

УДК 504.4.054+504.054

DOI: 10.15372/ChUR20190111

Природные и антропогенные органические соединения в донных отложениях озер юга Сибири

О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, Е. Б. СТРЕЛЬНИКОВА, И. В. РУССКИХ, Л. И. СВАРОВСКАЯ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: ovs49@yahoo.com*

Аннотация

Методом хромато-масс-спектрометрии изучено распределение природных и антропогенных компонентов, а также соединений смешанного происхождения в осадках озер юга Сибири, степного и горного Алтая, характеризующихся различной степенью минерализации (от 0 до 300 г/дм³). Оценен вклад основных источников органического вещества в состав донных отложений. Определены специфические нефтяные соединения. Установлено, что формирование состава донных осадков происходит главным образом за счет соединений биогенного и смешанного происхождения. Выявлены участки с повышенным содержанием загрязняющих компонентов: нефтяных и пирогенных углеводородов, а также изоалкилбензолов – вероятных продуктов деградации поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: озера, донные отложения, вода, органические соединения, состав, генезис

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения (ДО) водных объектов являются природным накопителем органических и неорганических веществ, в том числе наиболее опасных и токсичных. Однако, в отличие от воды, они в меньшей степени подвержены сезонным колебаниям [1–4]. В работах [5–7] по данным о составе экстрактивных органических соединений оценено качество болотных, озерных и речных вод, а также донных отложений водоемов Сибирского региона. Проведенные в этих работах исследования охватывают в основном территории нефтедобычи, что для огромного Сибирского региона, характеризующегося развитой транспортной инфраструктурой, явно недостаточно. На территории Сибири и Алтая располагается множество пресных и соленых озер с уникальным химическим составом и лечебными грязями, которые привлекают большое количество туристов. Развитие бальнеологии требует оценки современной и прогнозной экологической ситуации для

предотвращения загрязнений и деградации рекреационных водоемов [8].

Имеющиеся к настоящему времени исследования состава органических компонентов озерных осадков Сибирского региона касаются преимущественно углеводородов [5, 7] и особо опасных стойких загрязнителей [9]. В единичных работах изучен состав биомолекул в водоемах Сибири [6, 10–13] и в одном из озер Алтайского края [14]. Однако проблеме влияния минерализации, которая может оказывать существенное влияние на состав присутствующих в воде и осадках органических соединений, внимание не уделялось. Поэтому целью данной работы стало определение влияния минерализации на химический состав природных органических соединений в ДО водоемов Сибири и Алтая. Поскольку эти территории расположены в зоне антропогенного воздействия с возможностью загрязнения нефтепродуктами, проведена работа по выявлению специфических нефтяных соединений. Также изучены взаимосвязи минерализации водое-

мов с аккумуляцией и распределением привнесенных нефтяных компонентов в системе “вода – осадок”.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования состава природных органических соединений ДО водоемов выбраны озера юга Сибири, степного и горного Алтая, характеризующиеся различной степенью минерализации (от 0 до 300 г/дм³): пресные (минерализация <1 г/дм³), умеренно-солончатые (минерализация 4.2 г/дм³), слабосоленые (8 г/дм³) и рассолы (>34 г/дм³). Пробы воды и ДО отобраны в 2010–2018 гг. в июле–августе на территории Алтайского края (АК), Республик Хакасия (РХ) и Алтай (РА). Для некоторых озер образцы брались с различных участков водоема и в периоды, различающиеся количеством выпавших атмосферных осадков.

Минерализацию воды, взятой на расстоянии 10–20 см от дна в точках отбора ДО, определяли по величине сухого остатка [15]. Часть водных проб для последующего выделения и анализа состава органических соединений профильтровывали через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм. Жирорастворимые компоненты (липиды) из водной фазы экстрагировали раствором 10 % гексана в хлороформе при комнатной температуре тремя порциями по 20 см³. Время экстракции 5 мин. Порции экстрактов объединяли, высушивали над безводным Na₂SO₄ и упаривали на ротаторном испарителе. Липиды из осадков экстрагировали парами 7 %-го раствора метанола в хлороформе.

Количество микроорганизмов в водах определяли согласно методике, описанной в [16]. Анализ состава и содержания групп и отдельных органических соединений (*n*-алканов, карбоновых кислот, их метиловых, изопропиловых и длинноцепочечных эфиров, альдегидов, спиртов, кетонов, токоферолов, стероидов, сесквитерпенов, дитерпенов, пентациклических тритерпенов (ПЦТ), а также ароматических углеводородов, дриманов, хейлантанов, нефтяных стеранов и гопанов) в пробах воды и ДО проводили с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия), предоставленного центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перечень и основные характеристики образцов приведены в табл. 1. Донные отложения озер представлены илистыми (И) и песчано-илистыми (ПИ) разновидностями. Для ДО озер Соленое, Тус, Мормышанское и Горькое (Новичихинского р-на) характерен сильный запах сероводорода. В водах всех исследованных озер присутствуют гетеротрофные бактерии (ГТБ) *Bacillus* и *Pseudomonas*, в некоторых также *Micrococcus* и *Sarcina*, содержание которых резко возрастает от пресных и слабо соленых к высокоминерализованным (см. табл. 1). В соленых и гиперсоленых водах определено наличие цианобактерий (*Phormidium Anabaena*, *Gloeocapsa*, *Oscillatoria*). В Мормышанском озере также обнаружены сульфатвосстанавливающие бактерии (*Desulfobacter*, *Desulfosarcina*).

