

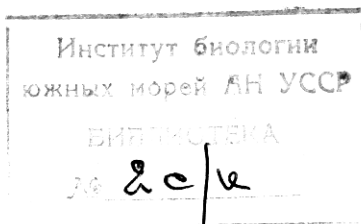
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ
им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

Экология моря

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ СБОРНИК

Основан в 1980 г.

Выпуск 5



КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1981

УДК 551.464.38 (267)

Т. Л. ЩЕКАТУРИНА

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГИДРОБИОНТОВ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА

В связи с ростом загрязнения Мирового океана нефтью и нефтепродуктами все большее значение приобретают вопросы биологического мониторинга, т. е. системы наблюдений и контроля за загрязнением с использованием морских организмов. Работы, начатые в отделе морской санитарной гидробиологии Института биологии южных морей АН УССР, показали, что для этой цели могут быть применены нефтеокисляющие микроорганизмы, численность и видовое разнообразие которых находятся в прямой зависимости от интенсивности нефтяного загрязнения [3]. На основании этого была разработана и представлена в качестве официального международного проекта Советского Союза программа по изучению нефтеокисляющих микроорганизмов в Средиземном море как биологических показателей нефтяного загрязнения [4]. Наряду с микроорганизмами большой интерес в этом плане представляют и другие группы гидробионтов [6]. Удобным объектом являются организмы-фильтраторы. Исследование их углеводородного состава может дать более точное представление о загрязненности среды, нежели определение углеводов непосредственно в воде [9]. Изучение рыб представляет интерес в связи с их подвижным образом жизни.

Зная пути и время их миграции, можно, очевидно, по качественной и количественной характеристикам углеводородного состава судить о нефтяном загрязнении тех или иных акваторий.

Полученные нами данные [5] по изучению углеводородного состава гидробионтов Средиземного моря показали наличие в них углеводов как биогенного, так и нефтяного происхождения в количестве от 3,4 до 99 мг%.

Материал и методы. Изучение состава и количества углеводов в гидробионтах Индийского океана ранее не проводилось. В этой связи в период 4-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» осуществлен сбор различных видов животных. У некоторых представителей рыб на анализ брали отдельные органы. Организмы измельчали и фиксировали смесью четыреххлористого углерода с метанолом (2 : 1) ¹.

Дальнейшая обработка проб на берегу проводилась по следующей методике: экстракцию углеводов проводили двойной системой растворителей — четыреххлористый углерод — метанол (2 : 1) — с последующим отделением липидов методом колоночной хроматографии. Колонку заполняли силикагелем и окисью алюминия (3 : 1). Соотношение экстракта к адсорбенту составляло 1 : 50. Оба адсорбента дезактивировались 5%-ным количеством воды во избежание артефактов. Углеводороды элюировали гексаном. Нормальные и разветвленные алканы определяли на газовом хроматографе «Хром-3» с пламенно-иони-

¹ Сбор проб осуществлен Л. В. Кондратьевой.

Углеводородный состав некоторых организмов Индийского океана

Организм	Сумма углеводородов, мг. %	Групповой состав углеводородов, %				Количество липидов, мг. %
		метано-нафтен-овые	ароматичес-кие	гетеро-атом-ные	потери	
<i>Tridacna squamosa</i> (2 a)	9,5	78,8	8,9	1,3	11	1200
<i>Tridacna squamosa</i> (11 a)	9,9	70,7	14,6	9,5	5,2	1500
<i>Lambis lambis</i>	9,2	58,8	33,03	2,63	5,54	500
<i>Sthenoteuthis oualaniensis</i>	11,1	83,2	10,3	1,8	4,7	1000
Крабы плавуны (сем. <i>Portunidae</i>)	13,1	51,9	28,7	11,1	13,3	1900
Планктон (преобладает <i>Ostracoda</i> <i>Cypridina serrata</i>)	20	55,7	13,9	20,2	10,2	1300
<i>Hemiraphus far</i> Forskal	23,5	83,7	14,7	1,6	0	2200
<i>Tylosurus crocodilus</i>	21,2	73,4	16,9	2,1	7,6	2000
<i>Gempylus serpens</i>	14,1	51,1	15,7	20,8	12,4	2200
<i>Lethrinus</i> sp.	13,1	76,5	13,9	4,6	3,1	1600
<i>Sphyræna barracuda</i>	14,5	60,3	12,5	4,6	18,4	1500
<i>Trachurus</i> sp.	16,7	75,6	13,7	3,5	7,2	2200
<i>Trachurus</i> sp.	23,6	57,5	16,8	9,7	15,8	1900
<i>Trachurus</i> sp.	18,7	79,8	12,3	6,02	1,7	2800
<i>Synodus</i> sp.	12,5	70,6	7,8	4,4	17,2	1600
<i>Mullus</i> sp.	16,6	83,9	8,1	5,4	2,6	2500
<i>Alutera monoceros</i>	29,8	57,3	5,4	13,9	23,4	3900
<i>Argyrops</i> sp.	16,2	64,4	12,5	7,3	15,8	2700
<i>Carhaihinus obscurus</i> (печень)	248	74,1	8,3	6,7	10,2	41700

