

551.464
ИЗ 37

РОССИЙСКИЙ КОМИТЕТ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И
МОНИТОРИНГУ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ЩЕКАТУРИНА Татьяна Леонидовна

**УГЛЕВОДОРОДЫ
АВТОХТОННОГО И
АЛЛОХТОННОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ
В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ**

11.00.07—гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Ростов-на-Дону
1992

*Ситникову
Максимовичу
автору*
7.12.95

Работа выполнена в Институте биологии южных морей им. А. О. Ковалевского Академии наук Украины.

Официальные оппоненты: — доктор химических наук
Страдомская А. Г.;
— доктор химических наук
профессор **Вершинин В. И.;**
— доктор биологических наук
Хесина А. Я.

Ведущая организация — Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства Комрыбхоза при Минсельхозе России

Защита состоится „ *десять* 1992 г. в _____ часов
о совета Д.024.01.01 при
адресу: 344090, г. Рос-
8.

комиться в библиотеке

_____ 1992 г.

совета

Бражникова Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Изучение нефтяного загрязнения морской среды и разработка мер по его предотвращению является одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством. Количество углеводородов аллохтонного происхождения неуклонно увеличивается в морской среде за счет роста нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей промышленности, транспортировки, хранения нефти, одномоментных, постоянных разливов и т.д. В настоящее время в результате деятельности человека в Мировой океан поступает от 3,3 до 8,8 млн.т. нефти в год, что примерно в 5 — 15 раз превышает ее поступление при естественном просачивании. В отдельных районах Мирового океана поступление нефти из антропогенных источников превышает способность среды к самоочищению (Симонов, 1986). В сложной проблеме изучения и оценки нефтяного загрязнения Мирового океана задача выделения и индикации биогенной составляющей и ее преобразования является в настоящее время весьма актуальной и недостаточно изученной. Между тем, по данным Вассоевича (1958), только за счет фитопланктона синтезируется $1,2 \cdot 10^7$ т в год углеводородов (Миронов, 1985). Расчеты Корнера (1978) показали, что общее годовое производство углеводородов за счет фитопланктона составляет $3,9 \cdot 10^6$ т, что сходно с количеством $4,4 \cdot 10^6$ т, вносимых сырой нефтью.

Таким образом, на естественное продуцирование углеводородов морской биотой, которое продолжалось миллионы лет, накладывается процесс загрязнения углеводородами, насчитывающий всего несколько десятилетий. Отличие углеводородов автохтонного и аллохтонного происхождения представляет определенные трудности и требует разработки и совершенствования методических подходов.

В решении проблемы борьбы с нефтяным загрязнением важная роль принадлежит познанию и целенаправленному использованию природных механизмов самоочищения, в частности, изучению гидробионтов, принимающих участие в процессах трансформации (разрушение, разложение) нефтяных углеводородов, и перспектив использования их в системах гидробиологической очистки нефтесодержащих вод. Вопрос изучения взаимодействия углеводородов нефти с биотой включает два направления: первое — действие нефти на гидробионты, довольно хорошо изученное и представленное работами Патина С.А.,

БИБЛИОТЕКА

54 а/р.

Миронова О.Г., Мазманиди М.Д. и др.; второе — воздействие гидробионтов на нефть (их способность адсорбировать, накапливать, окислять, выводить, передавать по пищевой цепи и т.д.), которое практически не освещено в отечественной литературе. Имеющиеся зарубежные исследования часто противоречивы, отрывочны и трудно сопоставимы из-за различия применяемых методов анализа. В то же время исследования именно в этом направлении имеют важное как теоретическое, так и практическое значение.

Цель и задачи. Целью исследования являлось изучение химического состава и фонового уровня содержания малоизученных компонентов — углеводов автохтонного и аллохтонного происхождения в морских организмах различных районов Мирового океана, выявление критериев их отличия, исследование химических процессов преобразования углеводов в гидробионтах, разработка и совершенствование на этой основе гидробиологических систем борьбы с нефтяным загрязнением морей (биомониторинг, очистка загрязненных морских вод, санация прибрежных акваторий).

Основными задачами исследования были:

1. Разработка и модификация методов количественной оценки и идентификации группового и компонентного состава углеводов в гидробионтах и создание схем их систематического анализа.

2. Исследование состава мало изученных нефтяных компонентов в гидробионтах (алифатических, изопреноидных углеводов, моно-, би- и полиядерных аренов) с целью индикации загрязненности гидробионтов.

3. Проведение в натурных условиях масштабных исследований углеводов в гидробионтах различных акваторий Мирового океана с целью изучения их фоновых уровней и выбора наиболее приоритетных организмов для мониторинга нефтяного загрязнения.

4. Изучение химических процессов функционирования гидробионтов и оценка на этом основании факторов формирования химического состава природных вод.

5. Исследование биохимического состава гидробионтов и продуктов их выведения при различном воздействии нефтяного загрязнения.

6. Использование разработанных подходов по утилизации углеводов гидробионтами в системах гидробиоло-

гической очистки нефтесодержащих вод и санации прибрежных акваторий.

Теоретическая значимость и научная новизна. Впервые на единой методической основе разработаны и предложены схемы систематического анализа углеводородов нефти в гидробионтах, включающие использование современных способов выделения и идентификации (тонкослойная, газовая хроматографии, жидкостная хроматография под высоким давлением, хромато-масс-спектрометрия).

Впервые проведены крупномасштабные многолетние исследования по изучению фоновому уровню углеводородов гидробионтов различных районов Мирового океана, выявлены и обобщены критерии отличия углеводородов автохтонного и аллохтонного происхождения.

Установлены общие закономерности механизма трансформации углеводородов мидиями. Дана количественная характеристика процессов накопления и преобразования нефтяных компонентов мидиями, на этом основании разработаны теоретические предпосылки систем гидробиологической очистки.

Исследован углеводородный и биохимический состав продуктов выведения мидий, показана возможность передачи углеводородов нефти с пищей (от мидий к крабам). Изучены эффекты нефтяного загрязнения на белковый, липидный и углеводный обмены на примере черноморских мидий из районов условно чистых и с повышенным антропогенным воздействием. Установлены корреляционные связи между уровнем углеводородов в гидробионтах и их размерно-возрастным составом, глубиной их местообитания, загрязненностью окружающей среды.

В выполненной работе получили развитие вопросы биохимии углеводородов в морской среде как составной части общего природного процесса трансформации вещества и передачи энергии. Выявление изменения количества состава углеводородов и других биохимических параметров в гидробионтах, загрязненных нефтяными углеводородами акваторий, могут рассматриваться в качестве теоретической предпосылки при подобных исследованиях в условиях постоянного роста загрязнения.

Практическая ценность работы обуславливается ее природоохранной направленностью. Разработаны основы биотехнологических систем целенаправленного использования морских организмов и их сообществ для борьбы с загрязнением моря

(очистка загрязненных морских вод, санация прибрежных акваторий).

Получены данные для корректной оценки уровней нефтяного загрязнения по групповому и индивидуальному составу углеводов. Они могут служить отправной точкой для последующих исследований с целью наблюдения за динамикой нефтяного загрязнения.

Разработаны различные системы гидробиологической очистки загрязненных вод. Система заключается в использовании мидий (моллюсков-фильтратов) для очистки нефтесодержащих вод за счет связывания углеводов нефти в фекалиях и псевдофекалиях и частичного их метаболизма, создания ими благоприятных условий для трансформации другими группами гидробионтов (полихеты, венусы и др.). Предложения по размещению систем согласованы с Гидрографической службой Черноморского Флота и включены в территориальную комплексную схему охраны природы курортов всесоюзного значения Крымской области.

Результаты диссертации могут быть использованы для оценки пищевой ценности моллюсков и других гидробионтов при их разведении.

Апробация работы. Материалы исследований неоднократно обсуждались в период с 1975 по 1988 годы на научно-координационных совещаниях и научных семинарах по программе ГКНТ СССР «Мировой океан», проектам «ГИЗМ» и «СРЕДА», докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме «Взаимодействие между водой и живым веществом» (Одесса, 1975), республиканской конференции «Охрана природы и рациональное использование ресурсов юга Украины» (Симферополь, 1977), Всесоюзном совещании «Проблемы охраны морской среды» (Калининград, 1977), научно-практической конференции, посвященной 200-летию города-героя Севастополя, «Состояние, перспективы улучшения и использования морской среды как экологической системы прибрежной части Крыма» (Севастополь, 1983), Первом международном симпозиуме «Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана» (МО-НОК) (Таллинн, 1983), конференции «Рациональное использование ресурсов моря — важный вклад в реализацию Продовольственной программы» (Севастополь, 1984), Всесоюзном научном семинаре «Методология прогнозирования загрязнения океанов и морей» (Севастополь, 1986), III съезде советских

океанологов (Ленинград, 1986), Первом Всесоюзном симпозиуме «Методы ихтиотоксикологических исследований» (Ленинград, 1987), III Всесоюзном совещании по водной токсикологии (Одесса, 1988), IV Всесоюзной конференции по водной токсикологии (Рига, 1983), IX научно-координационном совещании специалистов заинтересованных стран — членов СЭВ по теме 5 «Осуществление системы фоновых наблюдений за состоянием загрязнения Балтийского и Черного морей и дальнейшего усовершенствования ее основ» (Рига, 1988).