ТАБЛИЦА 1

Характеристика образцов вод и донных отложений исследованных озер

Образцы	Озера (состав осадка, место отбора)	Место нахождения озера	Минерализация, г/дм ³	pH	Год отбора	Количество ГТБ в воде, тыс. кл./см ³
Итк-12	Итколь (ПИ, восточная часть)	Ширинский р-н РХ	0.24	7.8	2012	2.53
Тус-10	Тус (ПИ, восточная часть)	То же	103	8.0	2010	31.3
Тус-13	Тус (И, восточная часть)	»	128.0	8.4	2013	400
Ая-12	Ая (ПИ, восточная часть)	Алтайский р-н РА	0.07	7.4	2012	48.9
Мост-16	Мостовое (ПИ, западная часть)	Завьяловский р-н АК	0.48	8.4	2016	27
Щел-16	Щелочное (ПИ, северная часть)	То же	4.2	9.3	2016	29
Сол-12	Соленое (И, южная часть)	»	116.3	7.6	2012	4200
Сол-16(1)	Соленое (глина, западная часть)	»	Не опр.	Не опр.	2016	Не опр.
Сол-16(2)	Соленое (И, восточная часть)	»	34.5	8.1	2016	55
Гор-18*	Горькое (ПИ, западная часть)	Романовский р-н АК	7.8	8.7	2018	2
Морм-12	Мормышанское (И, восточная часть)	То же	329.8	7.5	2012	3900
Морм18*	То же	»	80.2	7.8	2018	1.8
Гор-12Н	Горькое (ПИ, юго-восточная часть)	Новичихинский р-н АК	96.8	9.1	2012	18.9

* Образцы ДО и воды отобраны после периода ливневых дождей, приведших к понижению минерализации вод.

Химический состав природных органических соединений в донных отложениях озер

В составе органических соединений ДО озер преобладают ациклические структуры, представленные *n*-алканами, алкановыми кислотами и их метиловыми эфирами, *n*-алкан-2-онами, *n*-алканами и *n*-альдегидами (табл. 2). Максимальное относительное содержание ациклических структур наблюдается в пресном, относительно глубоком и большом оз. Иткуль (более 94 %), минимальное (около 60 %) – в неглубоком Соленом озере. Эти же озера характеризуются минимальной (1.4 %) и максимальной (27–37 %) долями соответственно циклических биомолекул, включающих сескви- и дитерпены, стероиды и ПЦТ. В неглубоких, хорошо прогреваемых соленых озерах Тус и Мормышанское доли циклических биомолекул также повышены и составляют 14 и 20 % соответственно.

Среди ациклических структур во всех озерах, независимо от солености, преобладают *n*-алканы. На втором месте по распространенности – жирные кислоты. В сапропеле восточной оконечности Соленого озера в больших количествах присутствуют также *n*-альдегиды. Этот же образец характеризуется максимальным относительным содержанием токоферола. Алифатические спирты – *n*-алканолы – в концентрациях до 150 нг/г обнаружены только в высокоминерализованных озерах Соленое и Мормышанское.

Во всех ДО в ряду карбоновых кислот C₆₍₈₎–C₂₀₍₂₂₎ доминируют четные гомологи C₁₂–C₁₈, а среди них преобладает пальмитиновая кислота (C₁₆). Среди эфиров карбоновых кислот состава C₁₃–C₂₉₍₃₁₎ доминирует метилпальмитат. *n*-Альдегиды представлены преимущественно четными гомологами C₂₀₍₂₂₎–C₃₀₍₃₂₎, *n*-алкан-2-оны – нечетными C₂₁–C₃₃, *n*-алканолы – четными C₂₀₍₂₂₎–C₂₆₍₂₈₎. Среди токоферолов доминирует α-форма.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация групп органических соединений в донных отложениях озер Хакасии и Алтая, нг/г

Органические соединения	Образцы												
	Ая-12	Итк-12	Мост-16	Щел-16	Гор-18	Сол-16(1)	Сол-16(2)	Морм-18	Гор-12-Н	Тус-10	Сол-12	Тус-13	Морм-12
Минерализация, г/дм ³	0.1	0.2	0.5	4.2	7.8	–	34.5	80.2	96.8	103	116	128	330
<i>Биологические соединения</i>													
Сесквитерпены	0	0	4	8	0	5	198	0	0	0	0	0	0
Дитерпены	3*	0.3	0	0	0	0	17*	0	2	0	3	0	0.3
ПЦТ	83	2	11	12	338	3	1180	1003	106	296	110	100	4
Стероиды	34	1	30	20	790	13	3180	1301	109	504	497	31	19
Карбоновые кислоты	39	40	147	184	2745	147	1480	1925	171	2151	97	94	51
Метиловые эфиры	32	32	56	50	30	46	103	107	26	179	49	57	7
Изопропиловые эфиры	9	4	38	18	10	29	37	11	11	56	7	18	4
<i>n</i> -Алкан-2-оны	27	5	16	4	173	5	659	643	254	94	57	12	12
<i>n</i> -Альдегиды	59	1	0	0	105	0	3276	689	0	0	16	13	4
<i>n</i> -Алканолы	0	0	0	0	0	0	0	127	0	0	145	0	4
Токоферолы	2	0	4	4	18	2	346	83	4	40	19	2	0
<i>Нефтяные соединения</i>													
Стераны	0	1	0	0	0	0	0	0	30	0	7	3	4
Гопаны	2	1	2	0	0	1	0	15	18	1	4	2	3
Хейлантаны	1	0.4	0	0	0	1	0	0	5	0	5	0	1
Дриманы	0	0	0	0	0	0	0	2	0	157	0	0	0
Циклогексаны	4	1	0	1	2	0.4	0	0	5	9	0	2	2
<i>Соединения смешанного генезиса</i>													
ЛАБ	14	2	2	0	0	4	0	0	6	45	2	7	2
ПАУ	6	3	9	7	0	10	51	6	9	282	8	9	2
<i>n</i> -Алканы	696	162	569	174	4204	191	6366	5377	850	3572	628	575	199
Сумма	1011	256	888	482	8415	457	16893	11289	1606	7386	1654	925	319
СРІ (C₂₀–C₃₂)	2.8	1.4	2.1	1.4	1.5	1.3	5.0	1.8	3.4	1.5	2.7	1.3	2.8

Примечание. Прочерк означает, что нет данных.

