водах кустов 1 и 2, которые находились в зоне затопления поймы.

В период наводнения пойма была затоплена в среднем на глубину 2–6 м, местами вода вышла за ее пределы, разлившись на обширных понижениях Среднеамурской низменности. В районе г. Хабаровска глубина затопления составляла 5 м и достигала максимума у г. Комсомольска-на-Амуре – 6.12 м [2]. Значительная часть паводковых вод распределилась на пойме Среднего и Нижнего Амура, где в течение длительного времени происходило взаимодействие микробных комплексов природных вод с ОВ почвенно-растительного покрова. В результате биогеохимических процессов в подземные водоносные горизонты поступали различные по структуре ОВ растительного происхождения.

**Спектрофотометрическое определение ОВ.** Согласно спектрофотометрическим исследованиям после весеннего снеготаяния (апрель 2013 г.) максимальное содержание ароматических ОВ, определяемых при 275 нм, зарегистрировано в пробах воды, отобранных в поверхностном слое водоносного горизонта в пределах К2. Оно было сопоставимо с содержанием ОВ в поверхностных речных водах.

Максимальная концентрация растворенных ОВ в подземных водах по показателю  $SAC_{254}$  зарегистрирована на пике паводка в августе 2013 г. во всех скважинах. Содержание ОВ в подземных водах изменялось в зависимости от удаления скважин от береговой линии и глубины отбора проб.

Динамика поднятия уровня воды во время наводнения нашла свое отражение в изменении интегрального показателя содержания ароматических соединений в подземных водах в зоне речной фильтрации и высоком уровне гумификации.

На спаде паводка их содержание снижалось в поверхностных водах в 1.8 раза, но высокие значения этого показателя сохранялись в подземных водах в наиболее близко расположенном к береговой линии К1. Это могло быть связано с поступлением гуминовых веществ с затопленной поймы.

**Хроматомасс-спектрометрия (ХМС) подземных вод.** Сезонные исследования компонентного состава ОВ методом ХМС показали, что максимальное их разнообразие (75 компонентов различного строения и генезиса) было идентифицировано в верхних слоях водоносного горизонта в пределах К1 после весеннего снеготаяния (рис. 2).

В пробах воды присутствовали низкомолекулярные ароматические углеводороды, фталаты, дибутилсебацат, диизооктиладипат и стероиды. Причем существенный вклад в общее содержание ОВ вносил дибутилфталат по всему водоносному горизонту, особенно в подземных водах К2, расположенного вблизи садоводческих участков рядом с насыпной дорогой.

Во время поднятия уровня воды в р. Амур в августе 2013 г. самыми распространенными органическими компонентами подземных вод были козаны различного молекулярного веса (гекса-, гепта-, окта- и др.), также присутствовали фталаты, низкомолекулярные углеводороды, стероиды, дибутилсебацат, эфиры карбоновых кислот. Козаны являются продуктами трансформации лигноцеллюлозы и других высокомолекулярных ОВ растительного происхождения. Их присутствие в подземных водах может быть связано как с поступлением речного фильтрата, так и в результате проникновения поверхностных вод с затопленной поймы.

В скважинах К3 исследования качественного состава проводили только на пике паводка в сентябре 2013 г. В разных водоносных горизонтах наблюдали высокое количество ингредиентов (45, 29, 35). Токсичный бензтиозол был обнаружен во всех трех скважинах. В поверхностном водоносном горизонте в скв. 1003-1 были идентифицированы метилированные ароматические соединения толуол и триметилбензол, а в скв. 1003-2 обнаружены дифениламин и метил-нафталин.

В послепаводковый 2014 г. было отмечено снижение общего числа компонентов ОВ в подземных водах. Максимальное число идентифицированных компонентов (48) обнаружено в марте в верхнем слое водоносного горизонта (скв. 1002-1), с глубиной их количество сокращалось до 20. Характерным для 2014 г. было доминирование низ-

комолекулярных углеводов, дифениламина и козанов. Повсеместно встречались фенантрен, нафталин и фенил-1-нафталинамин, производные стеариновой и пальмитиновой кислот. В большинстве скважин был выявлен толуол (метилбензол). Многие из компонентов могут быть продуктами микробиологического разложения, которые образуются из высокомолекулярных растительных предшественников лигноцеллюлозы и гуминовых веществ.