Публикации. Основные материалы и положения диссертации изложены в двух монографиях (гл. 1, с. 52 и гл. 4, с. 49) и 60 работах, пять из которых находятся в печати.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения и выводов, которые приводятся в конце каждой главы. Объем 399 страниц машинописного текста, включая 43 таблицы и 53 рисунка. Список литературы состоит из 371 наименования, в том числе 214 зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. УГЛЕВОДОРОДЫ В МОРСКОЙ СРЕДЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В литературе накоплен достаточно обширный материал относительно разнообразия нефтяных углеводородов, их поступления и поведения в морской среде, воздействия на морские организмы. Однако, вопросы трансформации, накопления, фоновых уровней углеводородов в гидробионтах довольно слабо освещены и ограничены работами зарубежных авторов. Исследован, в основном, состав алифатических углеводородов и отдельных полициклических (бензпирена). В то же время другие классы нефтяных углеводородов — ароматические углеводороды, изопреноиды, нафтены и т.д., в гидробионтах практически не исследованы. Имеющиеся данные зачастую трудно сопоставимы из-за применения различных методов и подходов к анализу нефтяных компонентов.

Исходя из обзора литературы по содержанию и динамике углеводородов в морских организмах видно, что изучению этой проблемы посвящено недостаточное количество исследований,

которые необходимо продолжить в условиях постоянного роста загрязнения.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись гидробионты различных систематических групп: иглокожие, ракообразные, моллюски, рыбы, собранные в морях северного и южного бассейнов, включая Средиземное, Эгейское, Черное и Баренцево моря, а также в Индийском и Атлантическом океанах. Проанализировано около двух тысяч проб, 77 видов гидробионтов. Натурные исследования включали экспедиционные рейсы на научных судах, две годовые съемки по определению углеводородного состава моллюсков-фильтраторов — мидий, собранных в бухтах с различной степенью нефтяного загрязнения, съемку по изучению сезонной динамики биохимического состава мидий (белков, углеводов, липидов и их фракций), съемку по определению биохимического состава продуктов выведения мидий. Проведен цикл модельных экспериментов с целью изучения процессов накопления, трансформации и передачи углеводородов с пищей с использованием в качестве объектов исследования и мидий, и крабов, собранных в бухтах Черного моря. Было поставлено 18 серий экспериментов в двух-шести повторностях. В результате проанализировано более 4 тысяч экземпляров мидий и несколько сотен крабов.

Для определения участия мидий в процессе метаболизма нефтяных углеводородов отбирали продукты их выведения. Полученные натурные и экспериментальные данные подвергались статистической обработке (Парчевская, 1969).

Для решения поставленных задач были взяты за основу ряд традиционных приемов анализа нефтей и нефтепродуктов (Жестков, Гальперн, 1969) и высокоинформативные современные методы исследования компонентов нефти — газожидкостная (ГЖХ), тонкослойная хроматография (ТСХ), жидкостная хроматография под высоким давлением (ВЭЖХ), масс-спектрометрия (МС), которые были адаптированы применительно к гидробионтам и предложены в виде схем систематического анализа для оценки уровня их загрязнения и различия в компонентном составе.

Определение группового состава углеводородов, с последующим анализом индивидуального состава углеводородов нормального и изопреноидного строения проводили по схеме (рис. 1).

**Определение группового состава углеводов
и индивидуального состава n-алканов и изопреноидов
в гидробионтах**

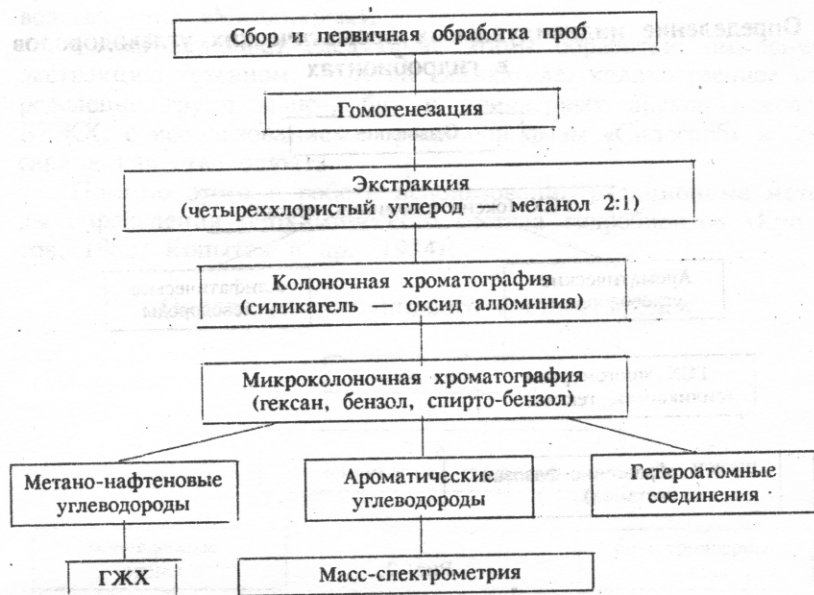


Рис. 1.

Для выделения метано-нафтеновых, ароматических углеводов и гетероатомных соединений после отбора и первичной обработки проб, ткани гомогенизировали при 16 тыс. об/мин, заливали смесью четыреххлористого углерода с этиловым спиртом (2:1) и экстрагировали встряхиванием в течение 6 часов. Затем растворитель отделяли от тканей и выпаривали на ротаторном испарителе. Для отделения липидов использовали колонку силикагель — оксид алюминия, в качестве элюента использовали гексан. Дальнейшее разделение на группы проводили на микроколонке, используя для элюирования гексан, бензол и спирто-бензол. Идентифицировали алканы и изопреноиды из группы метано-нафтеновых углеводов методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хром-31» с пламенно-ионизационным детектором. Полнота извлечения углеводов 80%. Относительное стандартное отклонение Sr — 0,21.

Схема анализа и идентификации ароматических углеводородов представлена на рис. 2.

Определение индивидуальных ароматических углеводородов в гидробионтах

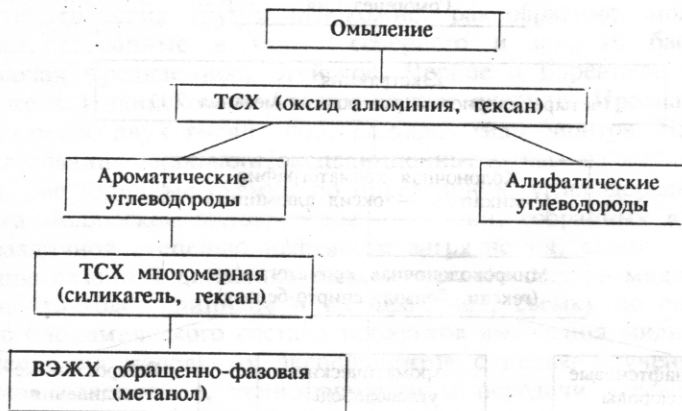


Рис. 2.

Схема была разработана совместно с сотрудниками ВНИРО (г. Москва) при разработке унифицированных методов определения углеводородов нефти в пищевых продуктах. Для выделения аренов применяли омыление ткани с последующей экстракцией неомыляемой фракции гексаном. Отделение алифатических углеводородов от ароматических проводили методом ТСХ на пластинках с оксидом алюминия, используя в качестве подвижной фазы гексан. Разделение на группы моно-, би- и полиядерных аренов выполняли методом ВЭЖХ на хроматографе LC-4A «Shimadzu» с использованием двухканального детектирования — спектрофотометрически и спектрофлуориметрически. Использовалась колонка с материалом «Арбосфор» ОДС, подвижной фазой служил метанол. Метрологическая оценка предлагаемого метода показала, что степень извлечения углеводородов из образца $75 \pm 11\%$. Относительное стандартное отклонение S_r — 0,3 следует считать допустимым для анализа таких сложных многокомпонентных смесей. Максимально определяемые концентрации н-алканов, олефинов, сквалена — 0,5 мг, моноциклических аренов — не менее 0,05 мг, бициклических — не менее 0,005, трициклических — 0,0015 мг.