* Сумма дитерпенов, дез-А-тритерпенов и дез-А-тритерпана.

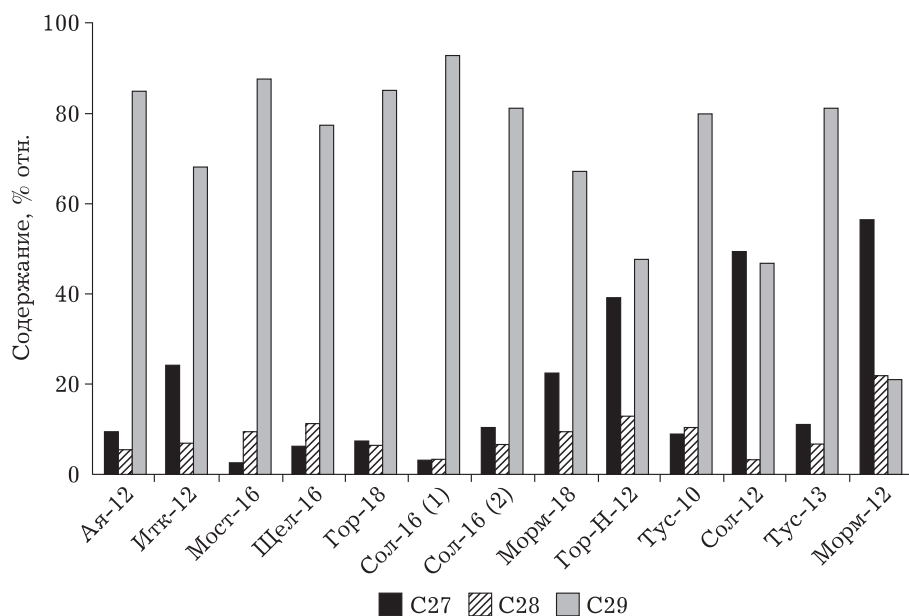


Рис. 1. Относительное содержание групп стероидов в донных отложениях озер. Здесь и на рис. 2–4: обозн. см. табл. 1.

Как правило, в составе циклических биомолекул преобладают стероиды, за исключением пресных озер Ая и Иткуль, а также илистых ДО оз. Тус, где выше содержание ПЦТ. Максимальная доля стероидов отмечена в ДО высокоминерализованных Соленого и Мормышанского озер. В большинстве ДО озер среди стероидов преобладают производные ситостерола (C_{29}), характерные для растительных форм (рис. 1). В высокоминерализованных озерах Соленое и Мормышанское, а также в оз. Горькое (Новичихинский р-н) повышено относительное содержание производных холестерина (C_{27}), что мо-

жет быть следствием широкого распространения в этих водоемах рачков *Artemia*. Доля производных кампестерола (C_{28}) относительно стабильна и составляет 5–20 % во всех образцах. Производные ланостерола (C_{30}) в невысокой концентрации обнаружены только в ДО южной части оз. Соленое и в осадках оз. Щелочное. 24-Метиленциклоартан-3-он (C_{31}) зафиксирован лишь в ДО восточной оконечности оз. Соленое.

В основном стероиды представлены соединениями с кетонной функциональной группой (станоны и стеноны), в первую очередь это относится к пресным озерам (рис. 2), в ДО которых,

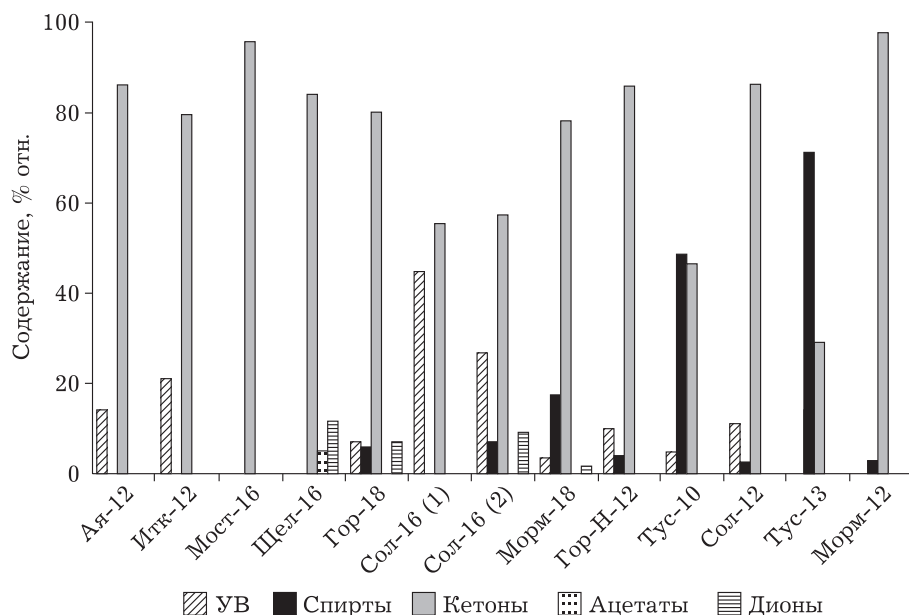


Рис. 2. Функциональный состав стероидов донных отложений озер. Обозн. см. табл. 1.