#### Определение полициклических ароматических углеводов

В Дальневосточном регионе главенствующие источники поступления ПАУ в атмосферу и почвы – лесные пожары и весенние палы травы. Атмосферный перенос осуществляется с континентальными ветрами чаще всего в весенний период и в начале лета. По данным Европейского космического агентства лесные пожары регулярно регистрируются на обширных территориях северо-восточной части Китая, а дымовая завеса распространяется по долине р. Амур. Согласно проведенным исследованиям, в воде р. Амур содержатся различные комбинации растворенных и взвешенных ПАУ [13], которые могут поступать в подземные воды в результате речной фильтрации. Независимо от сезона на поверхностных водах р. Амур регулярно определяли различные углеводороды, включая фенантрен [11].

Согласно исследованиям, проведенным в апреле 2013 г., самое высокое содержание ПАУ было установлено в поверхностном водоносном горизонте куста 2 (рис. 3). В пробах подземных вод доминировали нафталин и фенантрен, также присутствовали пирогенные представители ПАУ флуорен и антрацен. С глубиной отбора проб воды содержание ПАУ снижалось. Флуорантен был обнаружен только в скв. 1002-1. В пробах воды из скважин, удаленных на значительное расстояние от берега, также присутствовали различные ПАУ. Частота распространения разных представителей ПАУ в подземных водах обусловлена степенью их растворимости, [мг/л]: нафталин – 31.7; фенантрен – 1.3; антрацен – 0.073. Постепенная микробная деградация многоядерных ПАУ (природных и антропогенных) до три- и бициклических представителей приводит к увеличению содержания растворимых ароматических соединений.

Известно, что в снеге в большом количестве накапливаются ПАУ, которые образуются при сжигании разных видов топлива. Кроме того, нафталин и фенантрен могут образовываться в результате микробиологической трансформации высокомолекулярных ПАУ, которые содержатся в почвах и торфяниках [1].

В летний период 2014 г. содержание ПАУ в подземных водах было значительно ниже, чем в

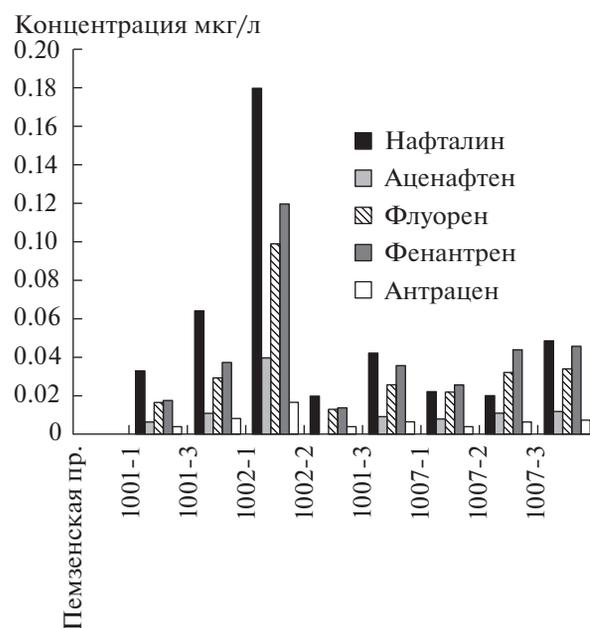


Рис. 3. Содержание ПАУ в речной и подземной воде после весеннего снеготаяния (апрель 2013 г.).

предыдущий период наблюдений. Так в поверхностных водоносных горизонтах в скв. 1003-1 присутствовали, [мкг/дм<sup>3</sup>]: флуорен – 0.0061, фенантрен – 0.017 и антрацен – 0.0014. Хотя в 2014 г. наблюдали снижение суммарного содержания ПАУ, однако фенантрен повсеместно присутствовал в поверхностных слоях водоносного горизонта.

Исследования, проведенные в 2016 г., показали, что фенантрен оказался самым распространенным представителем по всему водоносному горизонту подземных вод (табл. 1). В осенний период в подземных водах были определены ПАУ пирогенного происхождения.

#### Микробиологические исследования подземных вод

*Определение численности культивируемых бактерий.* Органические вещества различного строения, поступающие в подземные воды, подвергаются микробиологической трансформации и определяют общую численность микробных комплексов (МК). Наглядным примером является сезонная динамика численности культивируемых гетеротрофных бактерий (КГБ) во время наводнения 2013 г. в бассейне р. Амур (табл. 2). Высокая численность КГБ была установлена по всему водоносному горизонту в скважинах, расположенных близко от берега (К1). Фактически в течение всего периода наблюдений высокую численность МК определяли в верхнем слое водоносного горизонта вблизи садоводческих участков (К2).