Для определения группового состава аренов была разработана схема анализа, представленная на рис. 3, в которой предусматривается использование приборов отечественного производства типа «Миллихром».

Схема включает следующие этапы обработки: омыление, экстракцию гексаном, ТСХ на силикагеле, количественное определение групп моно-, би- и триадерных аренов методом ВЭЖХ, с использованием нормальной фазы «Силосорб» и гексана в качестве элюата.

Помимо этого в работе использовали традиционные методы определения биохимического состава гидробионтов (Копытов, 1983; Копытов и др., 1984).

Определение группового состава аренов

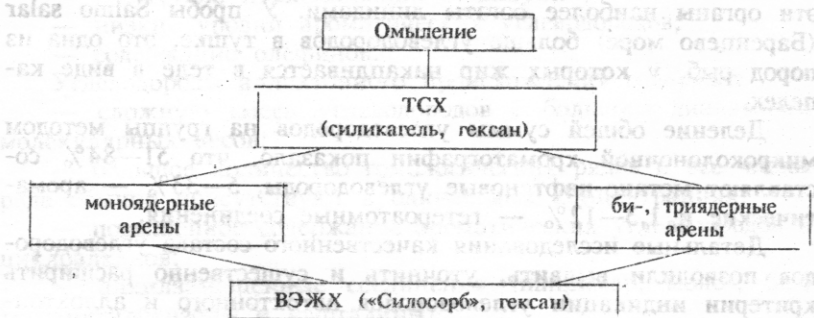


Рис. 3.

3. УРОВНИ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГИДРОБИОНТАХ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ МИРОВОГО ОКЕАНА

Представлены результаты подробного изучения содержания и состава одного из сложных и слабо изученных классов вещества — углеводородов в гидробионтах различных районов Мирового океана, включая загрязненные и относительно чистые акватории, позволившие оценить их фоновый уровень, расширить, обобщить критерии различия углеводородов автохтонного и аллохтонного происхождения, предложить организмы-индикаторы для мониторинга нефтяного загрязнения.

Результаты исследования показали, что общая сумма углеводородов в гидробионтах колеблется от 2,7 до 99 мг/100 г

сырой массы. Значительную долю от этой суммы составляют углеводороды нормального ($nC_{10} - nC_{26}$) и изопреноидного ($C_{14}-C_{20}$) строения, количество которых равно 0,01 — 9,6 мг/100 г сырой массы, достигая в отдельных органах и тканях до 25 мг %. На основе полученных данных было подсчитано ориентировочное содержание углеводов, ежегодно поступающих в Мировой океан с гидробионтами, в частности, с рыбой и беспозвоночными. Эта величина составила $9,6 \times 10^4$ т/год, что на два-три порядка ниже, чем при фотосинтезе фитопланктона ($\times 10^6$, $\times 10^7$ т/год).

Основным местом накопления углеводов являются печень и желчный пузырь. Однако значительное количество углеводов может находиться в гонадах (*Asteropecten aurantiacus*, Средиземное море; *Eriphia verrucosa*, Черное море) и в голове (*Scomber scombrus*, Средиземное море), так как эти органы наиболее богаты липидами. У пробы *Salmo salar* (Баренцево море) больше углеводов в тушке, это одна из пород рыб, у которых жир накапливается в теле в виде капелек.

Деление общей суммы углеводов на группы методом микроколоночной хроматографии показало, что 51—84% составляют метано-нафтеновые углеводороды, 5—33% — ароматические и 1,3—12% — гетероатомные соединения.

Детальные исследования качественного состава углеводов позволили выявить, уточнить и существенно расширить критерии индикации углеводов автохтонного и аллохтонного происхождения, которые легли в основу дальнейшей оценки загрязненности гидробионтов по их химическому составу. Анализ алифатических углеводов гидробионтов различных акваторий показал, что они существенно отличаются по составу алканов и изопреноидов. В гидробионтах, собранных в загрязненных нефтью акваториях был обнаружен гомологический ряд n -алканов в диапазоне $C_{12}-C_{26}$, включая низкокипящие углеводороды $nC_{10}-C_{11}$, а также изопреноиды ($C_{14}-C_{20}$). Не загрязненные пробы гидробионтов характеризовались доминированием углеводов с нечетным атомом углерода nC_{15} , nC_{17} , nC_{19} , nC_{21} , практическим отсутствием низкокипящих углеводов — nC_9 , nC_{11} , отсутствием гомологических рядов изопреноидов, в числе которых был найден пристан и фитан. Пристан был определен практически во всех исследованных гидробионтах. Его концентрация, особенно в рыбах, часто превышала содержание индивидуальных алканов и достигала 0,6—3,9 мг%,

в ряде случаев (органы медузы и акулы, ставриды) достигая 4,5—8,9 мг%. Содержание фитана в чистых гидробионтах обычно было ничтожно мало. В ряде гидробионтов был идентифицирован фарнезан (iC_{15}). В гидробионтах, обитающих в загрязненных нефтью акваториях, было выявлено наличие моно-, би- и тетрациклических нафенов, а также алкилбензолы, инданы, дианафтенбензолы, нафталины, аценафтенны, флуорены, фенантрены (метод МС), а также 1,12 — бензперилен (метод квазилинейчатых спектров). Суммируя вышесказанное, можно констатировать — для углеводородов автохтонного происхождения характерно:

- отсутствие гомологических рядов;
- доминирование 1—2 или нескольких компонентов каждого класса (например, $nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$ — для алканов, пристан — для изопреноидов);
- отсутствие низкокипящих соединений;
- низкие уровни ароматических углеводородов;
- содержание олефинов.

Углеводороды аллохтонного происхождения содержат:

- сложную смесь углеводородов с большим диапазоном молекулярных весов;
- большое количество гомологических рядов и все члены ряда обычно присутствуют в одинаковых концентрациях;
- повышенное содержание ароматических углеводородов и циклоалканов;
- алкилзамещенные соединения (например, моно-, би-, тетраметилбензолы и нафталины);
- нафеноароматические углеводороды;
- гетероатомные соединения.

Анализ полученных данных показал, что большинство гидробионтов в настоящее время можно считать биологически чистыми образцами. Однако, в ряде акваторий, как правило, загрязненных в той или иной степени углеводородами нефти и нефтепродуктов (шельфовые воды, районы интенсивного судоходства и транспортировки нефти), гидробионты содержали сложную смесь углеводородов, характерную для нефти и нефтепродуктов. Таким образом химический состав углеводородов в гидробионтах достаточно четко коррелирует с составом окружающей среды, что дает основание для использования их в мониторинге нефтяного загрязнения. Одновременно выявлена зависимость накопления нефтяных углеводородов гидробионтами от их липидного содержания. Корреляционная

связь при доверительном интервале 0,41—0,87 и уровне значимости 0,05 равна 0,73.

Из ряда исследуемых гидробионтов наиболее высокие уровни концентрирования углеводов имели двустворчатые моллюски, в частности, мидии. Широкое географическое распространение и большая доля биомассы в прибрежных экосистемах делают их модельными объектами для мониторинга нефтяного загрязнения, что подтверждает выводы некоторых исследователей относительно применения их для контроля других загрязняющих веществ (металлов, пестицидов и др.). Двустворчатые моллюски-мидии имеют большое значение в биотическом круговороте углеводов нефти. Схематично это определяется как количество потребляемых углеводов (с пищей, водой), создание собственного уровня углеводов, а также потребление их части хищниками, элиминация.

Определенный интерес для мониторинга нефтяного загрязнения представляют рыбы в связи с их подвижным образом жизни. Зная пути и время миграции, можно судить о загрязнении той или иной акватории.

Таким образом, в гидробионтах различных районов Мирового океана определено количество и состав углеводов и углеводородных групп, которые свидетельствуют:

- о фоновых уровнях углеводов автохтонного и аллохтонного происхождения и их различии;

- о том, что в открытых акваториях пока доминируют углеводороды автохтонного происхождения в отличие от прибрежных вод, портовых акваторий, транспортных путей, где наблюдается заметный вклад нефтяных углеводов;

- количество углеводов достоверно коррелирует с липидным содержанием, что связано с липотропностью углеводов и преимущественным содержанием в липосодержащих и депонирующих органах и тканях (печень, гонады, мозг, жировая ткань);

- практически все группы гидробионтов способны в той или иной степени накапливать углеводороды нефти в условиях нефтяного загрязнения и, таким образом, отражать загрязненность среды.

Наличие в морских организмах углеводов нефтяного происхождения в значительных количествах вынуждает с известной осторожностью подходить к оценке роли последних в биологии гидробионтов, в т.ч. и таксономии, а, с другой стороны, открывает возможность изучения биогеохимической де-

ятельности морской биоты в трансформации примесей антропогенного происхождения и использования гидробионтов в качестве индикаторов загрязнения нефтяного происхождения, а также целенаправленного их использования в борьбе с нефтяным загрязнением (очистка, санация нефтесодержащих вод).