зационным детектором. Хроматографирование проводилось на капиллярной колонке длиной 30 м с 5%-ным Апиэзоном L. Температура камеры испарения 300°C. Программирование велось со скоростью 2°C/мин до 240°C. Давление в колонке газа-носителя гелия 1 атм. Чувствительность 1:1. Фракции метано-нафтенных углеводородов, ароматических и гетероатомных соединений предварительно выделялись из углеводородной смеси на микрохроматографической колонке по методу Жесткова [1].

Результаты исследования. Состав углеводородов в организмах Индийского океана представлен в таблице. Количество углеводородов у представителей класса рыб¹ колеблется от 12,5 до 29,8 мг на 100 г сырой массы. Наибольшее их количество отмечается у рыб, собранных в районе с видимым загрязнением (*Hemiramphus far* (Forsskal), *Tylosurus crocodilus* — порт Момбаса), и у тех животных, которые содержат значительное количество липидов (*Alutera monoceros*, *Trachurus* sp.). Отмечено, что между содержанием последних и количеством углеводородов существует прямая зависимость [11]. Естественно, что при анализе наиболее богатого липидами органа акулы — печени было обнаружено углеводородов на порядок выше.

У бентосных организмов количество углеводородов колеблется меньше (9,2—13,1 мг%). Из них значительным углеводородным содержанием отличаются крабы-плавуны. Они же содержат и относительно больше липидов, чем другие бентосные животные.

Дальнейшее разделение углеводородов на группы методом микроколонной хроматографии показало, что от 51 до 84% составляют метано-нафтенные углеводороды, от 5,1 до 33,03% — ароматические и от 5,4 до 11,1% — гетероатомные соединения.

Анализ метанонафтенных углеводородов методом газожидкостной хроматографии показал наличие нормальных и разветвленных алканов в большом диапазоне молекулярных масс и структур (рис. 1—7).

¹ Определение организмов проводили в отделе ихтиологии и бентоса.

