

УДК 627:574 (262.5)

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-3-29-33

**УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ГИДРОБИОНТОВ
ПРИБРЕЖНОЙ АКВАТОРИИ СЕВАСТОПОЛЯ (ЧЕРНОЕ МОРЕ)**

© О.В. Соловьева, Е.А. Тихонова

Неотъемлемой частью биохимического состава морских гидробионтов являются углеводороды. Они могут вырабатываться как самими организмами, так и попадать в них в результате нефтяного загрязнения окружающей среды. Целью настоящей работы стало определение углеводородного состава некоторых гидробионтов прибрежных акваторий Севастополя с различной степенью нефтяного загрязнения и оценка их роли в формировании самоочищающего потенциала акваторий. Материалом для исследования послужили пробы массовых видов моллюсков, населяющих основные портовые акватории Севастопольского региона и их гидротехнические сооружения. Данные акватории имеют различный уровень нефтяного загрязнения, что дало возможность проанализировать углеводородный состав массовых видов моллюсков прибрежной зоны и их участие в процессах самоочищения. Исследования проводились с гидробионтами следующих видов: фильтраторы из обрастания гидротехнических сооружений Севастопольской бухты – мидии *Mytillus galloprovincialis* Lam. (Lam., 1819) и митилястеры *Mytelaster lineatus* Gmel. (Gmel., 1791); детритофаг – абра *Abra segmentum* (Récluz, 1843), хищник нассариус – *Nassarius reticulatus* (L., 1758). Полученные результаты свидетельствуют о наличии в исследуемых организмах как аллохтонных, так и автохтонных углеводородов. Проанализированные виды моллюсков активно участвуют в их трансформации и имеют различную способность к накоплению последних. Этот факт отражает широкий диапазон н-алканов у абры (до C₃₆) и почти одинаковый у нассариусов и мидий (до C₂₃ и C₂₄ соответственно). В мидиях накапливаются более тяжелые фракции парафиновой группы нефтепродуктов. Легколетучих н-алканов в моллюсках и их мантийной жидкости не зафиксировано, за исключением единичного случая для мантийной жидкости абры. Полученный результат может свидетельствовать о свежем поступлении нефти и нефтепродуктов. Рассчитанные для всех групп гидробионтов индексы СРІ указывают на их загрязненность нефтяными углеводородами. Подсчитано, что моллюски, участвующие в процессах самоочищения исследуемых акваторий, извлекают из морской воды за год около 3.1 тонны нефтяных углеводородов.

Ключевые слова: портовые акватории, прибрежная зона, углеводородный состав, самоочищение, гидробионты.

Неотъемлемой частью биохимического состава морских гидробионтов являются углеводороды. Они могут вырабатываться как самими организмами, так и попадать в них в результате нефтяного загрязнения [1]. Постоянное накопление нефтяных углеводородов (НУ) не всегда может вызывать гибель организма, но часто приводит к негативным реакциям, например, обеднению видового разнообразия, увеличению доли видов, устойчивых к нефтяному загрязнению и т.д. [2]. Многие промысловые виды теряют свою товарную привлекательность.

Исследования по определению и идентификации НУ в гидробионтах проводились ранее, но количество работ по данной тематике

ограничено. Это связано с затруднениями в разработке единого подхода к оценке количественного и качественного состава углеводородов в гидробионтах [3]. В то же время подобные исследования важны при проведении эколого-рыбохозяйственного мониторинга акватории, особенно вблизи портов, где происходит хроническое нефтяное загрязнение [3, 4].

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы стали определение углеводородного состава некоторых гидробионтов прибрежных акваторий Севастополя с различной степенью нефтяного загрязнения и оценка их роли в формировании самоочищающего потенциала акваторий.