Весьма перспективными в этом отношении могут быть организмы-фильтраторы, например, мидии (Щекатурина, 1977, 1980; Mironov, 1981).

4. УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ГИДРОБИОНТОВ В БУХТАХ ЧЕРНОГО МОРЯ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Более подробно исследование углеводородного состава гидробионтов и его динамики по сезонам были проведены на мидиях, собранных в бухтах Черноморского побережья Крыма с различной степенью нефтяного загрязнения в 1976—77 гг. Общая сумма углеводородов у мидий хронически загрязненной нефтью акватории (бухта А) изменялась от 79—90 до 228 мг/100 г сырой массы, у мидий менее загрязненного района (бухта Б) — от 19,7 до 59,8 мг/100 г сырой массы. В мидиях, собранных в бухте А, количество метано-нафтеновых углеводородов было больше в 3—5 раз, ароматических — в 2—7 раз, гетероатомных соединений — в 2—3 раза, чем в мидиях из бухты Б. Кроме того, химический состав мидий из загрязненной акватории в зимние месяцы и в начале весны характеризовался повышенным содержанием ароматических соединений (47,4—69,9 мг/100 г сырой массы). Количество алканов, выделенных из мидий бухт А и Б, значительно колебалось в течение года. При этом количество каждого углеводорода в мидиях, обитающих в бухте А, было больше, чем в моллюсках из бухты Б.

Для получения сравнительных данных аналогичные исследования были проведены в 1985 году в бухте А. Дополнительно анализировали моллюсков, собранных в других бухтах (В и Г), имеющих различную степень загрязнения нефтью и нефтепродуктами. В мидиях из бухты А количество алифатических углеводородов в течение года колебалось в пределах 1,5—12,6 мг %, содержание общей суммы углеводородов — от 62 до 279 мг %. Сравнение с мидиями этой бухты 1977 года показало, что диапазон концентрации алифатических углеводородов у них шире (1,2—4,5 мг % — у мидий 1977 года). Однако, количество углеводородов и липидов составляет тот же

порядок величин, т.е. тенденция к очистке моллюсков от нефтяных углеводородов за период 1977—1985 гг. не отмечена. Годовая динамика алифатических углеводородов мидий исследованных бухт представлена на рис. 4.

Годовая динамика алифатических углеводородов мидий, собранных из бухт с различной степенью загрязнения

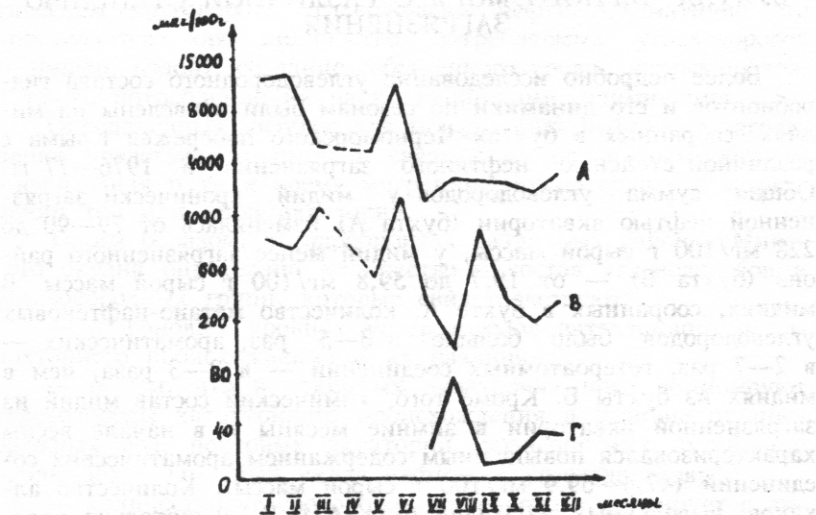


Рис. 4.

На рисунке 5 представлены хроматограммы, подтверждающие ранее сделанные выводы о корреляции между концентрацией углеводородов в теле мидий и их содержанием в воде исследуемых бухт, которые выражаются кривой, соответствующей функции $y = 0,03 \cdot e^{9,85x}$, рассчитанной на основании наших данных от исходной $y = a \cdot e^{bx}$, где e — постоянный коэффициент.

Определена зависимость между содержанием углеводородов в теле мидий и глубиной их местообитания (рис. 6), выражаемая функцией $y = \frac{16,4}{x}$, от исходной $xy = c$, где $y = \frac{c}{x}$.

Рассчитана зависимость между содержанием углеводородов

Хроматограммы углеводородов мидий
на глубине 2 м

Зависимость между содержанием
углеводородов в мидиях и
глубинах их местообитания

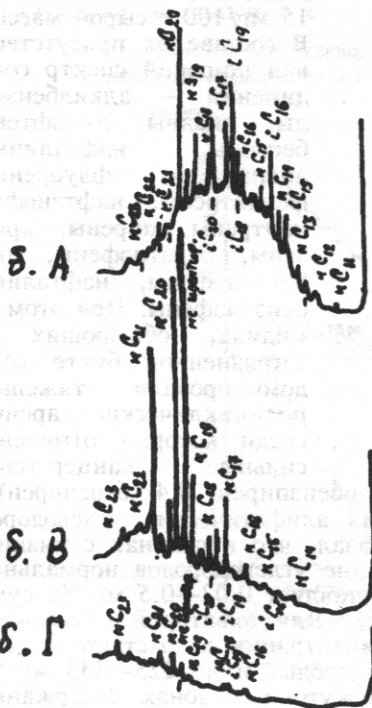


Рис. 5

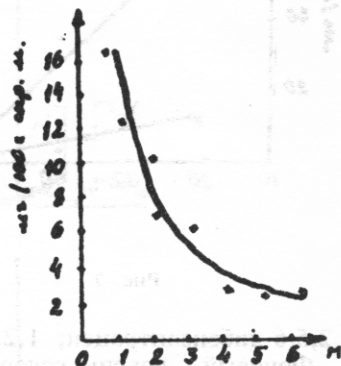


Рис. 6

в теле мидий и их размерно-возрастными характеристиками, выражаемая линейной функцией $y = 103,4 - 1,78x$ (для мидий бухты А) и $y = 18,9 - 0,34x$ (для мидий бухты Б), графическое изображение которой дано на рисунке 7.

Исследование компонентного состава ароматических углеводородов в чистых (Карадагский заповедник) и загрязненных нефтью акваториях Черного моря показало наличие существенного различия. Так, в гидробионтах, собранных в чистых районах, суммарное содержание моно-, би- и полиядерных аренов колебалось от 0,04 до 0,2 мг/100 г сырой массы. На долю моноядерных аренов приходилось 95—100 %. Из полиядерных аренов присутствовали 1—2 соединения. Концентрации моно-,

Зависимость между содержанием углеводов в мидиях и их размерно-возрастными характеристиками

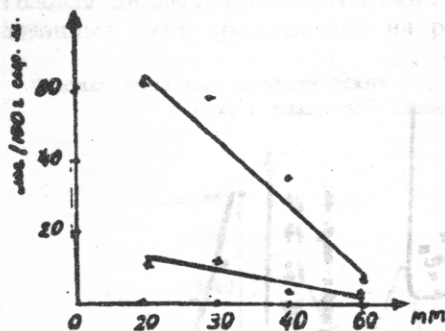


Рис. 7

(1,2,5,6-дибензантрацен; 1,2,4,5-дибензпирен; 3,4-бензпирен).

Фоновый уровень содержания алифатических углеводов в мидиях Черного моря показал, что в районах с низким антропогенным прессом, содержание углеводов нормально и изопреноидного строения составляет 0,02—0,5 мг %, сумма углеводов более 8 мг %. Для акваторий с высоким антропогенным влиянием их концентрации возрастают до 1—67 мг % (алифатические углеводороды) и до 225—333 мг % (сумма углеводов). В промежуточных зонах содержание углеводов изменялось от 0,1 до 10 мг % (алифатические углеводороды) и от 40 до 198 мг % (сумма углеводов). По содержанию углеводов в мидиях районированы по степени загрязнения ряд черноморских бухт.