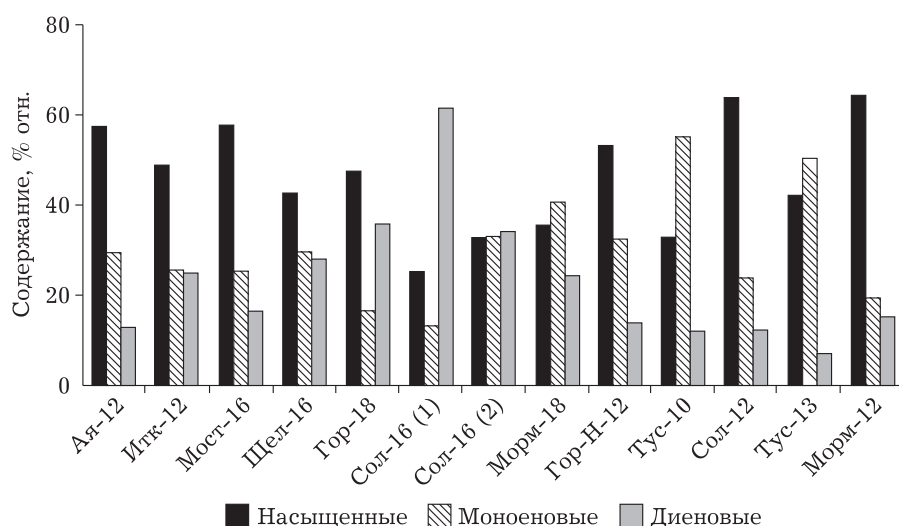


Рис. 3. Степень водородной насыщенности стероидов донных отложений озер. Обозн. см. табл. 1

как и в большинстве остальных озер, доминируют станоны. Близкая концентрация станонов и стенонов отмечена в ДО на востоке оз. Соленое. В глинистых осадках оз. Соленое повышена доля углеводов (УВ) – стеренов. Наличие дионов и ацетатов характерно для ДО умеренно-солончатого и слабосоленого озер. В слабосоленом появляются также спирты (стеролы), а в высокоминерализованном оз. Тус стеролы представляют основную группу стероидов.

По степени водородной насыщенности в составе стероидов большинства ДО озер преобладают насыщенные структуры (рис. 3), стероиды с двумя двойными связями доминируют в глинистых осадках оз. Соленое, а мононенасыщенные – в ДО оз. Тус.

В составе ПЦТ, преобладающих среди терпеноидов всех исследованных озер и представленных моно- и диненасыщенными пергидропиценами (C₃₀) и циклопентапергидрохризенами (C₂₇–C₃₀), присутствуют УВ, кетоны, спирты и ацетаты. Во всех озерах доминируют пергидропицены с преобладанием кетонов. Среди циклопентапергидрохризен в большинстве ДО максимальна концентрация лупенов со спиртовой или кетогруппой. В пресных озерах Мостовое и Ая преобладают гопены, а в илистых отложениях озер Мормышанское, Соленое и Горькое (Новичихинского р-на) – кетозамещенные гопановые структуры. Эпизодически распространены в ДО озер сескви- и дитерпены. В максимальном количестве они зафиксированы в ДО вблизи покрытого обильной растительностью восточного берега оз. Соленое. Здесь сесквитерпены представлены широко и разнообразно, а к дитерпену (ретену), присутствующему в ДО многих из исследованных озер, примешиваются

тетрациклические дез-А-тритерпены и дез-А-тритерпан, происхождение которых связано с высшей наземной растительностью [17]. Эти же соединения в меньшей концентрации присутствуют также в ДО пресного оз. Ая, окруженного по всему периметру богатой растительностью.

Присутствие *n*-алканов в природных объектах обычно связывают с продуцированием их биологическими системами, либо с загрязнением нефтяными компонентами, на что указывает характер молекулярно-массового распределения (ММР) этих соединений. Для растений и современных осадков типично преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода над четными, в нефтях и нефтепродуктах оно сглажено. Для *n*-алканов в ДО наблюдается сложное ММР (рис. 4).

Значения коэффициентов нечетности СРІ (carbon preferences index – соотношение молекул с нечетным количеством атомов углерода к четным) в диапазоне C₂₀–C₃₂ лежат в интервале 1.3–5.0. Известно, что для биогенных *n*-алканов значения СРІ могут достигать 6 и более, в то время как для нефтяных они близки к единице. Следовательно, состав *n*-алканов свидетельствует о возможном присутствии в ДО наряду с биогенными определенное количество нефтяных компонентов. Максимум ММР *n*-алканов в низкомолекулярной области во всех озерах приходится на C₁₇, в высокомолекулярной области доминируют C₂₅–C₃₁. Преобладание в высокомолекулярной области “нечетных” гомологов алканов C₂₇–C₃₁ характерно для наземной растительности [18]. Содержание C₂₃ и C₂₅ отражает вклад в осадок остатков водных растений [19], максимальный в ДО восточной части Соленого озера (рис. 5).