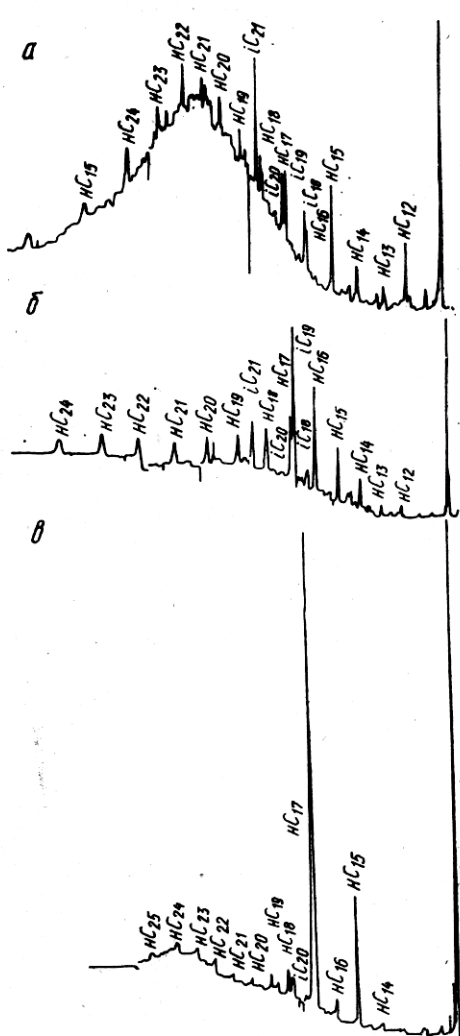
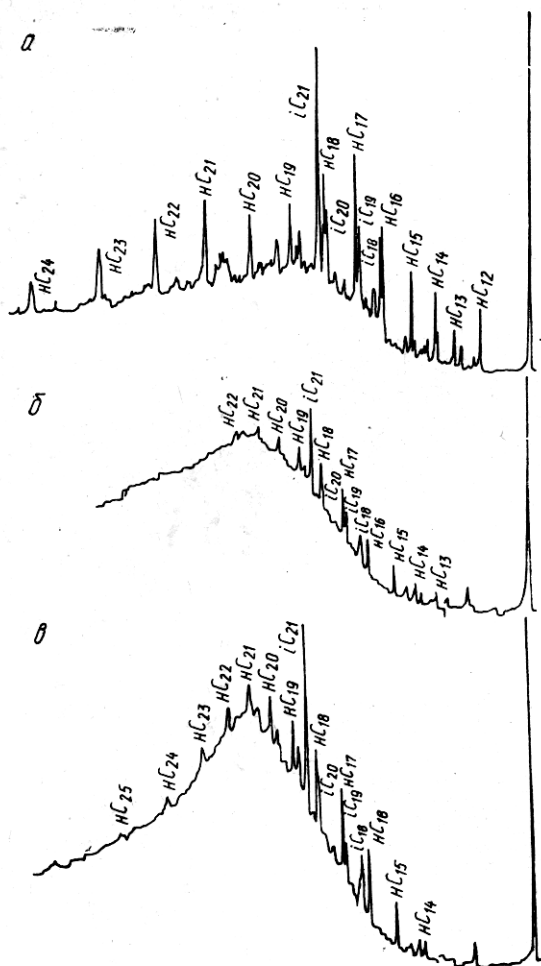


Рис. 1. Хроматограммы углеводородов:

а — *Tridacna squamosa*, б — *Tridacna squamosa*, в — *Lambis lambis*.

Рис. 2. Хроматограммы углеводородов:

а — *Stenoteuthis oualaniensis*, б — крабы (сем. Portunidae), в — планктон (преобладает Ostracoda).

Количество нормальных алканов у исследованных гидробионтов колеблется от 0,2 до 9,6 мг на 100 г сырой массы, разветвленных алканов — от 0,01 до 1,7 мг на 100 г сырой массы. Почти у всех гидробионтов обнаружены углеводороды от C₁₂ до C₂₄, а у ставриды, выловленной в районе с видимым нефтяным загрязнением (Малакский пролив), отмечен более низкокипящий углеводород C₁₁ (рис. 6, б), что может свидетельствовать о загрязнении проб углеводородами нефтяного происхождения [10]. При этом доминирующими из нормальных алканов являются C₁₅, C₁₇, C₂₃. Преобладание последних типично для углеводородов биогенного происхождения, в то время как максимум при C₁₆ у *Aluterus monopus* (рис. 5, в) может свидетельствовать о загрязнении пробы углеводородами нефти [8].

Интересным является тот факт, что у большинства представителей класса рыб доминирует углеводород C₁₅, в то время как у моллюсков — C₁₇. Возможно, что это обусловлено различием в образе жизни, в частности питанием. Так, углеводородные спектры исследованных моллюсков — *Tridacna squamosa* (собранных из двух различных рай-

