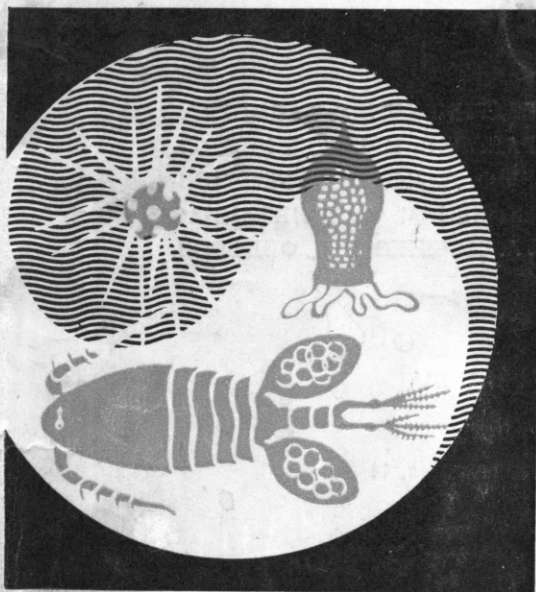


ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ XIV 1978

1



12. Brierley C., Murer E., Bachman E. Studies on ion transport. Restoration at adenosine triphosphate, supported accumulation of Ca^{2+} in agged heart mitochondria. — J. Biol. Chem., 1964, **239**, N 8, p. 2706—2712.
13. Case M., Clausen T. The relationship between calcium exchange and enzyme secretion in the isolated rat pancreas. — J. Physiol., 1973, **235**, N 1, p. 75—102.
14. Hanegan J. L., Williams B. A. Brain calcium: role in temperature regulation. — Science, 1973, **181**, p. 663—664.
15. Lehninger A. L., Rossi C. S., Greenawalt Y. W. Respiration dependent accumulation of inorganic phosphate and Ca^{2+} by rat liver mitochondria. — Biochem. Biophys. Res. Commun., 1963, **10**, p. 444.
16. Schildberg H. W., Heckenstein A. Die Bedeutung der extracellularen calcium concentration für die spaltung von anergierchem. Phosphat in ruhendem und totigem Myokardgewebe. — Pflügers Arch. ges. Physiol., 1965, **283**, N 2, p. 137—150.
17. Siekevitz P., Potter V. (Цит. — Лейкин Ю. Н., Виноградов А. Д. О процессе необратимой активации дыхания митохондрий, нагруженных кальцием в присутствии фосфата. — В сб.: Митохондрии. М., «Наука», 1973, с. 100—105.
18. Stransky L. Determination of adenine nucleotides by paper electrophoresis. — J. of Chromatography, 1963, **10**, N 4, p. 456—462.
19. Vasington F. D., Murphy J. V. Ca^{2+} uptake by rat kidney mitochondria and its dependence on respiration and phosphorylation. — J. Biol. Chem., 1962, **237**, p. 2670.

Ин-т гидробиологии АН УССР,
Киев

Поступила 4.III 1976 г.

V. D. Solomatina

EFFECT OF CALCIUM FROM AQUATIC MEDIUM ON PHOSPHORIC COMPOUNDS METABOLISM IN FISH TISSUES

Summary

Different effect of various calcium concentrations (60, 200, 500 mg/l) on synthesis of macroergic compounds in the fish tissues and on the activity of enzymes of Ca^{2+} Mg^{2+} ATPase and alkali phosphatase was determined in experiments with *Cyprinus carpio* L. and *Carassius carassius* (L.) exposed to different concentrations of calcium in the aquatic medium. A conclusion is drawn on the essential role of gills in transport of the calcium ions.