В начале летнего сезона 2016 г. высокой численностью КГБ отличались подземные воды из скважин К3 и скв. 1002-2. В дальнейшем ярко вы-

**Таблица 1.** Содержание ПАУ (мкг/дм<sup>3</sup>) в подземных водах в зоне речной фильтрации в 2016 г.

Компоненты	Скважины								
	1001-1	1001-2	1001-3	1002-1	1002-2	1002-3	1003-1	1003-2	1003-3
Март 2016									
Фенантрен	<b>0.054</b>	<b>0.049</b>	<b>0.055</b>	<b>0.016</b>	<b>0.022</b>	<b>0.035</b>	<b>0.051</b>	<b>0.007</b>	<b>0.062</b>
Флуорен	0.016	0.014	0.014	<пд	<пд	0.009	0.014	<пд	0.020
Октябрь 2016									
Флуорен	<пд	<пд	0.027	0.016	<пд	0.006	0.012	0.011	0.008
Фенантрен	<b>0.018</b>	<b>0.039</b>	<b>0.15</b>	<b>0.13</b>	<b>0.056</b>	<b>0.057</b>	<b>0.070</b>	<b>0.065</b>	<b>0.005</b>
Антрацен	0.005	<пд	0.19	1.5	<пд	0.024	0.013	0.011	<пд
Флуорантен	<пд	<пд	0.026	0.050	<пд	0.025	<пд	<пд	<пд
Хризен	<пд	<пд	0.031	0.011	0.007	0.013	0.032	<пд	<пд
Бенз(а)пирен	<пд	<b>0.002</b>	<пд	<пд	0.057	<пд	<пд	<пд	<пд

Примечание: предел детектирования (пд) в мкг/дм<sup>3</sup>: антрацен и бенз(а)пирен – 0.001; флуорен – 0.006; флуорантен – 0.02; хризен – 0.003.

**Таблица 2.** Сезонная динамика численности культивируемых гетеротрофных бактерий в подземных водах в зоне речной фильтрации (КОЕ/мл)

Скважины	2013 г.				2016 г.			
	IV	VIII	IX	XI	III	VI	VIII	X
Пемзенская Протока	595	<b>1605</b>	<b>16200</b>	<b>977</b>	187	<b>2233</b>	<b>1240</b>	510
1001-1	75	450	<b>1035</b>	<b>666</b>	<b>1310</b>	117	500	917
1001-2	85	103	<b>1086</b>	<b>645</b>	67	220	540	87
1001-3	200	210	<b>1166</b>	493	30	47	460	<b>2700</b>
1002-1	<b>345</b>	<b>1166</b>	<b>963</b>	<b>570</b>	197	427	<b>&gt;5000</b>	510
1002-2	65	<b>766</b>	<b>546</b>	330	110	<b>3477</b>	360	970
1002-3	35	<b>760</b>	<b>633</b>	176	247	53	380	<b>3020</b>
1003-1	–	286	175	206	50	<b>1160</b>	400	40
1003-2	–	160	345	296	37	<b>4633</b>	<b>&gt;5000</b>	43
1003-3	–	183	100	70	33	<b>3333</b>	110	33

раженной приуроченности высокой численности МК к конкретным слоям водоносного горизонта не установлено. Например, в августе довольно высокая численность (>5000 КОЕ/мл) была зарегистрирована в скв. 1002-1 и 1003-2. В осенний период значительное увеличение КГБ отмечено в нижних слоях водоносного горизонта кустов 1 и 2.

Одним из возможных объяснений может служить разная скорость миграции ОВ по водоносному горизонту. Согласно проведенным расчетам поступление речного фильтрата к скважинам 1-й очереди строящегося Тунгусского водозабора подземных вод, расположенным на расстоянии 1.3 км, следует ожидать через 2 года при условии их рабочей производительности. Продолжительность инфильтрации поверхностных вод через покровные суглинки на глубину 7 м оценена в 570 сут [8]. Можно предположить, что при небольших объемах откачки подземных вод из скважин наблюдательного мониторинга речные паводковые воды могли поступить в водоносный

горизонт в 2016 г., тем самым определив “мозаичность” распределения ОВ различного генезиса и строения.

Для определения возможной взаимосвязи между сезонной динамикой численности микробных сообществ и содержанием ОВ в подземных водах были проведены расчеты коэффициента корреляции (R) между SAC<sub>254</sub> и КГБ (табл. 3). Корреляционные связи между показателем SAC<sub>254</sub> и количеством КГБ существенно изменялись по группам скважин. В летний период наблюдали ярко выраженную положительную связь между этими показателями в скважинах К2 (июнь) и К1 (август), которая может отражать поступление быстро метаболизируемых ОВ.