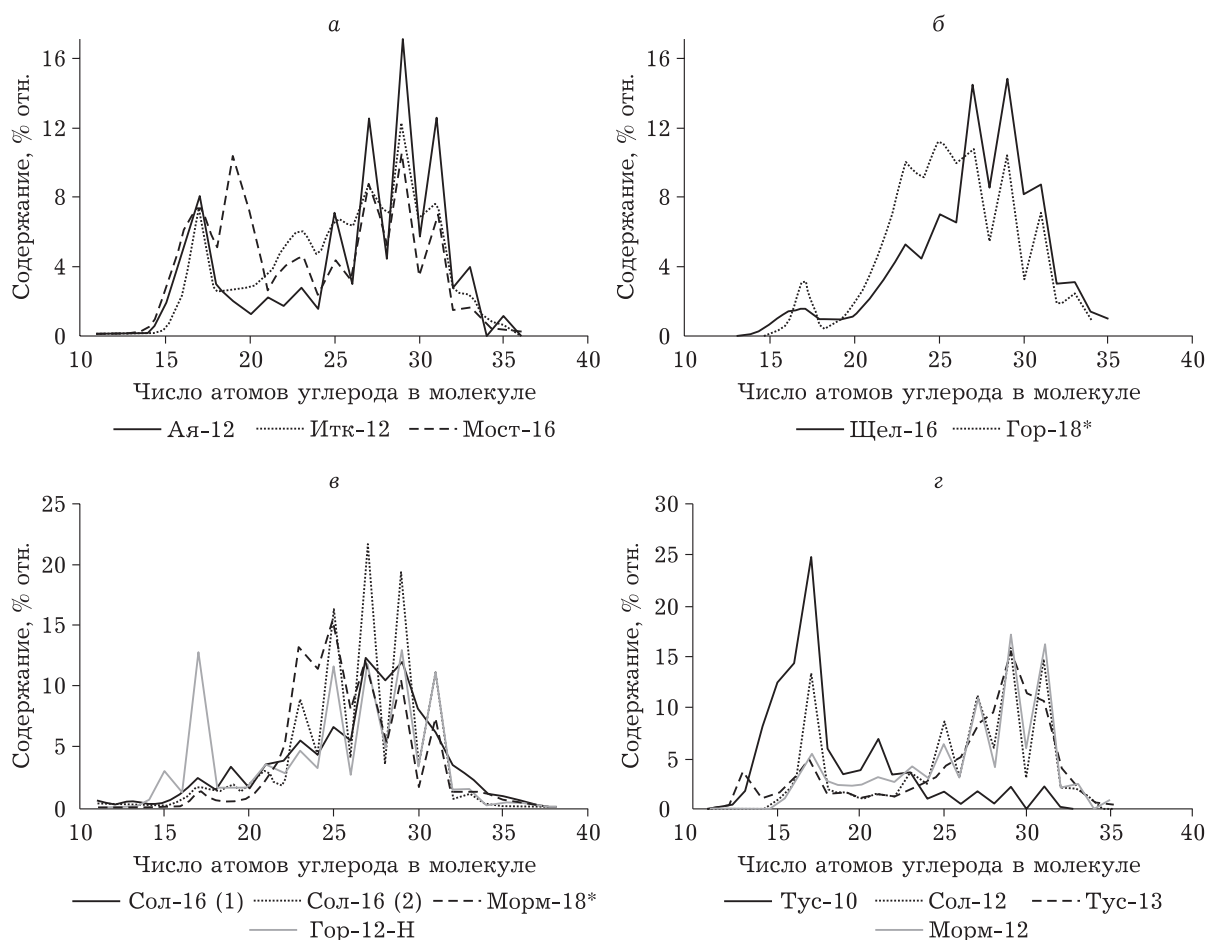


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в донных отложениях озер: а – пресные озера; б – умеренно-соленоватые и слабосоленые озера; в – слабые рассолы (от 34 до 100 г/дм³); г – крепкие рассолы (от 100 и выше г/дм³).

Среди ароматических УВ в исследованных водах были обнаружены моно-, би-, три- и тетрациклические (табл. 3). В оз. Горькое (Романовский р-н) ароматических соединений не обнаружено. Моноароматические соединения присутствуют в ДО и состоят из так называемых линейных алкилбензолов (ЛАБ), представляющих собой бензолы C_{18} – C_{19} с алкильным заме-

стителем, разветвленным по α -атому алкильной цепи. Линейные алкилбензолы идентифицированы в 9 озерах, их максимальная доля (до 70 %) в составе ароматических УВ определена в пресном оз. Ая. В остальных озерах относительное содержание ЛАБ составляет 13–55 %. Их происхождение обычно связывают с привнесом в окружающую среду синтетических поверхностно-активных моющих веществ, которые могут переноситься ветром и попадать в озеро с выпадающими атмосферными осадками [20].

Известно, что би- и триароматические соединения могут быть как природного генезиса, так и антропогенного [21, 22]. Согласно существующему мнению, ароматические УВ не синтезируются живыми организмами, а образуются из содержащихся в них органических соединений в процессе преобразования органического вещества в результате биохимических и термохимических реакций. Обнаруженные в природе ароматические структуры связаны с лигнином, пигментами и эфирными маслами [18, 23, 24]. Возможные предшественники моно-, би- и триароматичес-



Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в донных осадках и опресненной воде оз. Мормышанское.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация ароматических соединений в донных отложениях озер Хакасии и Алтая, нг/г

Ароматические соединения	Образцы												
	Ая-12	Итк-12	Мост-16	Щел-16	Гор-18	Сол-16(1)	Сол-16(2)	Морм-18	Гор-12-Н	Тус-10	Сол-12	Тус-13	Морм-12
Минерализация, г/дм ³	0.1	0.2	0.5	4.2	7.8	–	34.5	80.2	96.8	103	116	128	330
Моноароматические (ЛАБ)	13.5	1.9	1.7	0	0	3.7	0	0	5.9	45.1	2.1	7.1	1.8
Биароматические	3.7	0	3.6	2.4	0	3.4	50.8	6.0	3.0	242.6	4.0	6.8	0.3
Нафталин	0	0	0.8	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.4	0
Метилнафталины	0	0	0.5	0.4	0	0.9	0	0	0	28.8	0	1.5	0
Диметилнафталины	0.5	0	0.8	0.8	0	1.1	46.4	6.0	1.5	114.5	1.4	3.4	0
Триметилнафталины	3.2	0	1.1	1.2	0	0.5	4.4	0	1.6	99.3	2.6	1.3	0.3
Бифенил	0	0	0.4	0	0	0.4	0	0	0	0	0	0.2	0
Триароматические	1.7	3.0	4.3	4.0	0	5.7	0	0	2.8	35.2	0.2	1.4	0.4
Фенантрен	0	0.8	3.0	2.1	0	0	0	0	2.5	20.4	0	1.2	0.4
Метилфенантрены	1.4	0.8	1.1	0.9	0	2.2	0	0	0	12.9	0	0	0
Диметилфенантрены	0	1.1	0.0	1.0	0	1.9	0	0	0	0	0	0	0
Триметилфенантрены	0	0.3	0	0	0	1.3	0	0	0.0	0	0	0	0
Флуорен	0.2	0	0.2	0	0	0.4	0	0	0.3	1.9	0.2	0.2	0
Тетраароматические	0.5	0.2	0.7	0.5	0	0.8	0	0	2.8	4.4	3.8	0.6	0.8
Флуорантен	0.2	0.1	0.3	0.5	0	0.4	0	0	1.7	4.4	2.3	0.3	0.5
Пирен	0.2	0.1	0.4	0	0	0.3	0	0	1.1	0	1.5	0.3	0.3

Примечание. Прочерк означает, что нет данных.