5. БИОАККУМУЛЯЦИЯ И ДЕТОКСИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРНОМОРСКИМИ МИДИЯМИ

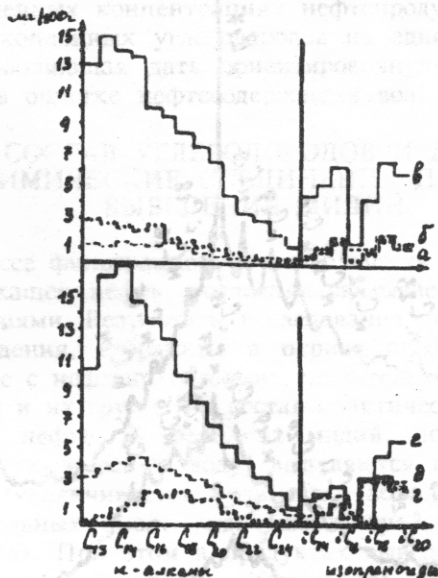
Для изучения химических процессов функционирования гидробионтов и оценки на этом основании факторов формирования химического состава природных вод исследованы процессы накопления, трансформации и детоксикации (выведения) углеводов нефти морскими организмами.

Установлено, что общей закономерностью процесса накопления является первоначальный захват более легких углеводо-

би- и полиядерных ароматических углеводородов в гидробионтах, собранных в загрязненной бухте (А), были гораздо выше и составляли около 15 мг/100 г сырой массы. В составе их присутствовал широкий спектр соединений — алкилбензолы, инданы, динафтенбензолы, нафталины, аценафтенны, флуорены, фенантроны, нафтенфенантроны, пирены, хризены, бензтиофены, дибензтиофены, нафталинбензтиофены. При этом в мидиях, обитающих в загрязненной бухте (А), доминировали тяжелые полициклические арены, среди которых отмечены сильные канцерогены

родов (nC_{12} — nC_{16}) и изопреноидов (C_{14} , C_{15}). Затем происходит увеличение всего диапазона углеводов, и углеводородная модель в тканях мидий приближается к таковой для нефти. При этом отмечено наличие тех же максимумов (nC_{14} , nC_{15} , iC_{19} , iC_{20}). Типичная модель динамики накопления представлена на рисунке 8.

Накопление углеводов в теле мидии
в процессе выдерживания их в нефтесодержащей воде



- а) исходные мидии условно чистой бухты;
- б) они же через 2 часа в нефти;
- в) они же через 48 часов в нефти;
- г) исходные мидии «голодные»;
- д) они же через 48 часов в нефти;
- е) нефть.

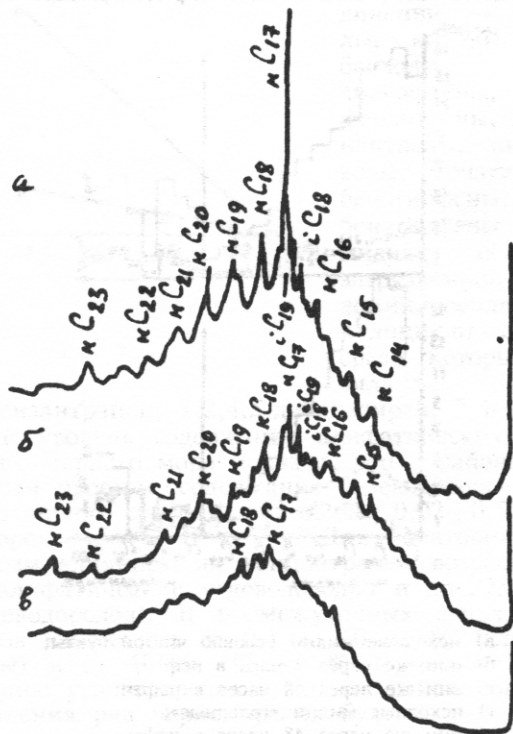
Рис. 8.

Найдены коэффициенты накопления алифатических углеводородов в экспериментах с мидиями, взятыми в загрязненной, менее загрязненной бухтах и после продолжительного голодания (1160, 1400 и 710 соответственно).

На ряде опытов, выполненных в лабораторных условиях, исследован процесс выведения нефтяных углеводородов из тела гидробионтов при помещении их в чистую среду обитания (рис. 9). Скорость этого процесса выражается простой экспоненциальной функцией (для начальной фазы быстрого выведе-

ния, которая может продолжаться до 10—15 суток) $C_1 = C_0 \cdot e^{-\lambda t}$, где C_0 — первоначальная концентрация углеводов, C_1 — концентрация углеводов за время t ; e — константа (наклон кривой выведения за время t).

Хроматограммы углеводов, выделенных из мидий, собранных в хронически загрязненной бухте в процессе выведения



- а) исходные мидии;
- б) через 2 суток в чистой морской воде;
- в) через 7 суток в чистой морской воде.

Рис. 9

Вывод углеводов (биологический полураспад $T_{1/2}$) может быть выражен $\lg 2/v$. Величина $T_{1/2}$ для наших экспериментов составила 4,8—5 дня.

Полученные данные по накоплению гидробионтами, в частности, мидиями нефтяных углеводов, указывают на их

активную фильтрующую деятельность и возможность использования в очистке нефтесодержащих вод. Установлено, что при наличии мидий в проточных аквариумах исходная концентрация нефтяных углеводородов на выходе понижается в 1,5—2 раза, в закрытых непроточных системах — в 4 раза. Дана количественная характеристика процесса накопления углеводородов мидиями (степень очистки одной мидией в сутки при определенных концентрациях нефтепродуктов в воде, количество накопленных углеводородов на единицу сырого веса и т.д.), позволяющая дать ориентировочную оценку участия моллюсков в очистке нефтесодержащих вод.

6. СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ВЫВЕДЕНИЯ МИДИЙ

В процессе фильтрационной деятельности мидий в морской воде, содержащей нефть, последняя связывается фекалиями и псевдофекалиями. Результаты исследования показали, что продукты выведения, собранные в период пребывания мидий в морской воде с нефтью, содержат значительное количество углеводородов; и их групповой состав практически не отличается от такового нефти. В фекалиях мидий, помещенных после этого в чистую морскую воду, выделяются продукты осмоления нефти (увеличивается количество асфальтеновых кислот, спирто-бензольных смол, уменьшается суммарное содержание углеводородов). При этом в продуктах выведения значительно разрушаются углеводороды нормального и изопреноидного строения, вплоть до полного исчезновения соединений с низкой температурой кипения, о чем свидетельствует сдвиг максимума в сторону более тяжелых алканов и изопреноидов (в частности, в нефти доминируют nC_{14} и iC_{14} , в фекалиях периода накопления nC_{17} и iC_{20} , в фекалиях периода выведения nC_{19}). Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о возможном участии мидий в метаболизме углеводородов аллохтонного происхождения.

Для выяснения механизма этого процесса изучен состав углеводородов в желудке и мантийной жидкости, а также определена в них микрофлора. Результаты экспериментов показали некоторые различия физиолого-биохимических свойств микроорганизмов в исследованных органах.

Обнаруженные нормальные алканы в мантийной жидкости и желудке отличались по своему составу и количеству. При

этом в органах мидий они были более преобразованы, чем в морской воде, загрязненной нефтепродуктами. Еще большее преобразование происходит в желудке, в результате чего в этом органе накапливается более тяжелая фракция парафиновой группы нефти (рис. 10). В составе аренов выявлена тенденция к преобразованию через более длительные сроки.

В продуктах выведения мидий, помимо углеводов, были определены и другие органические вещества — углеводы (кислото-, щелоче- и трудногидролизуемые), моно- и полисахариды, ДНК, РНК, свободные нуклеотиды, аминокислоты, белки, липиды, эфиры жирных кислот, моно-, ди- и триглицериды, каротиноиды, а также разнообразные группы гидробионтов — нематоды, полихеты, гарпактициды, инфузории, бактерии. Наличие последних свидетельствует о дальнейшем преобразовании метаболитов моллюсков и об активном участии этих организмов в процессах самоочищения. Таким образом, отфильтровывая нефть, мидии участвуют в ее трансформации и, связывая ее в фекалии, псевдофекалии, делают доступной для других групп гидробионтов. Это подтверждает целесообразность использования мидий как первого звена в системе гидробиологической очистки нефтесодержащих вод.

Содержание n-алканов в морской воде

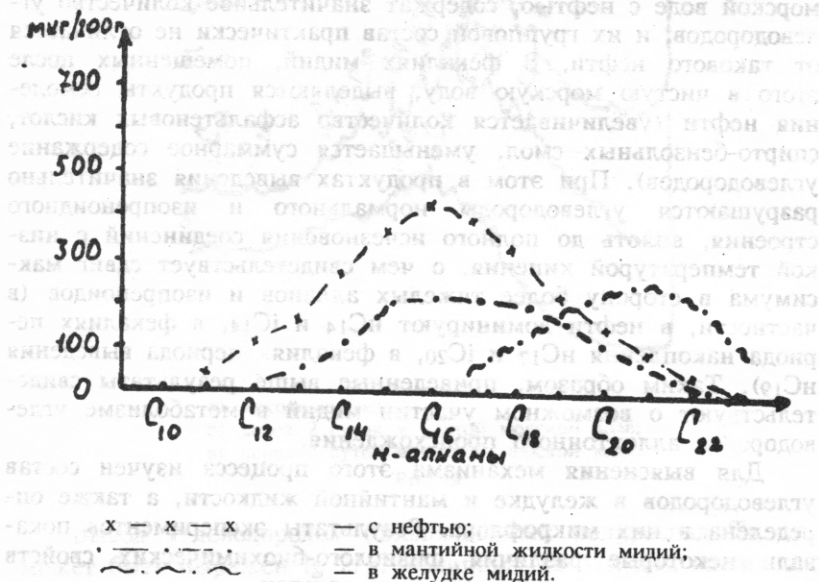


Рис. 10.