В весенний период (за исключением проб воды из скважин К2) и осенью по всему водоносному горизонту установлена обратная зависимость между численностью КГБ и содержанием растворимых ОВ. Это, скорее всего, связано с поступлением трудноминерализуемых ОВ, например, гу-

миновых веществ и высокомолекулярных углеводов растительного происхождения или ПАУ пирогенного генезиса в связи с палами травы.

*Определение активности МК подземных вод in vitro.* Для определения потенциальной активности МК подземных вод по отношению к различным источникам углерода были использованы пробы воды, отобранные в октябре 2016 г. из скважин с максимальной численностью КГБ (1001-1; 1001-2; 1001-3; 1002-3). Для инокуляции питательной среды использовали по 10 мл природной воды. Культивирование проводили при температуре 20–23°C.

Максимальную активность на 3 сут проявляли МК подземных вод при культивировании на среде с пептоном. Это азотсодержащее соединение является легкодоступным источником углерода, при его трансформации наблюдали интенсивное газообразование. Максимальное изменение оптической плотности КЖ наблюдали при росте МК из проб воды, отобранных в Пемзенской протоке и из нижних слоев водоносного горизонта (скв. 1001-3 и 1002-3).

Активный рост МК наблюдали на лактате, который является одним из промежуточных продуктов трансформации растительных остатков. Утилизация лактата с интенсивным газообразованием происходила только при участии микроорганизмов из речных вод. Максимальное накопление биомассы наблюдали у МК подземных вод, отобранных из скважин, расположенных близко к зоне речной фильтрации (К1). Развитие МК на лактате *in vitro* происходило преимущественно в толще питательной среды без газообразования.

Неожиданный результат был получен при культивировании микроорганизмов на среде, содержащей натриевую соль гуминовой кислоты (NaГК). Интенсивное газообразование на 5 сут было отмечено у МК из поверхностных вод и нижнего водоносного горизонта (скв. 1002-3), которое было сопоставимо с утилизацией легкодоступного пептона. Ранее в ходе эксперимента было обнаружено [3], что почвенные бактерии рода *Pseudomonas*, *Arthrobacter* и *Azotobacter* при росте на гуминовых соединениях отличались интенсивной эмиссией CO<sub>2</sub>.

По современным представлениям, макромолекулы ГВ характеризуются наличием циклических и алифатических структур. Алифатические боковые цепи, не несущие двойных связей, такие как полисахариды, полипептиды, насыщенные углеводороды, могут в первую очередь подвергаться биохимическому расщеплению. В процессе биодеградации ГВ происходят окисление, расщепление ароматического кольца и деметилирование [15].

Спектрофотометрические исследования КЖ при 254 нм и 275 нм после 55 сут культивирования на гуминовом препарате (табл. 4) показали незна-

**Таблица 3.** Сезонная изменчивость коэффициента корреляции (R) между SAC<sub>254</sub> и численностью КГБ в 2016 г.

Номер куста	Месяц			
	III	VI	VIII	X
Куст 1	-0.976	-0.132	0.997	-0.88
Куст 2	0.112	0.942	-0.696	-0.95
Куст 3	-0.956	0.296	-0.241	-0.729

чительное изменение ее цветности. Можно предположить, что в первые 5 сут МК метаболизировали только часть водорастворимых фракций NaГК, а в дальнейшем процесс трансформации замедлялся и не затрагивал хромофорной составляющей.

Анализ поведения микробных комплексов на нафталине и фенантрене показал, что в течение эксперимента происходило расщепление их ароматического ядра, сопровождаемое изменением цветности КЖ. Максимальные значения ОП при 275 нм, отражающие образование водорастворимых ароматических соединений при трансформации нафталина, были характерны для МК из скв. 1001-1. Однако на фенантрене более активными оказались микробные комплексы из нижних слоев водоносного горизонта.

Для анализа характера трансформации высокомолекулярных ОВ, таких как нафталин и фенантрен, был применен метод оценки присутствия хромофорных групп, отвечающих за изменение цветности водной среды [16]. По соотношению A<sub>254</sub>/A<sub>465</sub> получена количественная оценка образования хромофорной составляющей при трансформации нафталина и фенантрена. Максимальные значения были зафиксированы при культивировании на фенантрене микробных сообществ из нижних слоев водоносного горизонта (скв. 1001-3 и 1002-3) и Пемзенской протоки. На нафталине более активными продуцентами хромофорных компонентов выступали МК подземных вод из скв. 1001-1 и 1002-3. Можно предположить, что такая активность связана с миграцией продуктов трансформации растительных остатков в подземные воды в осенний период. Аналогичная ситуация может наблюдаться в результате пролонгации эффектов затопления поймы в послепагодковый период. В этом случае ПАУ поступают в нижние слои водоносного горизонта подземных вод в результате инфильтрации поверхностных вод и с речным фильтратом, активизируя микробиологическую трансформацию.