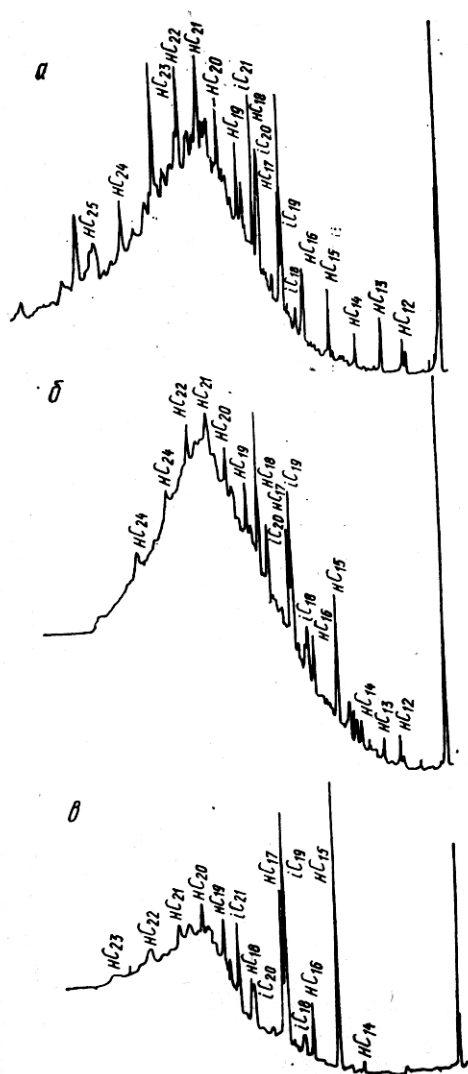


Рис. 3. Хроматограммы углеводородов:

а — *Hemiramphus far* (Forsskal), б — *Tylosurus crocodilus*, в — *Gempylus serpens*.

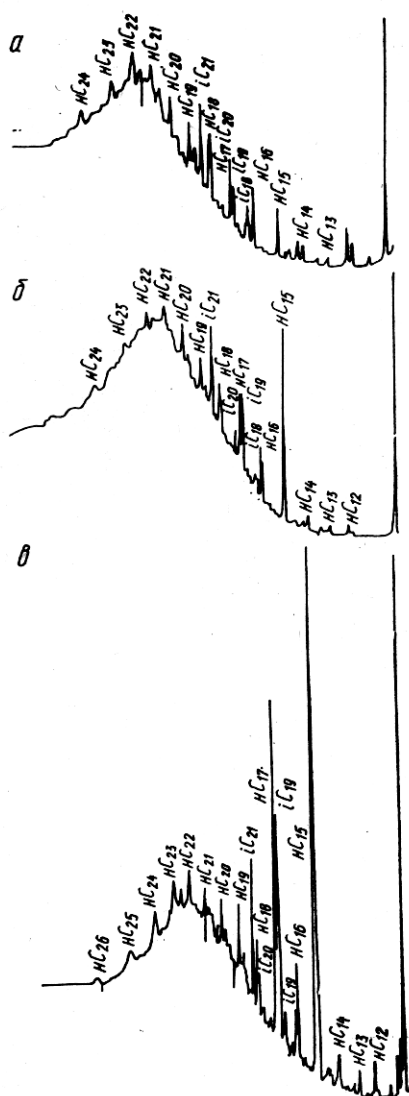


Рис. 4. Хроматограммы углеводородов:

а — *Lethrinus* sp., б — *Sphyraena barracuda*, в — *Synodus* sp.

офов Индийского океана — рифы Момбаса и о. Каргадос-Карахос) и *Lambis lambis* (о. Каргадос-Карахос, рис. 1, а—в) сходны. В частности, на хроматограммах отмечается доминирование углеводорода iC_{21}^1

и такие отношения, как $\frac{C_{18}}{iC_{20}} \cdot \frac{C_{16}}{iC_{18}} \cdot \frac{C_{17}}{iC_{19}} \cdot \frac{C_{16}}{C_{15}}$, выше 1. У рыб более

разнообразны спектры алканов. Однако возможно, что содержание в значительных количествах $n-C_{15}$ и iC_{21} у змеиной макрели (рис. 3, в) может быть вызвано наличием в их пище кальмаров, в углеводородном спектре которых отмечается преобладание этих углеводородов (рис. 2, а).

¹ Углеводород, следуемый за $n-C_{18}$, по времени удерживания идентифицируется как iC_{21} , однако это требует подтверждения.