ких соединений – каротиноиды, терпеноиды и алкалоиды [18]. Так, потенциальными предшественниками алкилнафталинов могут быть циклические сесквитерпеноиды, содержащиеся в эфирных маслах многих растений. Антропогенными источниками ароматических соединений озерных вод, в частности полиметилзамещенных структур, могут быть нефть и нефтепродукты, а также опосредованно растения, накапливающие эти соединения из водных растворов, воздуха и почвы [25]. Пирены и флуорантены содержатся в нефтях в невысоких концентрациях [18], являются продуктами горения угля и

переносятся ветром, поэтому их относят к пирогенным УВ [26].

В исследованных ДО в ряду биароматических УВ преобладают характерные для нефтей диметил- и триметилзамещенные нафталины, в максимальных долях они обнаружены в озерах Соленое и Тус. Среди триароматических УВ доминируют фенантрен и его метилзамещенные гомологи (см. табл. 3), а тетрациклические ароматические УВ представлены незамещенными флуорантеном и пиреном. Следовательно, ароматические УВ в исследованных ДО имеют преимущественно антропогенное происхождение.

ТАБЛИЦА 4

Доля типично нефтяных компонентов в составе органических соединений донных отложений, % отн.

Нефтяные компоненты	Образцы												
	Ая-12	Итк-12	Мост-16	Щел-16	Гор-18	Сол-16(1)	Сол-16(2)	Морм-18	Гор-12-Н	Тус-10	Сол-12	Тус-13	Морм-12
Стераны	0	0.5	0	0	0	0	0	0	1.9	0	0.5	0.3	1.2
Гопаны	0.2	0.2	0.2	0	0	0.1	0	0.1	1.1	0.02	0.2	0.2	0.9
Хейлантаны	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.3	0	0.3
Дриманы	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	2.3	0	0	0
Циклогексаны	0	1.6	0.7	0	0	0.1	0	0	0.3	0.1	0.3	0	0.5
<i>Сумма</i>	0.3	2.4	0.9	0	0	0.2	0	0.1	3.6	2.5	1.3	0.5	2.9

ТАБЛИЦА 5

Относительное содержание отдельных групп органических соединений в донных осадках и воде оз. Мормышанское, % отн.

Группы соединений	ДО-1	ДО-2	Вода
Стероиды	5.96	11.52	0.03
ПЦТ	1.25	8.88	0.13
Карбоновые кислоты	16.00	17.05	2.02
Метилловые эфиры	2.20	0.95	0
Изопропиловые эфиры	1.25	0.10	0
<i>n</i> -Алкан-2-оны	3.76	5.70	0
<i>n</i> -Альдегиды	1.25	6.10	0
<i>n</i> -Алканолаы	1.41	1.12	0
Токоферолы	0.10	0.74	0
Стераны	1.25	0	1.03
Гопаны	0.94	0.13	0.54
Хейлантаны	0.31	0	0
Циклогексаны	0.63	0	0.52
Ароматические УВ	1.25	0.05	0
<i>n</i> -Алканы	62.42	47.63	95.74

Распространение и состав нефтяных компонентов в донных отложениях озера

Типично нефтяными соединениями, не встречающимися в живой природе, являются циклогексаны с длинными алкильными заместителями. Эти соединения обнаружены в ДО семи из исследованных участков озера. Они отсутствуют только на юге и востоке Соленого озера, западе Мостового и в ДО Мормышанского, отобранных после периода ливневых дождей, обусловивших снижение минерализации этого озера (табл. 4).

Бициклические УВ – дриманы, концентрирующиеся в легких фракциях нефтей, в заметной концентрации присутствуют в песчано-илистых отложениях оз. Тус и в ДО Мормышанского озера, отобранных после периода ливневых дождей.

Трициклические хейлантаны и пентациклические гопаны характерны для более высококипящих нефтяных фракций. При этом гопаны практически не подвержены процессам выветривания [27]. Хейлантаны присутствуют в ДО половины из исследованных озера (см. табл. 4). Гопаны, преобладающие среди терпанов большинства изученных ДО, распространены в этих озерах более широко. Они не обнаружены только вблизи восточного крутого берега оз. Соленое и широкого пляжа оз. Щелочное, к которым нет возможности приблизиться транспортными средствами, а также в оз. Горькое (Романовский р-н), на котором ДО были отобраны после интенсивных дождей, повлиявших на повышение уровня и снижение минерализации воды

ТАБЛИЦА 6

Относительное содержание отдельных групп органических соединений в донных отложениях и воде оз. Горькое, % отн.

Группы соединений	Донные отложения	Вода
Стероиды	9.4	1
ПЦТ	4	1.5
Карбоновые кислоты	32.6	68
Метилловые эфиры	0.4	0
Изопропиловые эфиры	0.1	0
Длинноцепочечные эфиры	0	22.4
<i>n</i> -Алкан-2-оны	2.1	0.8
<i>n</i> -Альдегиды	1.3	0
Токоферолы	0.2	1.7
<i>n</i> -Алканы	50	4.6

озера. Стераны, представленные регулярными и перегруппированными формами, присутствуют в илистых отложениях высокоминерализованных Мормышанского и южной оконечности Соленого озера, а также песчано-илистых осадках озера Горькое (Новичихинский р-н) и Иткуль. В илистых осадках оз. Тус стераны включают только регулярные формы, в остальных – отношение диастеранов к регулярным меняется от 0.1 в ДО Соленого озера до 0.5 в ДО оз. Горькое. Анализ расположения точек отбора ДО, содержащих повышенное количество нефтяных компонентов, показывает, что они находятся вблизи автомобильных трасс или берегов, оборудованных кемпингами.