В природных экосистемах при биотрансформации ПАУ между членами микробного сообщества могут складываться различные взаимоотношения (конкуренция, перекрестная индукция, кометаболизм, ингибирование интермедиатами) [1], что в конечном счете отражается на качественном составе продуктов разложения.

**Таблица 4.** Изменение оптических характеристик КЖ при микробиологической трансформации стойких органических веществах (единицы адсорбции при 254 и 275 нм)

Номер скважины	Нафталин		Фенантрен		НаГК	
	Длина волны, нм					
	254	275	254	275	254	275
Контроль	0.412	0.474	0.384	0.283	1.578	1.41
пр. Пемзенская	0.466	0.476	1.737	1.030	1.578	1.41
1001-1	1.166	0.881	1.102	0.630	1.720	1.466
1001-2	1.009	0.779	0.995	0.782	1.606	1.371
1001-3	0.752	0.593	<b>4.396</b>	<b>4.212</b>	1.680	1.419
1002-3	<b>1.227</b>	<b>0.987</b>	<b>3.270</b>	<b>2.772</b>	1.693	1.437

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что содержание органических веществ (ОВ) и численность культивируемых гетеротрофных бактерий в подземных водах Тунгусского месторождения в зоне влияния речной фильтрации зависят от сезона, гидрологического режима и положения водоносных горизонтов. Показано, что генезис многих ОВ связан с поступлением речного фильтрата и поверхностных вод с затопленной поймы и вовлечением их в микробиологические процессы.

Способность микробных комплексов к биотрансформации стойких (нафталин, фенантрен, гуминовые вещества) и легкоразлагаемых ОВ (лактат, пептон) существенно изменяется в зависимости от глубины отбора проб в водоносном горизонте. Наибольшей активностью роста на легкодоступных ОВ обладали МК из верхнего и среднего слоев водоносного горизонтов в скважинах, расположенных в 50 м от берега. В верхнем слое водоносного горизонта в скважине, расположенной на расстоянии 300 м от берега, в районе садоводческих участков и насыпной дороги, регулярно отмечали максимальное содержание различных групп ОВ, включая ПАУ, фенолы и низкомолекулярные углеводороды. Установлено, что МК подземных вод в первую очередь подвергают биохимическому расщеплению алифатические боковые цепи гуминовых веществ с интенсивным газообразованием, в дальнейшем процесс трансформации существенно замедляется без изменения их хромофорной составляющей.

Так как трансформация ПАУ происходит при участии микробиоценозов с различной структурой, можно прогнозировать не только поэтапное разложение этих высокомолекулярных гидрофобных углеводородов, но и образование широкого спектра растворимых ОВ, влияющих на качество подземных вод. Например, фенантрен, несмотря на генезис своих предшественников (лигноцеллюлоза, гумус, пирогенные и литогенные ПАУ), может разлагаться с образованием промежуточных продуктов различной степени

токсичности (фталевые кислоты, нафтол, салициловая кислота и др.), включая метилированные ароматические соединения.

Экологический риск образования токсичных интермедиатов в подземных водах в зоне речной фильтрации может существенно возрастать после крупных наводнений с затоплением поймы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабошин М.А., Головлева Л.А.* Деграция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) аэробными бактериями и ее кинетические аспекты // *Микробиология*. 2012. Т. 81. № 6. С. 695–706.
2. *Данилов-Данильян В.И., Гельфан А.Н., Мотовилов Ю.Г., Калугин А.С.* Катастрофическое наводнение 2013 года в бассейне реки Амур: условия формирования, оценка повторяемости, результаты моделирования // *Водные ресурсы*. 2014. Т. 41. № 2. С. 111–122.
3. *Звягинцев Д.Г., Шиповалов А.А., Пуцыкин Ю.Г., Степанов А.Л., Лысак Л.В.* Очистка гуминовых кислот с помощью почвенных микроорганизмов // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 420. № 5. С. 715–717.
4. *Кондратьев К.Я., Крапивин В.Ф., Лакаса Х., Савиных В.П.* Глобализация и устойчивое развитие: экологические аспекты. СПб.: Наука, 2006. 246 с.
5. *Кондратьева Л.М., Андреева Д.В., Голубева Е.М.* Влияние крупных притоков на биогеохимические процессы в реке Амур // *География и природные ресурсы*. 2013. № 2. С. 36–43.
6. *Контарович А.Э., Шварцев С.Л., Зуев В.А., Рассказов Н.М., Туров Ю.П.* Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов Томи и Верхней Оби // *Геохимия*. 2000. № 5. С. 533–544.
7. *Кулаков В.В.* Геохимия подземных вод Приамурья. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. 254 с.
8. *Кулаков В.В.* Загрязнение подземных вод в Средне-амурском артезианском бассейне // *Известия РГО*. 2017. Т. 149. № 5. С. 36–46.
9. *Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Хасинов В.В.* Полевой практикум по водной микробиологии и гидрохимии: Метод. пос. М.–Улан-Удэ: БГУ, 2006. 68 с.
10. *Пунтус И.Ф., Филонов А.Е., Ахметов Л.И., Карпов А.В., Боронин А.М.* Деграция фенантрена бактериями рода *Pseudomonas* и *Burkholderia* в модельных почвенных системах // *Микробиология*. 2008. Т. 77. № 1. С. 11–20.