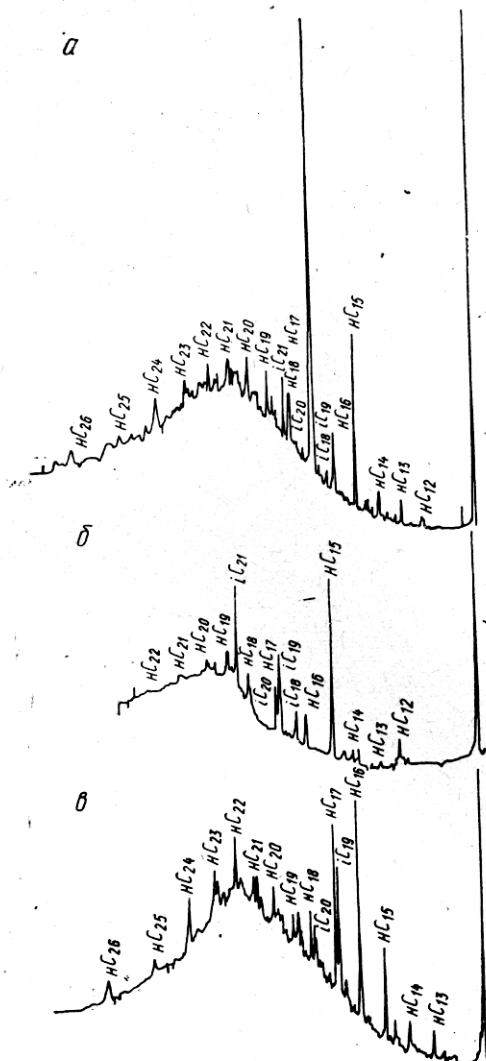


Рис. 5. Хроматограммы углеводородов:

а — *Trachurus* sp., б — *Mullus* sp., в — *Alutera monoceros*.

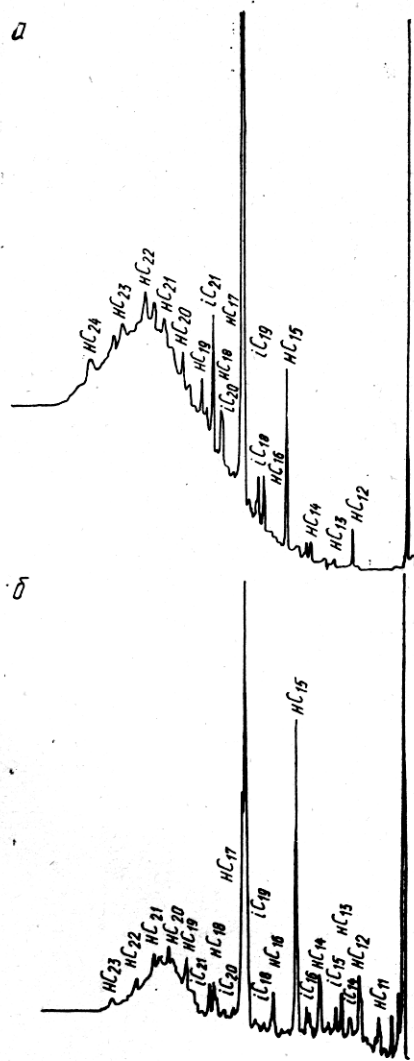


Рис. 6. Хроматограммы углеводородов:

а — *Trachurus* sp., б — *Trachurus* sp.

Из разветвленных алканов почти во всех случаях доминирующим является пристан. В некоторых организмах его количество превышает величину индивидуальных n -алканов, что может быть связано с какой-то специфической функцией этого углеводорода. Особенно его много в рыбах, в частности в ставриде, выловленной из трех различных районов Индийского океана (рис. 5, а, 6, а, б), его количество составляет 0,6—0,7 мг на 100 г сырой массы. В остальных рыбах его величина 0,1—0,4 мг на 100 г сырой массы. Возможно, что такое высокое содержание пристана в ставриде характерно для этого вида. Предполагают, что зоопланктон — основной источник пристана в других животных [7], так как преобразует поглощенный фитол в пристан. Большие количества пристана обнаружены Блумером [7] в печени глубоководной акулы. У исследованной нами акулы (*Carcharhinus obscurus*, рис. 7, б) печень содержит количество пристана меньше, чем в ставриде (3,1 мг%).