УДК 577.522(26)

Т. Л. Шекатурина

ЭКОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОДОВ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЗМОВ СРЕДИЗЕМНОГО МОРЕЯ

Углеводороды в том или ином количестве всегда присутствуют в морской среде; они содержатся в воде, морских организмах, донных осадках. В результате интенсивной хозяйственной деятельности человека в моря и океаны попадает большое количество углеводородов аллохтонного происхождения, в основном с нефтью и нефтепродуктами. Углеводороды нефти могут накапливаться в гидробионтах, изменяя их природный углеводородный спектр [2]. Отличить естественные углеводороды от искусственных трудно, в частности, из-за ограниченных сведений об углеводородном составе морских организмов [3].

Углеводородный состав некоторых организмов Средиземного моря

Вид	Сумма углеводородов, мг/100 г сырого веса	Нормальные алканы					
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	99,0				59,7	215,0	283,0
<i>Ophithrix fragilis</i>	11,5			4,1	5,1	3,1	6,2
<i>Loligo vulgaris</i>	18,7			9,4	7,5	10,3	27,8
<i>Carcinas maenas</i>	3,4	1,9	0,8	0,3	0,5	0,5	1,0
<i>Acmae virginea</i>	6,6	63,4	63,7	31,7	28,8	55,8	14,4
<i>Palaemon elegans</i>	8,7			6,3	4,2	5,2	12,5
<i>Cucumaria</i> sp.	7,6					1,7	1,6
<i>Paracentratus lividus</i>	14,0					2,2	3,7
<i>Chlamys opercularis</i>	6,9					2,8	7,5

Объектом исследований были представители иглокожих, членистоногих и моллюсков собранные в сентябре — ноябре 1975 г. (см. таблицу).

Экстракцию углеводородов проводили двойной системой растворителей: четыреххлористый углерод + этиловый спирт (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, предварительно активированные, дезактивировались 5% воды во избежание артефактов. Углеводороды элюировали гексаном.

Нормальные и разветвленные алканы определяли на газовом хроматографе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование проводилось на капиллярной колонке длиной 30 м с 5% Аппезона L. Температура камеры испарения 300° С. Программирование велось со скоростью 2° С/мин до 240° С. Давление в колонке газа-носителя гелия 1 атм. Чувствительность 1 : 1. Метано-нафтеновую фракцию предварительно выделяли из углеводородной смеси на микрохроматографической колонке [1].

Исследованные организмы отличаются разнообразным качественным и количественным составом углеводородов (см. таблицу). Концентрация их колеблется от 3,4 до 99 мг/100 г сырого веса, а сумма нормальных и разветвленных алканов — от 0,01 до 2 мг/100 г. Наибольшее количество углеводородов определено в мидиях. Они же характеризуются диапазоном нормальных алканов от C₁₃ до C₁₉ и разветвленных — от C₁₅ до C₂₀. Из хроматограммы проб офиур и кальмаров следует, что они содержат нормальные алканы от C₁₂ до C₁₈ и три-четыре изопреноида. Более легкие углеводороды обнаружены у крабов и морских блюдечек: у них выявлены цепочки парафинов от C₁₀ до C₁₇ — C₁₈. Из разветвленных насыщенных углеводородов найден C₁₉ (пристан) и C₁₅ (2, 6, 10-триметилдодекан).

Таким образом, с помощью хроматограмм у исследованных животных выявлена сложная смесь углеводородов, состоящая из нормальных и разветвленных алканов. Одним из явных признаков нефтяного загрязнения является наличие на хроматограмме неразложимого фона, над которым в диапазоне C₁₂ — C₂₀ возвышаются пики почти одинаковой величины, и гомологического ряда изопреноидов (см. рисунок, а). В то же время в организмах, в отличие от нефтепродуктов, в состав разветвленных алканов входят лишь пристан (C₁₉), фитан (C₂₀) и монометилалканы. Пристан является составной частью минеральных масел, но его нередко находят и в морских организмах (зоопланктон, печень акул) [4]. Фитан, если и присутствует в гидробионтах, то в ничтожном количестве (одна часть фитана на 20000 частей пристана) [5].