11. Рапопорт В.Л., Кондратьева Л.М. Загрязнение реки Амур антропогенными и природными органическими веществами // Сибирский экологический журнал. 2008. № 3. С. 485–496.
12. Семенов М.Ю., Маринайте И.И., Жученко Н.А., Хуриганова О.И., Башенхаева Н.В., Моложникова Е.В. Выявление источников и путей поступления полициклических ароматических углеводородов в поверхностные воды на основе данных химического мониторинга // Геоэкология. 2017. № 1. С. 40–49.
13. Чижова Т.Л., Тищенко П.Я., Кондратьева Л.М., Кудряшова Ю.В., Каваниши Т. Полициклические ароматические углеводороды в эстуарии р. Амур // Вода: химия и экология. 2013. № 10. С. 14–22.
14. Швец В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. 2016. № 1. С. 43–49.
15. Ширишова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. Применение методов оптической спектроскопии для исследования гуминовых веществ мерзлых толщ // Криосфера Земли. 2013. Т. XVII. № 4. С. 94–104.
16. Ширишова Л.Т., Гиличинский Д.А., Остроумова Н.В., Ермолаев А.М. Применение спектрофотометрии для определения содержания гуминовых веществ в многолетнемерзлых отложениях // Криосфера Земли. 2015. Т. XIX. № 4. С. 107–113.
17. DIN 38404 C3. German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge – Physical and physical-chemical parameters (group C) – Part 3: Determination of absorption in the range of the ultraviolet radiation, spectral absorptions coefficient (C3). Berlin. 2005. 14 p.
18. Ferreira E.C., Ferreira E.J., Villas-Boas P.R., Senesi G.S., Carvalho C.M., Romano R.A., Martin-Neto L., Milori D.M. Novel Estimation of the Humification Degree of Soil Organic Matter by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2014. V. 99. P. 76–81.
19. Komprdová K., Komprda J., Menšík L., Vaňková L., Kulhavy J., Nizzetto L. The influence of tree species composition on the storage and mobility of semivolatile organic compounds in forest soils // The Science of the total environment. 2016. V. 553. P. 532–540.
20. Leng G.Y., Tang Q.H., Huang M.Y., Leung L.Y.R. A comparative analysis of the impacts of climate change and irrigation on land surface and subsurface hydrology in the North China Plain // Reg Environ Chang. 2015. V. 15. № 2. P. 251–263.
21. Qin N., Wang J., Yang G., Chen X., Liang H., Zhang J. Spatial and temporal variations of extreme precipitation and temperature events for the Southwest China in 1960–2009 // Geoenvironmental Disasters. 2015. V. 2. № 4. <https://doi.org/doi.10.1186/s40677-015-0014-9>
22. Resh V.H. Which group is best? Attributes of different biological assemblages used in freshwater biomonitoring programs // Environmental Monitoring and Assessment. 2008. V. 138. № 1. P. 131–138.
23. Singh P., Kumar P., Mehrotra I., Grischek T. Impact of riverbank filtration on treatment of polluted river water // J. of Environ. Management. 2010. V. 91. № 5. P. 1055–1062.
24. Thomas O., Burgess C. UV-visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier. 2007. 360 p.

