

ВЕСЕССИЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ—
МИРОВОЙ ЦЕНТР ДАННЫХ

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ АН УССР

ПРОВ 98

ЭКСПЕДИЦИОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
В СРЕДИЗЕМНОМ МОРЕ

НИС „Ак. А. Ковалевский“, 78-й рейс,
сентябрь—ноябрь 1975 г.

ОБНИНСК 1977

УГЛЕВОДОРОДЫ
В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ

В связи с практическим отсутствием сведений об углеводородном составе морских организмов Средиземного моря были отобраны гидробионты различного систематического состава. Мы пытались определить не только сумму углеводородов в морских организмах, но и на основании разделения углеводородов на группы и индивидуальные углеводороды методом газожидкостной хроматографии определить загрязненность некоторых проб (если таковое имеется).

Сбор и частичная обработка проб (гомогенизация и получение экстрактов) проводились непосредственно на корабле.

Результаты исследования морских организмов представлены в табл. I и 2. Из табл. I видно, что выделенные углеводороды в основном состоят из метано-нафтеновой группы от 43 до 83%. Группа гетероциклических соединений составляет от 7,3 до 54%. Небольшой процент от всей навески углеводородов составляют ароматические соединения (от 4,2 до 33,7%). Однако в некоторых пробах по времени вымывания и коэффициенту преломления эти фракции можно было отнести и к ароматическим и к гетероциклическим соединениям. Такие ароматические фракции отмечены в таблице вопросительным знаком. Интересно отметить, что пробы, полученные из организмов, собранных в районах с видимым нефтяным загрязнением, показывают наличие ароматики с четко выраженным коэффициентом преломления для ароматических веществ. Это мидии (*Mytilus galloprovincialis*), морские блюдечки (*Asmaea virginia*) и мальки кефали (*Mugil sp.*). Ароматические соединения в этих организмах колеблются от 10,3% (*Asmaea virginia*) до 27,3% (*Mugil sp.*). Остальные организмы или вообще не показывают наличия ароматических углеводородов, или присутствие их находится под сомнением, что требует дальнейшего аналитического изучения проб.

Общая сумма углеводородов у рыб колеблется от 12,3 до 90мг/100г сырого веса. Было замечено, что содержание углеводородов исследованных морских организмов зависит от их липидного содержания, а также от загрязненности района, где они обитают. В частности, наибольшее количество углеводородов содержит шпрот

(*Sprattus sprattus*), барабуля (*Mullus sp.*), морской карась (*Sparidae sp.*) (от 90 до 32,5 мг%). Эти же рыбы характеризуются повышенным липидным содержанием, от 1772 до 2151 мг%. Рыбы с наименьшим липидным содержанием такие, как анчоус (*Engraulis encrasicolus sp.*), сарган (*Belone belone*), пикша (*Merlangius merlangus*) содержат меньше углеводов (от 12,3 до 26 мг%). Исключением являются мальки кефали, которые по своему липидному содержанию скорее относятся ко второй категории рыб, но обладают высоким количеством углеводов (63 мг%). Однако такое количество углеводов в данном случае можно объяснить заметным нефтяным загрязнением района отбора этих рыб. Зависимость накопления углеводов от липидного содержания устриц и от содержания углеводов в воде была отмечена Стегемонем и Тилом.

При анализе углеводородного содержания некоторых типов беспозвоночных видно (табл. I), что наибольшее количество (общая сумма) углеводов содержится в мидиях из трех различных мест обитания и морских бледячках. Как уже отмечалось выше, все они отобраны в загрязненных районах. Общая сумма углеводов у них колеблется от 57 мг% до 99 мг%. У остальных организмов эти колебания от 3,4 мг% до 18,7 мг%.

Известно, что углеводороды нефти, попадая в организм, по-разному распределяются в теле гидробионтов. В этой связи был проведен анализ некоторых органов и тканей на наличие углеводов, результаты которого представлены в табл. 2. Известно, что у морских организмов, в частности, у рыб основным местом накопления углеводов является печень и желчный пузырь. Однако у скумбрии значительное количество углеводов отмечено и в голове (табл. 2). Вероятно, это связано с тем, что голова скумбрии содержит наибольшее, по сравнению с другими органами, количество липидов, или же с тем, что одним из основных способов захвата углеводов из воды являются жаберы, где и происходит их частичная адсорбция.

Для более полной характеристики углеводородного состава гидробионтов были проведены исследования метано-нафтовой фракции методом газо-жидкостной хроматографии. В качестве примера приведены данные о мальках кефали (*Mugil sp.*) и саргана (*Belone belone*).