СОЛОВЬЕВА Ольга Викторовна – к.б.н., Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, e-mail: kozl_ya_oly@mail.ru

ТИХОНОВА Елена Андреевна – к.б.н., Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН, e-mail: tihonova@mail.ru

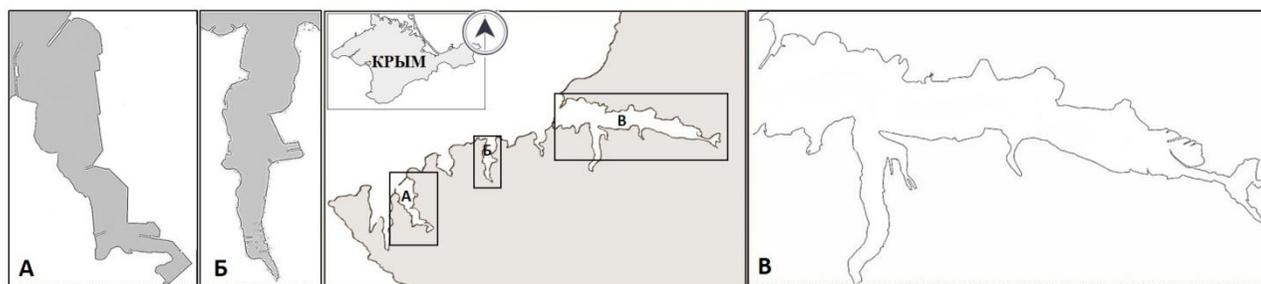


Рис. 1. Карта-схема расположения мест отбора проб моллюсков в акватории Севастополя (Черное море): А – б. Камышовая, Б – б. Стрелецкая, В – б. Севастопольская

Материал и методы. Материалом для исследования послужили пробы массовых видов моллюсков, населяющих основные портовые акватории и их гидротехнические сооружения (рис. 1). Работа проводилась с гидробионтами следующих видов: фильтраторы из обрастания гидротехнических сооружений Севастопольской бухты – мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam. (Lam., 1819) и митилястеры *Mytilaster lineatus* Gmel. (Gmel., 1791); детритофаг – абра *Abra segmentum* (Récluz, 1843), хищник нассариус – *Nassarius reticulatus* (L., 1758). Были выбраны акватории с высоким уровнем органического загрязнения, используемые в качестве портов – б. Севастопольская и б. Камышовая [5]. Бухта Стрелецкая – стоянка маломерных судов. Несмотря на то, что Стрелецкая бухта не является портом, тем не менее она занимает лидирующее место по уровню нефтяного загрязнения, уступая Севастопольской и Южной бухтам [5].

Пробы донных отложений для извлечения из них бентосных моллюсков (абры и нассариусов) отбирали в б. Стрелецкой в трех проворностях дночерпателем Петерсона с площадью захвата 0.038 м^2 . Их подготовка для химического анализа проводилась по [6]. Для анализа использовали гидробионты всех представленных размерных групп. Соответствующие данные для митилид брали из литературных источников [5, 7]. Концентрацию НУ определяли методом ИК-спектрометрии [8], нормальных алканов (н-алканов) – газовой хроматографии [9].

Для оценки потоков НУ через митилидные поселения использовали опубликованные ранее данные о численности и размерном составе моллюсков на поверхности камней и тетраподов южного мола Севастопольской бухты, с бетонных блоков восточного мола Камышовой бухты и поверхности бетонной набережной Севастопольской бухты на участке между м. Николаевский и Хрустальный [10].

Расчет потоков НУ для мидий и митилястеров проводился согласно [11], когда полагалось, что они задерживают около половины содержащейся в воде нефти [7]. Учитывалось, что митилястеры взаимодействуют с НУ аналогично мидиям. Общий поток НУ на гидротехнических сооружениях рассчитывали с учетом средней численности и размерного состава моллюсков, что дало возможность оценить объемы фильтруемой ими воды [10, 12]. Количество задержанной мидиями и митилястерами нефти оценивали с учетом данных о концентрации НУ в воде на разных водных горизонтах в акватории исследованных сооружений [12]. Для районов, где такие данные отсутствовали, принимали концентрацию НУ равной предельно-допустимой концентрации (ПДК = 0.05 мг/л) [13].

Однофакторный дисперсионный и корреляционный анализы применяли для статистической обработки данных (проверка вероятности различия двух выборок проводилась с использованием критерия Фишера при $\alpha = 0.05$).