## CHANGES IN THE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER IN GROUNDWATER IN THE RIVER FILTRATION ZONE AFTER FLOODING

L. M. Kondratyeva<sup>a</sup>, D. V. Andreeva<sup>a, #</sup>, and A. S. Utkina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,  
ul. Dikopol'tseva 56, Khabarovsk, 680000 Russia*

<sup>#</sup>*E-mail: freckles2008@yandex.ru*

The influence of environmental factors on the formation of groundwater quality in the Tunguska (Khabarovsk region) field in the river bank filtration zone using chromatographic mass spectrometry, gas chromatography and microbiological methods is considered. In the spring period, low molecular weight aromatic hydrocarbons, phthalates, dibutyl sebacate, di-isooctyl adipate and steroids have been identified throughout the aquifer. In 2013 after the historic flooding, in the Amur River basin during long flooding of the floodplain and as a result of river bank filtration in groundwater, an increase in the diversity of components of plant genesis, including cobs, organic acids and low-molecular hydrocarbons, was noted. Among the polycyclic aromatic hydrocarbons in the post-flood period, phenanthrene, naphthalene and phenyl-1-naphthalenamine dominated. Many dissolved substances were attributed to the products of microbiological transformation of high-molecular compounds. The leading factors determining the quality of groundwater on the biogeochemical barrier in the zone of river filtration can be the processes of biotransformation of organic matter of natural and anthropogenic origin.

**Key words:** groundwater, river bank filtration, flood, transformation of PAH, humic substances

### REFERENCES

1. Baboshin, M.A., Golovleva, L.A. *Degradatsiya politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov (PAU) aerobnymi bakteriyami i yeye kineticheskie aspekty* [Aerobic bacterial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its kinetic aspects]. *Mikrobiologiya*, 2012, vol. 81, no 6, pp. 639–650. (in Russian)