7. ПЕРЕДАЧА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ С ПИЩЕЙ

Исследовалась способность черноморских травяных крабов и мраморных накапливать углеводороды нефти из пищи и морской воды, содержащей нефть. Анализы результатов серии экспериментов показали, что крабы в обоих вариантах опытов способны накапливать углеводороды нефтепродуктов. При этом накопление и распределение углеводородов по органам происходит по-разному, в зависимости от способа воздействия загрязнителя и его химической структуры. В частности, накопление алифатических углеводородов (сумма *n*-алканов и изопреноидов) при непосредственном воздействии нефтепродуктов происходит в теле и гонадах, а при кормлении крабов загрязненными мидиями — во всех исследуемых органах. По-видимому, углеводороды, которые поступили с пищей через желудочно-кишечный тракт, откладываются во всех органах, а захваченные через дыхательные пути распределяются больше в мышцах. Накопление и распределение метанонафтенных углеводородов соответствует накоплению алифатических углеводородов, в то время как накопление групп ароматических углеводородов и гетероатомных соединений происходит другими путями. Это, вероятно, связано с различиями в химической структуре и поведении этих групп углеводородов в морской среде, что отмечено ранее другими исследователями.

В связи со значительной токсичностью ароматических углеводородов было рассмотрено накопление и распределение в теле крабов индивидуальных ароматических соединений. При кормлении крабов загрязненными мидиями происходит накопление нафталинов, аценафтенных, флуоренов (табл. 1). Количество остальных углеводородов несколько уменьшается. Нами замечено, что при выдерживании крабов в морской воде с дизельным топливом происходит накопление той части ароматических веществ, которые составляли максимальное содержание в дизельном топливе. Исключение составляли динафтенбензолы, количество которых было максимальным в исходных крабах. Они продолжали накапливаться несмотря на то, что в дизельном топливе их доля была невелика. По-видимому, на состав полученных в процессе накопления углеводородов влияет как состав загрязнителя, так и исходный углеводородный состав.

**Структурно-групповой состав ароматических углеводородов
в теле крабов (содержание в % от суммы)**

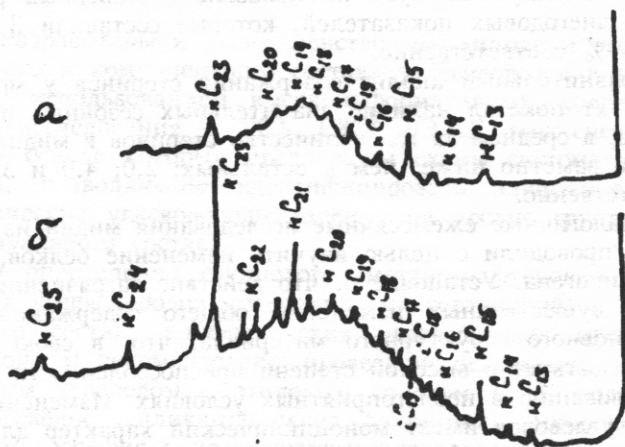
Типы соединений	Дизель- ное топ- ливо	Исход- ные крабы	Крабы в загрязненной морской воде	Крабы, на- кормленные загрязненны- ми мидиями
Алкилбензолы	38,5	20,2	26	16,3
Инданы	15,1	11,7	16,2	8,5
Динафтенбензолы	8,3	12,6	18	12,4
Нафталины	18,1	2,9	16,3	13,6
Аценафтенy	9,5	8,3	8,3	13,2
Флуорены	1,7	6,9	2,2	10,7
Фенантрены	6,4	18,5	7,8	21,3
Нафтенoфенантрены	—	2,9	—	0,3
Пирены	0,6	3,8	1,9	1,2
Бензтиофены	0,3	2,4	0,7	2,2
Дибензтиофены	—	1,1	—	0,2
Нафталинбензтеофены	1,4	1,7	5	—

Хроматограммы мраморных крабов до и после кормления их мидиями, накопившими углеводороды нефти, показали возрастание величины и диапазона индивидуальных алканов и неразложимого фона по сравнению с мидиями исходными (рис. 11). Увеличение индивидуальных алканов и изопреноидов происходило в 2—6 раз, сумма алифатических углеводородов возрастала примерно вдвое. Крабы не только накапливают, но и выводят нефтяные углеводороды, о чем свидетельствовали хроматограммы продуктов их выведения. Кроме того, эксперименты показали, что мраморные крабы являются хорошим экспериментальным объектом, так как они выносливы и неприхотливы.

Полученные данные показали, что при углеводородном загрязнении увеличивается содержание липидов в теле крабов. Изучение содержания углеводородов в мидиях, собранных в бухтах с разной степенью загрязнения (описанные выше), так-

же свидетельствовали о повышенном содержании жира в мидиях загрязненных акваторий.

Хроматограммы углеводов крабов



а) исходные;
б) после кормления загрязненными мидиями.

Рис. 11.

8. ИЗМЕНЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРОБИОНТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Более подробно биохимический состав гидробионтов (мидий) был изучен в натуральных условиях в бухтах (А, В, Г) Черного моря, с различной степенью нефтяного загрязнения. В течение одного года ежемесячно анализировали состав основных фракций липидов — триглицеридов, эфиров стерина, стерина, жирных кислот, белков, углеводов и гликогена.

Установлено, что содержание одной из основных фракций липидов — триглицеридов на протяжении практически всего периода исследований было выше в моллюсках бухты А. Количество другой липидной фракции — эфиров стерина — было выше в мидиях бухты А только в летний и осенний периоды. При этом различие в средних показателях было особенно наглядным в летний период по бухтам: А — 0,53; В — 0,40 и Г — 0,28 мг %. В среднем за год количество эфиров

ров стерина в моллюсках бухт А и В превышало таковое в моллюсках бухты Г (0,34; 0,33 и 0,24 мг соответственно).

Сравнение содержания жирно-кислотной фракции у моллюсков исследуемых бухт не показало достоверных различий для среднегодовых показателей, которые составили 3,6; 3,5 и 2,7 мг % соответственно.

Сравнительный анализ содержания стерина у моллюсков трех бухт показал наличие значительных сезонных различий. Однако, в среднем за год количество стерина в мидиях бухты А было заметно ниже, чем в остальных: 2,0; 4,0 и 3,3 мг % соответственно.

Аналогичные ежемесячные исследования мидий из бухт А, В и Г проводили с целью изучить изменение белков, углеводов, гликогена. Установлено, что действие загрязнения не вызывает существенных изменений общего содержания белков как основного структурного материала, что, в свою очередь, свидетельствует о высокой степени приспособленности мидий к существованию в неблагоприятных условиях. Изменение количества углеводов имеет моноциклический характер для мидий всех исследуемых бухт. Однако, в летний период содержание углеводов в пробах из бухты А незначительно превышало содержание таковых в пробах из бухт В и Г. Повышенное содержание гликогена в пробах мидий из бухты А, по сравнению с соответствующими пробами бухт В и Г, в большинстве исследуемых месяцев, возможно, связано с большей потребностью организма в этом энергетическом материале при обитании в неблагоприятных условиях.

Полученные данные являются материалом для дальнейшего решения вопросов, связанных с организацией биохимического контроля и прогнозирования последствий нефтяного загрязнения.

9. ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ И САНАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ МОРСКИХ ВОД

В главе приводятся варианты использования гидробионтов в системах гидробиологической очистки морских нефтесодержащих вод, разработанные коллективно. Основой для них послужили теоретические и методические разработки, полученные в данной работе, заключающиеся в использовании для очистки моллюсков-фильтраторов мидий в качестве ведущего звена с подключением на последующих этапах утилизации

нефтяных углеводородов других групп гидробионтов, которые здесь не рассматривались.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны и усовершенствованы методики выделения группового и компонентного состава углеводородов в гидробионтах с использованием высокоинформативных, современных методов исследования — ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ, масс-спектрометрии, на основе которых предложены схемы систематического анализа, позволяющие идентифицировать алифатические и ароматические углеводороды (арены) на уровне группового и индивидуального состава.