Углеводороды с низкой температурой кипения (C₁₀, C₁₁) в организмах не обнаружены [11]. Они найдены в пробах блюдечек (см. рисунок, б)

мг/100 г сырого веса				Разветвленные алканы, мкг/100 г						Сумма нормальных и разветвленных алканов, мкг/100 г сырого веса
C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	
359,0	198,0	267,0	108,0	79,5	223,0	319,0	95,5	47,5	79,5	2,3327
5,1	5,1	9,7		2,6		3,6	2,6		13,8	0,0610
11,3	20,7	18,8		4,7	6,6		7,5	18,8		0,1434
0,8	3,3							1,2		0,0103
34,6	43,2	20,2		34,6				14,4		0,4048
10,4	3,1		44,7				11,5			0,0979
1,9	2,6	1,8	11,5		1,6			2,6		0,0253
3,7	13,4	1,4						2,9		0,0273
2,8	29,2									0,0423

и крабов, что может свидетельствовать о недавнем накоплении ими свежeproлитой нефти, так как нефть, подвергшаяся воздействию внешних факторов, в течение одного-двух дней теряет летучие компоненты. Коэффициент CPI (соотношение n-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода) для этих проб либо приближается к единице, либо указывает на слабое преобладание углеводородов с нечетным числом атомов углерода, что характерно для сырых нефтей и очищенных продуктов. Кроме того, для нефтяного загрязнения характерно отношение C₁₇/пристан > 1, в то время как углеводороды природного происхождения имеют более низкие значения [8].

Обнаружение в пробе блюдечек углеводородов с низкой температурой кипения, свидетельствующее о наличии загрязнения, побудило нас провести дальнейший анализ метано-нафтенной фракции на масс-спектрометре*. При этом установлен следующий состав метано-нафтенных углеводородов:

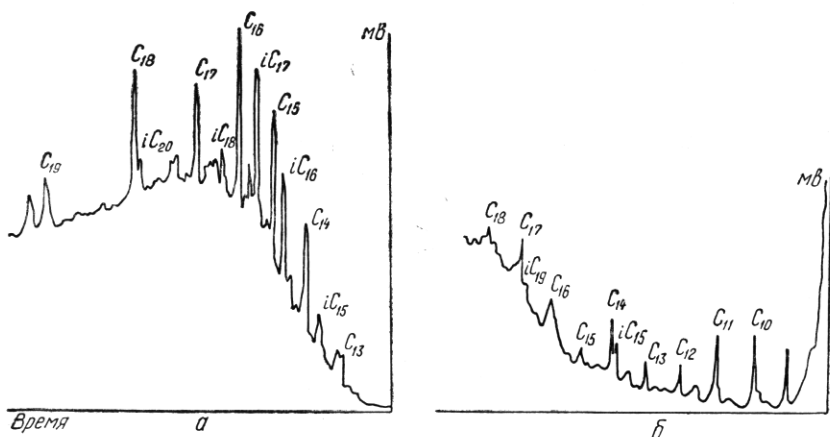
Тип углеводородов	%
Парафиновые	24,4
Нафтенные	
моноциклические	18,1
бициклические	25,2
трициклические	13,3
тетрациклические	18,9

Таким составом углеводородов характеризуются только нефти и нефтепродукты [12].

Судя по хроматограммам, пробы морского ежа и морского гребешка можно отнести к чистым: сложная смесь углеводородов у них не обнаружена. На хроматограммах выделяются один или несколько пиков, остальные выражены нечетко. Отсутствуют изопреноиды, за исключением пристана; нормальные алканы не образуют гомологического ряда; преобладают углеводороды с нечетным числом атомов углерода (C₁₅ — C₁₇). Это связано с тем, что организмы используют специфические биосинтетические пути, которые способствуют образованию углеводородных цепочек определенного размера [6]. В тканях гидробионтов часто преобладает длина цепи с нечетным числом атомов углерода, особенно в области от C₁₄ до C₂₀ [7, 9].

* Анализ выполнен зав. сектором спектральных методов исследования ВНИИПНЕФТЕХИМ Н. И. Выхристюком, которому автор выражает глубокую благодарность.