Результаты и обсуждение. Экспериментальные исследования показали, что гидробионты способны накапливать НУ из донных отложений, морской воды и пищевых объектов. Ранее было показано, что распределение НУ в бентосных моллюсках [7] соответствует таковому в донных осадках Севастопольской бухты. Максимальные концентрации приурочены к центральной части, где средние показатели составили $50.4 \text{ мг} \cdot 100 \text{ г}^{-1} \text{ возд. - сух. в-ва}$, минимальные – к ее вершине (в среднем $9.8 \text{ мг} \cdot 100 \text{ г}^{-1} \text{ возд. - сух. в-ва}$). На выходе из бухты полученные значения близки к данным из центральной части (в среднем – $43.6 \text{ мг} \cdot 100 \text{ г}^{-1} \text{ возд. - сух. в-ва}$).

В теле моллюска-фильтратора НУ частично попадают в его мантийную жидкость, а остальные распределяются по тканям и органам.

Поэтому целесообразно определение метано-нафтеновой фракции НУ как в мантийной полости, так и в организме в целом. Полученные результаты показали, что диапазон *n*-алканов, идентифицированных в мантийной жидкости абры, во всех пробах был от C_{10} до C_{18} . Такой же диапазон был зафиксирован нами для асцидий, которые обитали на системе гидробиологической очистки вод, установленной на наиболее загрязненном нефтью и нефтепродуктами участке (акватория Нефтегавани, Севастопольская бухта). Данный диапазон $C_{11} \dots C_{18}$ соответствует диапазону нефтепродуктов, попадающих в данную акваторию [14].

В мантийной жидкости мидий легколетучих *n*-алканов не зафиксировано [2]. Можно предположить, что данный факт может быть связан, с одной стороны, с их поступлением в малых количествах и низкой чувствительностью прибора измерения, и с их летучестью, с другой. Так, экспериментально зафиксированы углеводороды с низкой температурой кипения ($C_{10} \dots C_{12}$) в мантийной жидкости мидий при добавлении дизельного топлива к находящимся в морской аквариумной воде моллюскам. В мантийной жидкости абры, отобранной в акватории с хронически высоким уровнем нефтяного загрязнения, определены в 100% случаев углеводороды C_{10} , C_{11} , C_{12} , в 60 % – C_9 , единоразды – октан C_8 . При этом концентрация октана была максимальной среди всех идентифицированных углеводородов. Присутствие летучих углеводородов может указывать на недавнее попадание свежей нефти, т. к. она со временем под влиянием внешних факторов теряет легколетучие компоненты ($C_8 \dots C_{10}$) [14].

Полученные нами расчетные характеристики индексов соотношения концентраций *n*-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода (СРІ) показали, что для мантийной жидкости абры он в среднем не превышал 1.5, а в 46% был меньше 1. Для незагрязненных нефтепродуктами проб данный показатель должен превышать 2.0. Следовательно, рассчитанные нами индексы, указывают на загрязненность пробы исследуемыми поллютантами [14].

Диапазон зафиксированных *n*-алканов у абры был до C_{36} , у нассариусов – до C_{23} . По литературным данным [2], полученный у мидий, отобранных в загрязненной акватории, диапазон ($C_{12} \dots C_{24}$) соответствовал таковому у нассариуса. В отдельных пробах отсутствовали *n*-алканы с C_{13} и C_{17} , иногда фиксировался изомер C_{14} .

Углеводороды с доминированием четных атомов углерода (C_{12} , C_{14} , C_{16}) отмечались в моллюсках, отобранных в загрязненных НУ районах. Наличие на хроматограмах неразложимого фона и низкий коэффициент СРІ также являются одним из признаков нефтяного загрязнения исследованных проб [7]. Данный индекс составлял в среднем для абры, нассариуса, мантийной жидкости абры 0.48, 0.85, 0.82 соответственно.