Для определения группового (метано-нафтенных, ароматических углеводородов, гетероатомных соединений) и индивидуального состава алифатических углеводородов (н-алканов, изопреноидов) рекомендовано: проведение экстракции четыреххлористым углеродом с этиловым спиртом (2:1), колоночная хроматография (силикагель-оксид алюминия), микроколоночная хроматография с последующим определением метано-нафтенных углеводородов (гексановая фракция) методом ГЖХ, ароматических углеводородов (бензолная фракция) — методом масс-спектрометрии. Относительное стандартное отклонение S_r — 0,21, полнота выделения — 80%.

Метод определения группового и компонентного состава ароматических углеводородов основан на проведении омыления в спиртовом растворе едкого кали, экстракции гексаном, ТСХ (оксид алюминия, гексан), идентификации и количественном определении их методом ВЭЖХ, с использованием колонок с нормальной или обращенной фазой в зависимости от цели исследования. Относительное стандартное отклонение S_r — 0,3. Полнота выделения — 75%.

2. На большом числе водных объектов и морских акваторий выполнены крупномасштабные исследования по изучению фонового уровня углеводородов автохтонного и аллохтонного происхождения в гидробионтах, что позволило расширить и обобщить критерии их отличия по химическому составу. Установлено, что пока в гидробионтах доминируют углеводороды автохтонного происхождения (соединения с нечетным числом атомов углерода nC_{15} , nC_{17} , nC_{19} , nC_{21} , из изопреноидов — пристан). Однако в морских организмах ряда районов Мирового океана отмечено наличие углеводородов нефти от единич-

ных соединений (изопrenoиды, ароматические вещества) до целых классов, что свидетельствует о способности гидробионтов отражать загрязненность среды обитания и возможности использования их для экологического мониторинга.

Подсчитано, что с гидробионтами (беспозвоночными и рыбами) ежегодно в Мировой океан поступает $9,6 \cdot 10^4$ т углеводородов, что на два-три порядка ниже, чем при фотосинтезе фитопланктона.

Определено, что практически все исследуемые виды гидробионтов могут быть использованы для индикации нефтяного загрязнения, однако, наиболее перспективными являются моллюски-фильтраторы — мидии.

3. Наиболее подробно компонентный состав аренов и алифатических углеводов изучен на гидробионтах Черного моря (мидии, крабы). В организмах, собранных в воде, загрязненной нефтью и нефтепродуктами, найдены углеводороды в широком диапазоне молекулярных весов и структур — группы ароматических углеводов (алкилбензолы, инданы, динафтенбензолы, нафталины, аценафтенны, флуорены, фенантрены, нафтофенантрены, пирены, хризены, бензтиофены, дибензтиофены, нафталинбензтиофены, моно-, би-, три- и тетрациклические нафтенны), идентифицированы токсичные и канцерогенные углеводороды — 1,2,5,6-добензантрацен, 1,2,4,5-добензпирен, 3,4-бензпирен и др.), гомологические серии изопреноидов и алканов на фоне высокого неразложимого горба их изомеров и нафтеннов. Наличие данных по качественному составу и количеству углеводов в черноморских мидиях позволило провести районирование ряда черноморских бухт по уровню их загрязнения.

Установлено, что степень накопления углеводов в гидробионтах зависит от ряда пространственно-временных (сезон сбора, глубина местообитания) и размерно-возрастных факторов, с чем связана необходимость стандартизации условий при использовании их для экологического мониторинга нефтяного загрязнения.

4. Определены общие закономерности концентрирования, трансформации, выведения нефтяных углеводов гидробионтами. Общей направленностью процесса концентрирования углеводов нефти мидиями является первоначальное накопление компонентов с низким молекулярным весом. Затем происходит увеличение всего диапазона и углеводородная модель ткани приближается к модели загрязнителя (отмечается доми-

нирование тех же алканов, изопреноидов). Показано влияние ряда факторов на уровни и скорости аккумуляции и детоксикации углеводов (липидное содержание, физиологическое состояние), что расширяет представление о взаимодействии гидробионтов с окружающей средой.

Общие тенденции процесса трансформации и выведения углеводов мидиями заключаются в том, что при прохождении углеводов нефти через организм животных происходит увеличение количества асфальтеновых кислот, спирто-бензольных смол, ароматических углеводов, уменьшение суммы алифатических углеводов. В последней фракции отмечено разрушение алканов и изопреноидов вплоть до полного исчезновения низкокипящих соединений. Установлено, что поступившая в мидии нефть подвергается трансформации уже в мантийной полости. Более существенные изменения происходят в желудке.

Выполненная в природных и натурных условиях серия экспериментов позволила провести количественную оценку процессов аккумуляции и трансформации углеводов мидиями. Например, установлено, что при концентрациях нефтепродуктов 0,83 мг/л и 26 мг/л, одна мидия способна очистить в сутки воду объемом 1 л на 25 и 20% соответственно. Эти данные позволяют рассчитать процент очистки при любом объеме воды и количестве мидий.

5. Показано, что при взаимодействии мидий с нефтяными углеводородами происходят существенные перестройки в организме животных, которые затрагивают различные стороны биосинтетических процессов, о чем свидетельствуют изменения количества состава липидов и их фракций, белков, углеводов. Установленные общие закономерности служат материалом к решению вопросов биохимического контроля и прогнозирования последствий нефтяного загрязнения.

6. Определен естественный биохимический состав продуктов выведения мидий. Подсчитано, что при выделении популяций мидий Черного моря на 1м² продуктов выведения в количестве 11,9 мг сухого вещества (Зайцев, 1980), в морскую среду поступает: 100—800 мкг липидов, 500—1360 мкг белков, 10—20—100—300 мкг углеводов (кислото- и щелочерастворимых), 4—7—20—40 мкг моносахаридов, углеводов трудногидролизуемых, аминокислот, 1—10—20—100 мкг полярных липидов, жирных кислот, стерина, триглицеридов, эфиров

стеринов, что указывает на влияние гидробионтов на химический состав среды обитания.

7. Полученные результаты и выводы послужили методологической основой при разработке систем гидробиологической очистки нефтесодержащих вод, которые реализуются на Черном море.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. О трансформации липидов в морской воде нефтеокисляющими микроорганизмами //Биология моря. — 1975. — № 2. — С. 58—63.
2. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Изменение липидных фракций планктонного детрита в процессе его преобразования в морской воде //Тез. докл. междунаrod. симпоз. «Взаимодействие между водой и живым веществом». — Одесса, 1975. — С. 94—95.
3. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Углеводороды в морских организмах //Гидробиол. журн. — 1976. — Т. № 6. — С. 5—15.
4. Шекатурина Т.Л. Методы и результаты фракционного определения липидов черноморских мидий в процессе их разложения //Биология моря. — Киев, 1977. — Вып. 41. — С. 91—95.
5. Миловидова Н.Ю., Каргополова И.Н., Шекатурина Т.Л. Об изменении количества некоторых липидов у черноморских моллюсков и креветок в условиях химического нефтяного загрязнения //Там же. — С. 95—97.
6. Шекатурина Т.Л. Методы определения углеводов в морских организмах //Экспедиционные исслед. в Средиземном море: нис «Академик А. Ковалевский», 78-й рейс, сент.—окт. 1975 г. — Обнинск, 1977. — С. 17—19.
7. Шекатурина Т.Л., Мионов О.Г. Углеводороды в морских организмах //Там же. — С. 20—24.
8. Шекатурина Т.Л. Липидный состав некоторых морских организмов //Там же. — С. 25—28.
9. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Об углеводородном составе черноморских мидий //Зоол. журн. — 1977. — Т. 56, вып. 8. — С. 1250—1252.
10. Шекатурина Т.Л. Использование моллюсков Черного моря для индикации нефтяного загрязнения //Тез. докл. и сообщ. респ. конф. «Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов юга Украины». — Симферополь, 1977. — С. 60—61.
11. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Проблема биологического мониторинга морской среды //Охрана водной среды. — Киев, 1977. — С. 5—6.
12. Шекатурина Т.Л. К вопросу об использовании некоторых бентосных организмов в системе гидробиологической очистки нефтесодержащих вод //Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Проблемы охраны морской среды». — Калининград, 1977. — С. 29—31.
13. Шекатурина Т.Л. Эколого-биохимическая характеристика углеводов некоторых организмов Средиземного моря //Гидробиол. журн. — 1978. — Т. 14, № 1. — С. 99—103.
14. Шекатурина Т.Л. Углеводороды антропогенного происхождения в морских организмах. //Автореф. дисс. канд. биол. наук: 03.00.18. — Севастополь, 1978. — 24 с.
15. Шекатурина Т.Л., Мионов О.Г. Углеводородная характеристика органов и тканей некоторых рыб Средиземного моря //Вопр. ихтиологии. — 1978. — Т. 18, вып. 6 (113). — С. 1147 — 1150.
16. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Изменение липидных фракций планктонного детрита в процессе его преобразования в морской воде //Взаимодействие между водой и живым веществом. Тр. междунаrod. симпоз. — Одесса, 6—10 окт. 1975. — М., 1979. — Т. 1. — С. 196—197.
17. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. К вопросу о метаболизме углеводов