Присутствие в гидробионтах других изопреноидов (iC_{14} — iC_{20}) не

характерно для биогенных углеводов, что также может свидетельствовать о загрязнении проб нефтяными углеводородами [9].

Исследования, проведенные нами в работе [4], по качественному и количественному составу углеводов в гидробионтах Средиземного моря также показали преобладание в них нормальных алканов C_{15} , C_{17} , C_{19} , а из разветвленных — C_{19} . Однако количество парафинов у средиземноморских животных на порядок ниже, чем у гидробионтов Индийского океана, что, возможно, обусловлено большей загрязненностью данной акватории. Последнее обстоятельство подтверждается и материалами микробиологических исследований [2], что еще раз указывает на возможность использования морских организмов для биологического мониторинга.

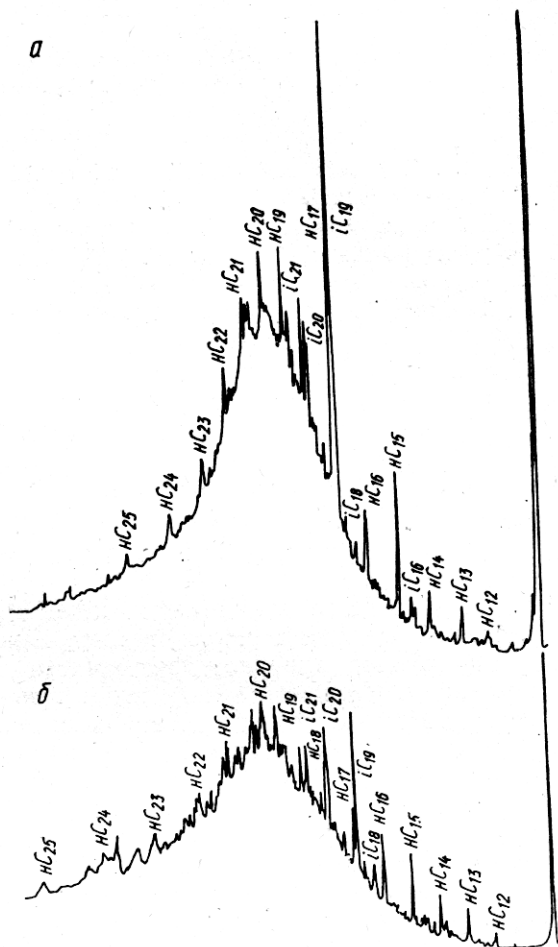


Рис. 7. Хроматограммы углеводов:

а — *Argynops* sp., б — *Carhaihinus obscurus* (печень).

1. Жестков Д. К., Гольперн Г. Д. Микрохроматографический анализ углеводородных смесей. — В кн.: Методы анализа органических соединений смесей и их производных. М., Наука, 1969, с. т. 2, с. 28.
2. Лебедь А. А. Углеводородокисляющие микроорганизмы в некоторых районах Индийского океана, Красного и Аравийского морей. — См. настоящий сб.
3. Миронов О. Г. К вопросу о роли нефтеокисляющих микроорганизмов в самоочищении и индикации нефтяного загрязнения в море. — Океанология, 1970, 10, № 5, с. 10.
4. Миронов О. Г. Наукові основи радянського міжнародного проекту біологічного моніторингу нафтового забруднення Середземноморського басейну. — Вісн. АН УРСР, 1978, № 8, с. 84—88.
5. Миронов О. Г., Щекатурина Т. Л. Углеводороды в морских организмах. — В кн.: Экспедиционные исследования в Средиземном море. Обнинск: ВНИИГМИ—МЦД, 1977, с. 20—24.
6. Щекатурина Т. Л. К вопросу об использовании некоторых бентосных организмов в системе гидробиологической очистки нефтесодержащих вод. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Пробл. охраны вод. среды» (18 окт. 1977 г.). Калининград: АтлантНИРО, 1977, с. 28—31.
7. Blumer M. Hydrocarbons in digestive tract and liver of a basking shark. — Science, 1967, 156, N 3773, p. 390—391.
8. Clark R. C., Finley J. S. Paraffin hydrocarbon pattern in petroleum polluted mussels. — Mar. Biol. Bull., 1973, 4, N 11, p. 172.
9. Farrington I. W., Meyers P. A. Hydrocarbons in marine environment: Review of recent literature concerning the organic chemistry of environment. — London: Chem. Soc. U. K., 1973. — 225 p.
10. Farrington I. W., Quinn I. Q. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay survey of hydrocarbon in sediments and clams (*Mercenaria mercenaria*) — Estuarine and coastal. — Mar. Sci., 1973, 1, p. 71—79.
11. Stegeman J. J., Teal J. M. Accumulation, release and retention of petroleum hydrocarbons by the oyster *Crassostrea virginica*. — Mar. Biol., 1973, 22, p. 37—44.