Пробы креветок и голотурий можно было бы отнести к «чистым», поскольку они содержат нормальные алканы от C_{12} до C_{19} , образующиеся в процессе биосинтеза, и коэффициент CPI у них равен 3 (явное преобладание углеводородов с нечетным числом атомов углерода). Однако наличие разветвленных алканов — C_{16} (голотурии) и C_{18} (креветки) — нетипично



Хроматограммы углеводородов мидий (а) и морских блюдечек (б).

для биогенных углеводородов, и это дает основание предположить присутствие в этих пробах загрязнения. Таким образом, у некоторых организмов Средиземного моря определены качественный состав и количество насыщенных углеводородов естественного и искусственного (аллохтонного) происхождения.

Наличие в морских гидробионтах углеводородов искусственного происхождения вынуждает с известной осторожностью подходить к оценке роли последних в биологии организмов, в частности в таксономии. С другой стороны, это открывает возможность изучения биогеохимической деятельности морской биоты в трансформации примесей антропогенного происхождения и использования гидробионтов в индикации нефтяного загрязнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жестков Д. К., Гольперн Г. Д. Микрохроматографический анализ углеводородных смесей. — В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., «Наука», 1969.
2. Миронов О. Г., Щекатурина Т. Л. Углеводороды в морских организмах. — Гидробиол. журн., 1976, 11, № 6.
3. Миронов О. Г., Щекатурина Т. Л. К вопросу об углеводородном составе черноморских мидий (*Mytilus galloprovincialis*). — Зоол. журн., 1977, 61, № 8, с. 1250—1252.
4. Avigon J., Blumer M. The origin of pristan in marine organisms. — Journ. Lipid. Res., 1968, 9.
5. Blumer M. Hydrocarbons in digestive tract and liver of a Basking Shark. — Science, 1967, 21, 156, N 3773.
6. Blumer M., Souza Q., Sass. Hydrocarbons pollution of edible shellfish by an oil spill. — Mar. Biol., 1970, 5.
7. Clark R. C., Jr., Blumer M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. — Limnol. Oceanogr., 1967, 12, N 79.
8. Clark R. C., Jr., Finley G. S. Paraffin hydrocarbon patterns in petroleum-polluted mussels. — Marine Pollution Bulletin, 1973, 4, N 11.

9. Clark R. C., Jr., Finley J. S. Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms: in prevention and control of oil spills, proceedings of joint conference on prevention and control of oil spills. Washington, D. C. March, 13445, p. 161—172. Am. Petroleum Inst., Washington D. C., 1973.
10. Clark R. C., Jr., Finley J. S. Analytical techniques for isolating and quantifying petroleum paraffin hydrocarbon in marine organisms. Marine Pollution Monitoring (Petroleum). Proceeding of Symposium and Workshop at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Md., may 13—17, 1974. 212 p.
11. Farrington G. W., Quinn G. Y. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay Survey of Hydrocarbon in Sediments and Claims (*Mercenaria mercenaria*). — Estuarine and Coastal Marine Science, 1973, 1, N 71.
12. Farrington G. W., Meyers P. A. Hydrocarbons in the Marine Environment. (A review of the recent literature concerning the organic chemistry of environment). Published by Chemical Society, U. K., London, 1973. 123 p.

Поступила 27.XII 1976 г.

ИнБИОМ, Севастополь

T. L. Shchekaturina

ECOLOGO-BIOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF HYDROCARBON COMPOSITION OF SOME ORGANISMS OF THE MEDITERRANEAN SEA

Summary

The qualitative and quantitative composition of the Mediterranean Sea hydrobionts is investigated. The amount of saturated hydrocarbons varied from 0.01 up to 2 mg per 100 g of wet weight. A range of *n*-alkanes from C₁₁ up to C₁₉ and ramified ones from iC₁₄ up to iC₂₀ of both artificial and natural origin is determined.