- у морских гидробионтов //Экспериментальные исследования влияния загрязнителей на водные организмы. — Апатиты, 1979. — С. 128—132.
18. Oil change in excretory of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) //Marine Pollution Bulletin. — 1979. — V.10, N 8. — P.232—234.
 19. Шекатурина Т.Л. Рыбы как индикаторы загрязнения моря углеводородами //Самоочищение и биоиндикация загрязненных вод. — М., 1980. — С. 134—138.
 20. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Метод определения углеводородов в морских организмах //Методы исследования органического вещества в океане. — М., 1980. — С. 269—274.
 21. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л., Накопление нефтяных углеводородов черноморским крабом //Биол. науки. — 1981. — № 3 (207). — С. 30—35.
 22. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л., Янов Б.Г., Степанец Л.Г. //Нефтяное хозяйство. — 1981. № 6. — С. 63—65.
 23. Шекатурина Т.Л. Углеводородный состав гидробионтов Индийского океана //Экология моря. — 1981. — Вып. 5. — С. 38—44.
 24. Saturated hydrocarbons in marine organisms //Mar. Ecol. Progr. Ser. — 1981. — V.5. — P.303—309.
 25. Шекатурина Т.Л. Углеводородный состав некоторых гидробионтов Черного моря //Экология моря. — 1982. — Вып. 9. — С. 43—47.
 26. Шекатурина Т.Л. В передаче углеводородов по пищевой цепи «мидии — крабы» //Гидробиол. журн. — 1982. — Т. 18, № 4. — С. 67—70.
 27. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Опыт использования мидий в биомониторинге углеводородного загрязнения Севастопольских бухт //Состояние, перспективы улучшения и использования морской среды экологической системы прибрежной части Крыма. Тез. науч.-практ. конф., посвящ. 200-летию города-героя Севастополя. — Севастополь, 1983. — С. 19—20.
 28. Some biological indications of marine environment hydrocarbon pollution //The 1st Int. Sympos. on Integrated Global Ocean Monitoring (MONOK). USSR, Tallinn, oct. 2—10, 1983. — P. 29—30.
 29. Шекатурина Т.Л. Общее содержание углеводородов у некоторых беспозвоночных и рыб северо-западной и северо-восточной части Черного моря //Экология моря. — 1984. — Вып. 18. — С. 79—82.
 30. Мионов О.Г., Миловинова Н.Ю., Кирюхина Л.Н., Лебедь А.А., Шекатурина Т.Л., Цымбал И.М. //Матер. конф. «Экология и рациональное использование природных ресурсов южного региона Украины». Севастополь, 27—28 апр. 1984 /Мор. гидрофизич. ин-т АН УССР. — Севастополь, 1984. — Ч. 2. — С. 258—261. — Деп. в ВИНТИ 8.10.84. № 6612. — 84 Деп.
 31. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Изучение взаимодействия мидий с нефтяным загрязнением //Биол. науки. — 1984. — № 5. — С. 64—69.
 32. Шекатурина Т.Л., Мионов О.Г. Алканы в организме гидробионтов Черного моря //Гидробиол. журн. — 1985. — Т. 21, № 4. — С. 66—70.
 33. Шекатурина Т.Л. Углеводородный состав некоторых рыб Баренцева моря //Экология моря. — 1985. — Вып. 21. — С. 69—72.
 34. Мионов О.Г., Миловинова Н.Ю., Шекатурина Т.Л. Некоторые особенности устойчивости мидий к углеводородному загрязнению //Экспериментальная водная токсикология. Рига, 1985. — Вып. 10. — С. 84—87.
 35. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Некоторые биологические показатели загрязнения морской среды углеводородами //I Междунар. семинар «Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана (MONOK)»; тез. докл. — М., 1983. — С. 29—30.

36. Шекатурина Т.Л. Накопление и выведение углеводов нефти и дизельного топлива черноморскими мидиями //Ин-т биологии южных морей АН УССР. — Севастополь, 1985. — 23 с. — Деп. в ВИНТИ 15.08.85, № 6053. — 85 Деп.
37. Шекатурина Т.Л. Сезонные изменения углеводородного состава черноморских мидий //Ин-т биологии южных морей АН УССР. — Севастополь, 1985. — 19 с. — Деп. в ВИНТИ 24.07.85, № 5389.
38. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Углеводороды в морских организмах //Влияние нефти и нефтепродуктов на морские организмы и их сообщества. — Л., 1985. — Гл. 1 — С. 5—57.
39. Шекатурина Т.Л. Изучение зависимости аккумуляции углеводов нефти черноморскими мидиями от некоторых экологических факторов //Матер. конф. «Рациональное использование ресурсов моря — важный вклад в реализацию Продовольственной программы». Севастополь, 1984. / АН УССР. Ин-т биологии южных морей. — Севастополь, 1984. — Ч.1. — С. 180—197. — Деп. в ВИНТИ 16.04.85, № 2556. — 85 Деп.
40. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. О преобразовании ароматических и парафиновых углеводов нефти морскими организмами //Ин-т биологии южных морей АН УССР. — Севастополь, 1985. — 8 с. — Деп. в ВИНТИ 24.07.85, № 5388.
41. Шекатурина Т.Л. Углеводороды в некоторых бентосных и нектобентосных беспозвоночных Баренцева моря //Гидробиол. журн. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 88-91.
42. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л., Выхристюк В.Н. Ароматические углеводороды в черноморских мидиях //АН УССР. Серия Б. — 1986. — Геологические, химические и биологические науки. — № 10. — С. 62—63.
43. Шекатурина Т.Л., Мионов О.Г. Аккумуляция углеводов нефти двусторчатными моллюсками *Mytilus galloprovincialis* //Гидробиол. жур. — 1987. Т. 23, № 2. — С. 71—76.
44. Шекатурина Т.Л. О кратковременном влиянии дизельного топлива на состав углеводов мидий //Гидробиол. журн. — 1987. — Т. 23, № 3. — С. 76—79.
45. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Преобразование парафиновых углеводов в желудке и мантийной жидкости мидий //Биол. науки. — 1989. — № 1. — С. 71—75.
46. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л., Наумова М., Тархова Э.П. Биоиндикаторы нефтяного загрязнения Черного моря //Динамика вод и продуктивность планктона Черного моря. — М., 1989. — С. 368—381.
47. Шекатурина Т.Л., Осадчая Т.С. Изменение некоторых параметров химического состава черноморских мидий из бухт с различной степенью загрязнения //Тез. докл. Всесоюз. науч. семинара «Методология прогнозирования загрязнения океанов и морей» — Севастополь, 1986. — С. 150—152.
48. Осадчая Т.С., Шекатурина Т.Л. Изменение некоторых параметров химического состава черноморских мидий из бухт с различной степенью загрязнения //Биол. науки. — 1988. — № 1. — С. 59—62.
49. Шекатурина Т.Л., Осадчая Т.С. Годовая динамика углеводородного и липидного состава черноморских мидий из бухт с различной степенью загрязнения //Тез. докл. III съезда советских океанологов. — Л., 1987. — Ч. III. Секция Биология океана. — С. 175—176.
50. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. К вопросу об ихтиологическом мониторинге морской среды //Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. «Методы ихтиотоксикологических исследований». — Л., 1987. — С. 98—99.
51. Мионов О.Г., Писарева Н.А., Шекатурина Т.Л., Лапин Б.Н. Исследования

ние состава аренов в черноморских мидиях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) // Гидробиол. журн. — 1990. — Т. 26, № 4. — С. 59—62.

52. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Гидробиологическая система санации морских акваторий // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по водной токсикологии. Одесса, 18—22 апр. 1988 г. — М., 1988. — С. 52—53.
53. Шекатурина Т.Л. Углеводородный состав, его динамика и метаболизм у морских организмов // Биологические аспекты загрязнения морской среды. — Киев, 1988. — С. 186—234.
54. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л. Биохимический состав продуктов выведения мидий (исходных и после их разложения) // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. — Вып. 8. — Л., 1990. — С. 186—194.
55. Мионов О.Г., Шекатурина Т.Л., Писарева Н.А., Копыленко Р.Л., Лапин Б.Г. Фоновые уровни ароматических углеводородов в черноморских гидробионтах // Гидробиол. журн. — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 52—55.