Институт биологии южных морей
им. А. О. Ковалевского АН УССР

Поступила в редколлегия 27.11.79

**HYDROCARBON COMPOSITION
OF THE INDIAN OCEAN HYDROBIONTS****Summary**

The first data on qualitative and quantitative composition of hydrocarbons are obtained in the Indian Ocean hydrobionts. A group of hydrocarbons of paraffine series studied at the great ranges showed that the content of the latter for 100 g of wet weight is 0.2-11.8 mg. C_{15} , C_{17} and C_{23} are prevailing among normal alkanes, and C_{16} prevails in some samples too. Of isoprenoids pristan prevails in most cases. Certain characteristic features point to the accumulation of oil hydrocarbons by hydrobionts.

УДК 576.8.01

А. А. ЛЕБЕДЬ

**УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ
В НЕКОТОРЫХ РАЙОНАХ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА,
КРАСНОГО И АРАВИЙСКОГО МОРЕЙ**

В последнее время нефть и нефтепродукты все в больших количествах попадают в морскую воду, нанося непоправимый ущерб флоре и фауне. Под влиянием физико-химических факторов происходит испарение и химическое окисление нефти, однако полного разложения ее при этом не наблюдается. Окончательному разрушению нефть подвергается под воздействием гидробионтов и, в первую очередь, микроорганизмов.

Ранее было показано [5], что численность этой группы бактерий крайне изменчива и находится в тесной связи со степенью нефтяного загрязнения морской воды.

Настоящая работа является продолжением исследований по распространению и численности углеводородокисляющих микроорганизмов в некоторых районах Мирового океана [7, 4, 3, 6, 8].

Пробы воды были получены Л. В. Кондратьевой в период экспедиционных работ на НИС «Профессор Водяницкий» в мае—сентябре 1978 г. в районах Красного моря, Аравийского моря, Аденского залива, а также в экваториально-тропической части Индийского океана (рис. 1). Методика отбора проб и их последующая обработка описаны ранее [5, 3].

С целью оценки способности морской углеводородокисляющей микрофлоры использовать углеводороды нефти в качестве единственного источника энергии были поставлены опыты с изолированными пробами морской воды. Для этого в колбы на 250 мл вносили 200 мл стерильно отобранной воды и добавляли 0,1 мл стерильной нефти. В контрольные склянки дополнительно вносили по 2 мл формалина для нейтрализации деятельности микроорганизмов. Опыт и контроль ставили в двух повторностях. Склянки инкубировали в течение 5 сут при температуре 27—28°C.

Оставшуюся нефть в опытных и контрольных колбах экстрагировали в делительных воронках CCl_4 в количестве 15—20 мл. Далее в лабораторных условиях на берегу полученный экстракт нефти в CCl_4 доводили до постоянной массы и проводили разделение ее методом колоночной хроматографии на фракции: масляную, бензольные смолы, спирто-бензольные смолы, асфальтены и асфальтеновые кислоты. Дальнейшее изучение масляной фракции проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе «Хром-31» с применением капиллярных колонок.