Идентифицированные нормальные и разветвленные алканы проб мальков кефали показывают большую ее загрязненность нефтяными

Т а б л и ц а I

Углеводородный состав некоторых организмов Средиземного моря

В и д	Общая сумма углеводородов в мг/100 г сырого веса	Групповой состав углеводородов, %				Количество организмов, взятых для анализа	Размеры (длина, см)
		метано-нафтеновые	ароматические	гетероатомные	потери		
<i>Paracentrotus lividus</i>	14,0	75,0	-	23,6	6,4	80	6-9
<i>Ophithrix fragilis</i>	11,8	76,8	-	19,7	3,5	800	11-15
<i>Carcinas maenas</i>	3,4	43,2	-	54,6	2,2	300	2-7
<i>Palaemon elegans</i>	8,7	63,0	-	31,5	5,5	1000	2,5-4
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	99,0	64,0	16,5	18,6	4,0	300	3-5
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	78,8	53,0	19,4	27,6	-	700	4,6-6
<i>Acmaea virginea</i>	66,0	83,0	10,3	6,7	-	100	2,6-5
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	57,0	56,0	23,0	15,3	5,7	200	4-6
<i>Chlamys opercularis</i>	6,9	62,8	-	33,9	3,3	200	4-6
<i>Loligo vulgaris</i>	18,7	64,0	4,2(?)	19,0	2,5	50	8-20
<i>Sprattus sprattus</i>	90,0	73,2	-	22,1	4,7	30	11,4-12
<i>Mullus sp.</i>	64,5	48,0	33,7(?)	16,9	1,4	30	13-15
<i>Sparidae G. sp.</i>	32,5	66,0	12,8(?)	21,3	0,9	30	17-21
<i>Engraulis encrasicolus</i>	26,0	60,2	-	38,2	-	30	11,5-12,5
<i>Belone belone</i>	15,2	54,0	-	39,2	6,8	9	19-20
<i>Mugil sp.</i>	63,0	69,9	29,7	7,3	2,2	600	2-3
<i>Boops boops</i>						8	13-20
<i>Merlangius merlangus</i>	12,3	64	10,8(?)	22,3	2,7	30	11-14

Примечание. (?) - фракция ароматических углеводородов, которые по времени вымывания и коэффициенту преломления можно отнести и к ароматическим, и к гетероциклическим соединениям

Т а б л и ц а 2

Углеводородный состав некоторых органов гидробионтов Средиземного моря

Органы	Общая сумма углеводородов, мг%	Групповой состав углеводородов, %				Количество организмов, взятых для анализа	Размеры (длина, см)
		метано-нафтенные	ароматические	гетероатомные	потери		
Морская звезда (<i>Asteropecten aurantiacus</i>)							
Гонады	43,0	73,3	-	20,3	5,4	4	30-40
Внутренние органы	25,4	55,5	-	42,1	2,4		
Акула							
Печень	35,4	47,5	-	44,7	7,8	4	35-50
Гонады							
Скумбрия (<i>Scomber scomber</i>)							
Внутренние органы	16,8	54,6	-	45,4	-	100	20-28
Голова	24,6	54,8	II,6(?)	33,2	-		
Туловище	19,2	46,0	-	54,0	-		
Печень	64,8	72,4	II,5(?)	II,4	0,4		
Ставрида (<i>Trachurus</i> sp.)							
Внутренние органы	31,2	69,9	II,8(?)	14,3	-	9	25-26
Туловище	23,7	53,4	II,6(?)	28,7	5,3		

Примечание: (?) - Фракции ароматических углеводородов, которые по времени вымывания и коэффициенту преломления можно отнести и к ароматическим, и к гетероциклическим соединениям

углеводородами. Одним из явных признаков нефтяного загрязнения является наличие на хроматограмме неразложимого фона, над которым возвышаются пики почти одинаковой величины в диапазоне C_{12-20} . Наличие гомологического ряда изопреноидов от C_{14} до C_{20} также характерно для загрязненных проб. Коэффициент CR_1 (отношение n -парафинов с нечетным числом атомов углерода к n -парафинам с четным числом атомов) составляет 0,8, в то время как для незагрязненных проб этот коэффициент больше двух. И наконец, такие характеристики нефтяного загрязнения, как соотношение C_{17} к пристану и пристану к изопреноиду C_{18} являются типичными для нефтяного загрязнения и составляют 1,6 : 2,2 : 1 соответственно. Это подтверждается и наличием четко выраженной ароматической фракции, о чем говорилось выше.

Хроматограмма алканов пробы саргана является характерной для биогенных углеводородов. Преобладание двух углеводородов - n - C_{15} и n - C_{19} над остальными, низкие величины соотношения C_{17} к пристану (0,4), преобладание n - C_{15} над n - C_{16} - все это характеризует пробу саргана как незагрязненную. В пробе присутствует значительное количество пристана - 18,3 мкг%, наличие которого в рыбах отмечалось многими авторами.

Таким образом, получены первые данные по углеводородному составу некоторых организмов Средиземного моря. Показана возможность обнаружения нефтяных углеводородов путем использования современных аналитических методов.