Влияние минерализации на распределение природных и нефтяных органических соединений в системе "вода – осадок"

Изменение содержания органических соединений в ДО при разбавлении озерной воды интенсивными дождевыми осадками и, как следствие, снижении ее минерализации от 330 г/дм³ (ДО-1) до 80 г/дм³ (ДО-2), а также состав органических компонентов в опресненной водной

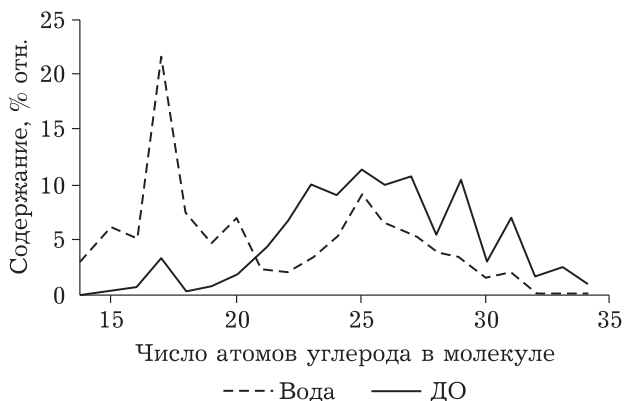


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в воде и донных отложениях оз. Горькое.

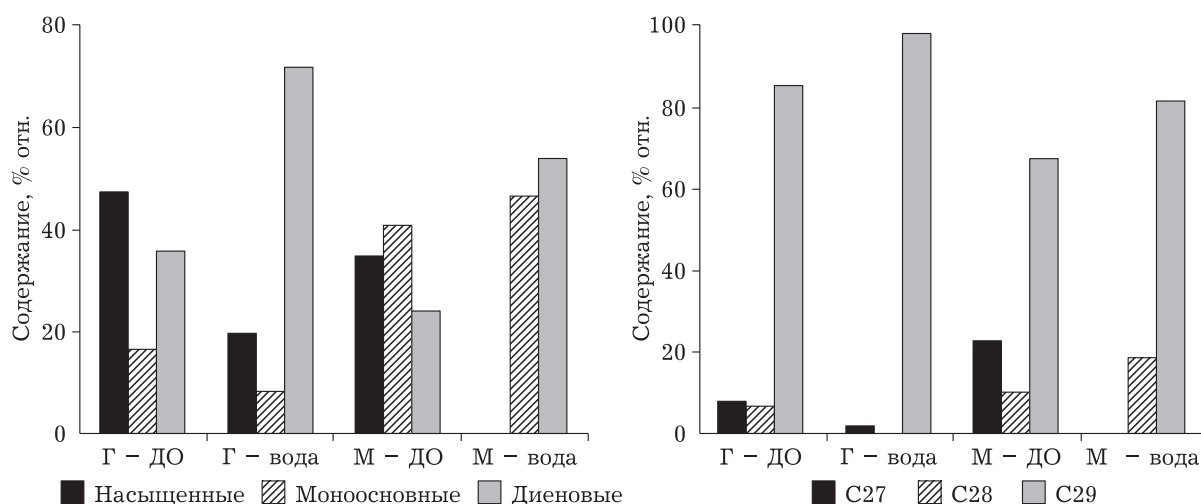


Рис. 7. Относительное содержание групп стероидов в воде и донных отложениях озер Горькое (Г) и Мормышанское (М).

фазе проанализированы на примере оз. Мормышанское (табл. 5).

Снижение минерализации в озере сопровождается изменением содержания в ДО отдельных групп органических соединений. Исчезают нефтяные стераны и циклогексаны, снижается содержание гопанов за счет потери гомогпанов. Существенно уменьшается относительное содержание *n*-алканов, меняется вид их молекулярно-массового распределения – снижается доля гомологов $C_{16}-C_{21}$ и $C_{29}-C_{33}$ (см. рис. 5). Доля *n*-алканов в составе органических компонентов водной фазы по сравнению с ДО выше, среди них резко преобладают $C_{17}-C_{19}$.

За счет снижения относительного содержания *n*-алканов в составе органических компонентов ДО-2 возрастает доля полярных кислородсодержащих ациклических (альдегидов, кетон) и циклических соединений (стероиды, ПЦТ, токоферолы).

В воде наряду с *n*-алканами присутствуют карбоновые кислоты, следовые количества стероидов и ПЦТ, а также представители нефтяных соединений – стераны и циклогексаны, не обнаруженные в ДО после опреснения бассейна. Пропавшие из состава ДО-2 гомогпаны также зафиксированы в водной фазе. Таким образом, исчезновение из ДО стеранов и циклогексанов, а также снижение содержания гопанов и *n*-алканов является, по-видимому, следствием их вымывания из осадка опресненной водой.

В воде Горького озера с минерализацией 7.8 г/дм³, как и в воде Мормышанского (80 г/дм³), отсутствуют эфиры карбоновых кислот и альдегиды, имеющиеся в ДО (табл. 6).

В слабосоленой воде Горького озера, в отличие от более минерализованной воды в оз. Мормышанское, выше доля полярных стероидов и ПЦТ,

доминируют карбоновые кислоты, присутствуют *n*-алкан-2-оны и токоферолы, понижено относительное содержание неполярных *n*-алканов, среди которых доминирует гомолог C_{17} (рис. 6).

Нефтяные компоненты отсутствуют как в ДО, так и в воде. В довольно высокой концентрации в воде оз. Горькое обнаружены длинноцепочечные эфиры, которых нет в ДО этого озера, а также в воде и ДО более минерализованного Мормышанского. Они включают гомологи $C_{26}-C_{34}$ с преобладанием C_{28} и C_{30} , причем каждый из гомологов ряда представлен несколькими изомерами.

Воды обоих озер отличаются от соответствующих ДО пониженным соотношением содержания стероидов к ПЦТ (0.2–0.7 в воде и 1.3–2.3 в ДО), большей степенью ненасыщенности стероидных структур и более высокой долей среди них соединений C_{29} (рис. 7).