2. Danilov-Danil'yan, V.I., Gel'fan, A.N., Motovilov, Yu.G., Kalugin, A.S. *Katastroficheskoye navodneniye 2013 goda v basseine reki Amur: usloviya formirovaniya, otsenka povtoryaemosti, rezul'taty modelirovaniya* [Disastrous flood of 2013 in the Amur basin: Genesis, recurrence assessment, simulation results]. *Vodnye resursy* [Water resources], 2014, vol. 41, no. 2, pp. 115–125. (in Russian)
3. Zvyagintsev, D.G., Shipovalov, A.A., Putykin, Yu.G., Stepanov, A.L., Lysak, L.V. *Ochistka guminovykh kislot s pomoshch'yu pochvennykh mikroorganizmov* [Purification of humic acids with soil microbes]. *Doklady Akademii nauk*, 2008, vol. 420, no. 5, pp. 715–717. (in Russian)
4. Kondratiev, K.Ya., Krapivin, V.F., Lakasa, H., Savinykh, V.P. *Globalizatsiya i ustoychivoye razvitiye: ekologicheskiye aspekty* [Globalization and sustainable development: environmental aspects]. St. Petersburg, Nauka, 2006, 246 p. (in Russian)
5. Kondratyeva, L.M., Andreeva, D.V., Golubeva, E.M. *Vliyaniye krupnykh pritokov na biogeokhimicheskie protsessy v reke Amur*. [Influence of large tributaries on biogeochemical processes in the Amur river]. *Geografiya i prirodnye resursy*, 2013, vol. 34, no. 2, pp. 129–136. (in Russian)
6. Kontorovich, A.E., Shvartsev, S.L., Zuev, V.A., Rasskazov, N.M., Turov, Yu.P. *Organicheskie mikroprimesi v presnykh prirodnykh vodakh basseynov Tomi i Verkhnei Obi* [Organic microimpurities in fresh natural water in Tom and Upper Ob basins]. *Geokhimiya*, 2000, no. 5, pp. 533–544. (in Russian)
7. Kulakov, V.V. *Geokhimiya podzemnykh vod Priamur'ya* [Groundwater geochemistry in the CisAmur area]. Khabarovsk, IVEP DVO RAN, 2011, 254 p. (in Russian)
8. Kulakov, V.V. *Zagryazneniye podzemnykh vod v Sredneamurskom artezijskom basseine* [Pollution of groundwater in the Middle-Amur Artesian basin]. *Izvestiya RGO*, 2017, vol. 149, no. 5, pp. 36–46. (in Russian)
9. Namsaraev, B.B., Barkhutova, D.D., Khasinov, V.V. *Polevoi praktikum po vodnoi mikrobiologii i gidrokhimii: Metodicheskoe posobie*. [Field workshop on water microbiology and hydrochemistry: a methodical manual]. Moscow-Ulan-Ude, BGU, 2006, 68 p. (in Russian)
10. Puntus, I.F., Filonov, A.E., Akhmetov, L.I., Karpov, A.V., Boronin, A.M. *Degradatsiya fenantrena bakteriyami roda Pseudomonas i Burkholderia v model'nykh pochvennykh sistemakh* [Phenanthrene degradation by bacteria of the genera *Pseudomonas* and *Burkholderia* in model soil systems]. *Mikrobiologiya*, 2008, vol. 77, no. 1, pp. 7–15. (in Russian)
11. Rapoport, V.L., Kondratyeva, L.M. *Zagryazneniye reki Amur antropogennymi i prirodnymi organicheskimi veshchestvami* [Pollution of the Amur River with anthropogenic and natural organic substances]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*, 2008, no 3, pp. 485–496. (in Russian)
12. Semenov, M.Yu., Marinaite, I.I., Zhuchenko, N.A., Khuriganova, O.I., Bashenkhaeva, N.V., Molozhnikova, Ye.V. *Vyyavleniye istochnikov i putei postupleniya politsiklicheskih aromatischeskikh uglevodorodov v poverkhnostnye vody na osnove dannykh khimicheskogo monitoringa* [Revealing the sources and pathways bringing the polycyclic aromatic hydrocarbons into surface waters using the chemical monitoring data]. *Geokologiya*, 2017, no 1, pp. 40–49. (in Russian)
13. Chizhova, T.L., Tishchenko, L.M., Kondratyeva, L.M., Kudryashova, Yu.V., Kavanishi, T. *Politsiklicheskie aromatischeskie uglevodorody v estuarii r. Amur* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Amur River estuary]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2013, no.10, pp. 14–22. (in Russian)
14. Shvets, V.M. *Vodorastvorennyye organicheskie veshchestva i otsenka ikh vliyaniya na kachestvo pit'yevykh podzemnykh vod* [Aqueous organic substances and the assessment of their impact on the quality of drinking groundwater]. *Geokologiya*, 2016, no 1, pp. 43–49. (in Russian)
15. Shirshova, L.T., Gilichinsky, D.A., Ostroumova, N.V., Ermolaev A.M. *Primeneniye metodov opticheskoi spektroskopii dlya issledovaniya guminovykh veshchestv mertzlykh tolshch* [Investigation of humic substances from frozen strata, using optical spectroscopy]. *Kriosfera Zemli*, 2013. vol. XVII, no. 4, pp. 94–104. (in Russian)
16. Shirshova, L.T., Gilichinsky, D.A., Ostroumova, N.V., Ermolaev A.M. *Primeneniye spektrofotometrii dlya opredeleniya sodержaniya guminovykh veshchestv v mnogoletnemertzlykh otlozheniyakh* [Application of spectrophotometry for quantification of humic substances in the permafrost sediments]. *Kriosfera Zemli*, 2015, vol. XIX, no. 4, pp. 107–113. (in Russian)
17. DIN 38404 C3. German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge – Physical and physical-chemical parameters (group C) – Part 3: Determination of absorption in the range of the ultraviolet radiation, spectral absorptions coefficient (C3). Berlin. 2005. 14 p.
18. Ferreira, E.C., Ferreira, E.J., Villas-Boas, P.R., Senesi, G.S., Carvalho, C.M., Romano, R.A., Martin-Neto, L., Milori, D.M. Novel estimation of the humification degree of soil organic matter by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, vol. 99, pp. 76–81.
19. Komprdová, K., Komprda, J., Menšík, L., Vaňková, L., Kulhavy, J., Nizzetto, L. The influence of tree species composition on the storage and mobility of semivolatile organic compounds in forest soils. *The Science of the total environment*, 2016, vol. 553, pp. 532–540.
20. Leng, G. Y., Tang, Q. H., Huang, M. Y. Leung, L. Y. R. A comparative analysis of the impacts of climate change and irrigation on land surface and subsurface hydrology in the North China Plain. *Reg. Environ. Chang.*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 251–263.
21. Qin, N., Wang, J., Yang, G., Chen, X., Liang, H., Zhang, J. Spatial and temporal variations of extreme precipitation and temperature events for the Southwest China in 1960–2009. *Geoenvironmental Disasters*, 2015, vol. 2, no. 4. <https://doi.org/10.1186/s40677-015-0014-9>
22. Resh, V.H. Which group is best? Attributes of different biological assemblages used in freshwater biomonitoring programs. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, vol. 138, no. 1–3, pp. 131–138.
23. Singh, P., Kumar, P., Mehrotra, I., Griseck, T. Impact of riverbank filtration on treatment of polluted river water. *J. of Environ. Management*, 2010, vol. 91, no. 5, pp. 1055–1062.
24. Thomas, O., Burgess, C. UV-visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier, 2007, 360 p.