Известно, что НУ передаются и по пищевой цепи [15]. Ранее экспериментально установлено, что статистических отличий в количественном содержании нефтепродуктов в нассариусах-хищниках до и после кормления их абрами не отмечено. Но в качественном составе углеводородов зафиксированы некоторые изменения: увеличение концентрации легких углеводородов C_9 , C_{10} , C_{12} (концентрация C_{11} не изменилась) и снижение содержания более тяжелых углеводородов $C_{14} \dots C_{16}$.

Нефть и нефтепродукты, попадая в организм гидробионтов различного трофического уровня, накапливаются, а также трансформируются организмами. В дальнейшем они частично выводятся из тел животных. Таким образом, можно провести как качественную характеристику исследуемого процесса, так и количественную оценку потока НУ. Известно, что на гидротехнических сооружениях Севастопольского региона митилидные моллюски образуют массовые поселения. Вследствие чего, на них формируются достаточно мощные биофильтры [10, 11]. Используя полученные ранее данные о митилидном обрастании гидротехнических сооружений прибрежной акватории Севастополя [10], можно оценить интенсивность потоков НУ через поселения исследуемых обитателей прибрежной зоны моря. Интенсивность потоков НУ на бетонных конструкциях в среднем выше, чем на каменной наброске, и эквивалентна на бетонных тетраподах, наброске бетонных массивов и их кладке 228, 50 и 469 мг·сут.⁻¹·м⁻² соответственно. На каменной наброске – 22 мг·сут.⁻¹·м⁻². С учетом этого, суммарный поток НУ через поселение митилид на южном молу составляет 1.5 т·год⁻¹ (из них 1.2 на тетраподах и 0.3 т·год⁻¹ на камнях), на восточном молу – 0.4, на подводной части набережной – 1.2 т·год⁻¹.

Таким образом, суммарное количество НУ, седиментируемое митилидами исследованных сооружений, составляет около 3.1 т·год⁻¹, при

ежегодном поступлении в акваторию – порядка 200 т/год [10], что представляет около 1.5%. Кроме механического удаления нефтепродуктов, при прохождении через организм мидий также происходит качественное изменение углеводородного состава нефти. Но поскольку мидии не имеют ферментов для разложения углеводородов, это явление связывают с деятельностью внутренней микрофлоры моллюсков [7], т.е. эти процессы протекают большей частью в мантийной жидкости двустворчатого моллюска. Как уже указывалось, n-алканы, которые зафиксированы в организме мидий, принадлежат к диапазону C₁₂...C₂₄, т.е. именно эти вещества подвергаются трансформации при прохождении через организмы моллюсков. У загрязненных мидий в сравнении с контрольными образцами исчезают легкие углеводороды C₁₁...C₁₅, несколько уменьшается количество C₁₆...C₁₇, а содержание n-алканов с более высокой молекулярной массой C₁₈...C₁₃ увеличивается. То есть в мидиях накапливаются более тяжелые фракции парафиновой группы нефтепродуктов [7].

Заключение. На примере акваторий с различным уровнем нефтяного загрязнения проведен анализ углеводородного состава массовых видов моллюсков прибрежной зоны Севастополя и их участия в процессах самоочищения. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в исследуемых организмах как аллохтонных, так и автохтонных углеводородов. Проанализированные виды моллюсков активно участвуют в трансформации и имеют различную способность к накоплению нормальных алканов. Этот факт отражает широкий диапазон n-алканов у абры (до C₃₆) и почти одинаковый у нассариусов и мидий (до C₂₃ и C₂₄ соответственно). Подсчитано, что моллюски в результате своей жизнедеятельности извлекают из морской воды 3.1 т·год⁻¹ нефтяных углеводородов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ИнБЮМ по теме Государственного задания «Молисматологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2).