Таким образом, состав органических соединений в ДО озер в значительной степени зависит от минерализации водной фазы. Снижение минерализации приводит к вымыванию из осадка в первую очередь неполярных соединений, затем и некоторого количества кислородсодержащих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что воды озер юга Сибири и Алтая характеризуются степенью минерализации от 0.1 до 300 г/дм³, присутствием преимущественно гетеротрофных бактерий *Bacillus* и *Pseudomonas*, изредка также *Micrococcus* и *Sarcina*, численность которых (2–4200 тыс. кл./мл) резко возрастает в высоко минерализованных водах.

В составе идентифицированных органических веществ ДО и воды установлено наличие компо-

нентов биогенного и антропогенного происхождения. Биогенные сескви- и дитерпены присутствуют в ДО только вблизи облесенных берегов озер. Стероиды доминируют среди циклических соединений в соленых озерах, тритерпеноиды преобладают в пресных водоемах.

Состав ациклических биогенных структур (карбоновые кислоты, их эфиры, *n*-альдегиды, *n*-алкан-2-оны) пресных и соленых озер не имеет явно выраженных особенностей, однако *n*-алканола обнаружены только в высокоминерализованных озерах. О вероятном присутствии в ДО наряду с биогенными определенного количества нефтяных компонентов свидетельствует состав *n*-алканов и ароматических УВ.

Характерные для нефтей циклические структуры (стераны, гопаны, хейлантаны, а также циклогексаны и алкилированные полициклические ароматические углеводороды) идентифицированы и зафиксированы в ДО вблизи автомобильных трасс и берегов, оборудованных кемпингами.

Снижение минерализации за счет разбавления озерной воды интенсивными дождевыми осадками приводит к исчезновению из ДО нефтяных стеранов и циклогексанов, которыми обогащается водная фаза, снижению содержания нефтяных гопанов, среди которых исчезают фиксируемые в водной фазе гомогопаны.

Полученные результаты могут быть использованы для прогноза распределения отдельных нефтяных компонентов в системе “вода – осадок” в водоемах, загрязненных нефтепродуктами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Немировская И. А., Бреховских В. Ф., Казмирук В. Д. // Вод. ресурсы. 2006. Т. 33, № 3. С. 300–310.
- Dvurechenskaya S. Y. // Contemporary Problems of Ecology. 2012. Vol. 5, No 4. P. 347–351.
- Gladyshev M. I., Anishchenko O. V., Sushchnik N. N., Kalacheva G. S., Gribovskaya I. V., Ageev A. V. // Contemporary Problems of Ecology. 2012. Vol. 5, No 4. P. 376–385.
- Журавель Е. В., Черняев А. П., Соколова Л. И., Чудовская Е. М., Прошина М. А. // Сиб. экол. журн.. 2015. № 6. С. 931–940.
- Кульков М. Г. Заров Е. А., Филиппов И. В. // Вод. ресурсы. 2017. Т. 44, № 2. С. 191–200.
- Ефремова Т. Т., Ефремов С. П., Калачева Г. С. // Вод. ресурсы. 2018. Т. 45, № 5. С. 526–536.
- Нехорошева А. В., Минаев Н. Д., Нехорошев С. В. // Химия уст. разв. 2017. № 5. С. 533–539.
- Дирин Д. А., Мардасова Е. В., Рыгалов Е. В. // География и природопользование Сибири. 2017. № 24. С. 11–33.
- Морозов С. В., Ширапова Г. С., Черняк Е. И., Ткачева Н. И., Батоев В. Б., Могнонов Д. М. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26. № 3. С. 233–239.
- Serebrennikova O. V., Strel'nikova E. B., Duchko M. A., Kadychagov P. B., Russkikh I. V. // Water Resour. 2015. Vol. 42, No. 6. PP. 798–809.
- Russkikh I. V., Strelnikova E. B., Serebrennikova O. V., Elchaninova E. A. // Contemporary problems of ecology. 2017. Vol. 10, No 2. P. 184–192. DOI: 10.1134/S1995425517020093
- Serebrennikova O. V., Strel'nikova E. B., Russkikh I. V. // Geochem. Int. 2017. Vol. 55, No. 12. P. 1090–1104.
- Serebrennikova O. V., Russkikh I. V., Strel'nikova E. B., Elchaninova E. A., Kadychagov P. B. // Water Resour. 2017. Vol. 44, No. 5. P. 774–783.
- Серебренникова О. В., Русских И. В., Ельчанинова Е. А., Дучко М. А., Кадычагов П. Б. // Вода: химия и экология. 2015. № 6. С. 10–16.
- ГОСТ 18164–72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.
- Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. 194 с.
- Regnery J., Puttmann W., Koutsodendris A., Mulch A., Pross J. // Org. Geochem. 2013. Vol. 61. P. 73–84.
- Hunt J. M. Petroleum Geochemistry and Geology. 2nd Ed., W. H. Freeman, San Francisco. 1996. 743 p.
- Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. // Org. Geochem. 2000. Vol. 31. P. 745–749.
- Zeng E. Y., Cheng D., Khan A. R., Vista C. L. // Environ. Toxicol. Chem. 1998. Vol. 17. P. 394–397.
- Diefendorf A. F., Freeman K. H., Wing S. L. // Org. Geochem. 2014. Vol. 71. P. 30–42.
- Harris K. A., Yunker M. B., Dangerfield N., Ross P. S. // Environ. Pollut. 2011. Vol. 159. P. 2665–2674.
- Петров А. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
- Тиссо Б., Велте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 500 с.
- Vacha R., Čechmankova J., Skala J. // Plant Soil Environ. 2010. Vol. 56. P. 435.
- Malawska M., Ekonomiuik A., Wilkomirski B. // Mires and Peat. 2006. Vol. 1. P. 1–14.
- Zhang H., Yin X., Zhou H., Wang J., Han L. // Aquatic Procedia. 2015. No. 3. P. 238–244.