Литература

- Щекатурина Т.Л., Миронов О.Г. Аккумуляция углеводородов нефти двустворчатыми моллюсками *Mytilus galloprovincialis* L. // Гидробиологический журнал. 1987. Т. 23. № 2. С. 71–76.
- Тихонова Е.А., Соловьева О.В. Использование макрозообентоса для экологических исследований портовых акваторий (на примере Севастопольской бухты, Черное море) // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2015. Т. 1(67). № 1. С. 135–144.
- Ларин А.А. Особенности определения и оценка накопления углеводородов в гидробионтах Азовского моря: Дисс. ... канд. хим. наук. Ростов/н/Д, 2010. 132 с.
- Соловьева О.В., Тихонова Е.А., Миронов О.А. Загрязнение вод крымского побережья Черного и Азовского морей нефтяными углеводородами зимой 2016 года // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. №1. С. 13–18.
- Санитарно-биологические исследования прибрежных акваторий юго-западного Крыма в начале XXI века. Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2018. 276 с.
- Тихонова Е.А. Определение нефтяных углеводородов в макрозообентосе Севастопольской бухты (Черное море) // Экология моря. 2008. Вып. 76. С. 96–99.
- Миронов О.Г. Потоки нефтяных углеводородов через морские организмы // Морской экологический журнал. 2006. Т. 5. № 2. С. 5–14.
- Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси: Методические указания. М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1996. С. 18–26.
- Шляхов А.Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. М.: Недра, 1984. 222 с.
- Соловьева О.В. Митилидное обрастание отдельных гидротехнических сооружений в прибрежных акваториях Севастополя (Крым, Черное море) // Экология и строительство. 2019. № 2. С. 27–34.
- Соловьева О.В. Роль митилид (Mollusca: Mytilidae) в процессах самоочищения морской воды от нефтяных углеводородов // Экология моря. 2007. Вып. 73. С. 91–100.
- Миронов Г.Н. Фильтрационная работа и питание мидий Черного моря // Труды Севастопольской биологической станции. 1948. Т. 6. С. 338–352.
- Анисова С.Н., Лесников Л.А., Минаева Т.В., Ляшенко С.Ф. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: ВНИРО, 1990. 46 с.
- Тихонова Е.А. Передача нормальных алканов по цепи: донные осадки – *Abra segmentum* – *Nassarius reticulatus* // Экология моря. 2009. Вып. 78. С. 91–93.
- Тихонова Е.А. Исследование накопления и выведения нефтяных углеводородов моллюсками *Abra segmentum* в экспериментальных условиях // Наук. записки Терноп. нац. пед. Университету ім. В. Гнатюка. Серія: біологія. 2010. №3 (44). С. 280–282.

References

1. Shchekaturina T.L., Mironov O.G. Accumulation of oil hydrocarbons by bivalve mollusks *Mytilus galloprovincialis* L. *Gidrobiologicheskii zhurnal*, 1987, vol 23, no. 2, pp. 71–76.
2. Tikhonova E.A., Solovyeva O.V. Using macrozoobenthos for ecological studies of port water areas: A case study of the Sevastopol Bay, Black Sea. *Uchenye zapiski Krymskogo federalnogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Ser. Biologiya. Khimiya*, 2015, vol. 1 (67), no. 1, pp. 135–144.
3. Larin A.A. Peculiar features in determining and assessing hydrocarbon accumulation in hydrobionts of the Sea of Azov. Ph.D. Thesis in Chemistry. Rostov-na-Donu, 2010. 132 p.
4. Solovyeva O.V., Tikhonova E.A., Mironov O.A. Crimean coastal waters of the Black Sea and the Sea of Azov: Pollution by oil hydrocarbons in winter 2016. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2019, no. 1, pp. 13–18.
5. Sanitary biological studies of coastal water areas of south-western Crimea in the early 21st century. O.G. Mironov, S.V. Alemov (eds). *Institut morskikh biologicheskikh issledovaniy imeni A.O. Kovalevskogo RAN. Simferopol, IT "ARIAL"*, 2018. 276 p.
6. Tikhonova E.A. Oil hydrocarbon detection in macrozoobenthos of the Sevastopol Bay (Chernoe more). *Ekologiya morya*, 2008, issue 76, pp. 96–99.
7. Mironov O.G. Oil hydrocarbon flows via marine organisms. *Morskoy ekologicheskii zhurnal*, 2006, vol. 5, no. 2, pp. 5–14.
8. Methodical guidelines "Pollutant detection in samples of marine bottom sediments and suspension". Moscow, Federalnaya sluzhba Rossii po gidrometeorologii i monitoringu okruzhayushchey sredy, 1996, pp. 18–26.
9. Shlyakhov A.F. Gas chromatography in organic chemistry. Moscow, Nedra, 1984. 222 p.
10. Solovyeva O.V. Mytilid fouling of some hydrotechnical structures in the Sevastopol coastal water areas (Crimea, Black Sea). *Ekologiya i stroitelstvo*, 2019, no. 2, pp. 27–34.
11. Solovyeva O.V. The role of mytilids (Mollusca: Mytilidae) in the processes of sea water self-purification from oil hydrocarbons. *Ekologiya morya*, 2007, issue 73, pp. 91–100.
12. Mironov G.N. Filtration function and nutrition of the Black Sea mussels. *Trudy Sevastopolskoy biologicheskoy stantsii*, 1948, vol. 6, pp. 338–352.
13. Anisova S.N., Lesnikov L.A., Minaeva T.V., Lyashenko S.F. Summary list of maximum permissible concentrations (MPC) and tentatively safe exposure levels (TSEL) of harmful substances for fishery waters. Moscow, VNIRO, 1990. 46 p.
14. Tikhonova E.A. Via chain transfer of normal alkanes: Bottom sediments – *Abra segmentum* – *Nassarius reticulatus*. *Ekologiya morya*, 2009, issue 78, pp. 91–93.
15. Tikhonova E.A. Research on oil hydrocarbon accumulation and removal by mollusks *Abra segmentum* under experimental conditions. *Naukovy zapiski Ternopolskogo natsionalnogo pedagogicheskogo universitetu imeni V. Gnatyuka. Ser. Biologiya*, 2010, no. 3 (44), pp. 280–282.

HYDROCARBON COMPOSITION OF MOLLUSKS MASS SPECIES OF THE SEVASTOPOL COASTAL ZONE (BLACK SEA)

© O.V. Soloveva, E.A. Tikhonova

A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas, Russian Academy of Sciences
2, prospect Nakhimova, 299011, Sevastopol, Russian Federation

An integral part of the biochemical composition of marine hydrobionts is hydrocarbons. It can be produced both by the organisms themselves and get into them as a result of oil pollution of the environment. The aim of this work was to determine the hydrocarbon composition of some hydrobionts of the coastal waters of Sevastopol with varying degrees of oil pollution and to assess their role in the formation of self-purification potential of the water areas. The material for the study was samples of mollusks mass species inhabiting the main port water areas of the Sevastopol region and their hydraulic structures. These areas have different levels of oil pollution, which made it possible to analyze the hydrocarbon composition of mollusks mass species of the coastal zone and their participation in self-purification processes. The study was carried out with hydrobionts of the following types: filtrators from the fouling of hydraulic structures of the Sevastopol Bay – mussels *Mytilus galloprovincialis* Lam. (Lam., 1819) and the *Mytelaster lineatus* Gmel. (Gmel., 1791); detritophagus – abra *Abra segmentum* (Récluz, 1843), predator nassarius – *Nassarius reticulatus* (L., 1758). The results obtained indicate the presence of both allochthonous and autochthonous hydrocarbons in the studied organisms. The analyzed species of mollusks actively participate in their transformation and have different ability to accumulate the last. This fact reflects a wide range of n-alkanes in abra (up to C₃₆) and almost the same in nassarius and mussels (up to C₂₃ and C₂₄, respectively). Heavier fractions of the paraffin group of oil products accumulate in mussels. No volatile n-alkanes were detected in mollusks and their mantle fluid, with the exception of a single case for the mantle fluid of abra. The result obtained may indicate a fresh flow of oil and oil products. The calculated CPI indices for all groups of hydrobionts indicate their contamination with petroleum hydrocarbons. It is estimated that mollusks participating in the self-purification processes of the studied water areas extract about 3, 1 tons of petroleum hydrocarbons from sea water per a year.

Key words: port water area, coastal zone, hydrocarbon-type composition, self-purification, aquatic organisms.