

Состав липидов болгарского шельфа Черного моря

Инна А. Немировская, Евгений А. Романкевич, Александр С. Стоянов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова, АН ОНД (Москва)
Институт океанологии, БАН (Варна)

В развитие работ по биогеохимическому исследованию болгарского шельфа Черного моря, начатых в 1982 — 1983 гг. (Биогеохимические..., 1987), представлены данные по составу липидов и их фракций — алифатических и полициклических углеводородов (УВ) в воде, взвеси и осадках. Пробы были отобраны в 30-ом рейсе НИС „Академик“ в ноябре 1986 г. Схема отбора проб приведена на рис.1.



Рис.1. Схема отбора проб (на ст.ст.5 и 6 пробы донных осадков отобраны в 1983 г.)

Северо-западная часть Черного моря — акватория, где из-за поступления большого количества органических и органо-минеральных веществ с речным стоком, эоловыми выносами, из-за высокой продуктивности фитопланктона и значительной антропо-

генной нагрузки в составе липидов широко представлены как природные, так и техногенные органические соединения (в том числе и продукты нефтяного ряда). При изучении липидов морских организмов и нефтяных загрязнений используется один и тот же методический подход: извлечение их из различных объектов органическими растворителями. Поэтому изучение липидов, их содержания и состава в различных формах миграции способствует не только исследованию поведения этой фракции органического вещества (ОВ), но и уточнению принятых на сегодня критериев выделения соединений нефтяного (техногенного) и естественно-фоновое происхождения.

Методика исследования. Тонкий поверхностный слой (ТПС, ~ 300µm) отбирали пробоотборником, рекомендованным в руководстве Межправительственной океанографической комиссией (МОК) Юнеско в 1985 г., который состоит из сетчатого хромированного экрана треугольной формы со стороны 50 см, площадью 1560 см² толщина хромированной нити — около 0,2 мм, площадь ячейки 1 мм². Морскую воду отбирали виниловым батометром, верхний слой донных осадков — дночерпателем „Океан-50“, взвесь выделяли при фильтрации 4 - 30 л воды через стекловолоконные фильтры GF/F (~ 1,2 µm). Липиды экстрагировали из воды четыреххлористым углеродом (Н е м и р о в с к а я, З у б а к и н а, 1987), из взвеси — смесью хлороформ:метанол (2:1), из осадков — при горячем омылении метанолом и хлороформом. Концентрацию липидов определяли ИК-методом по полосе поглощения 2930 см⁻¹. Алкано-нафтеновую фракцию выделяли пентаном на силикагеле (колоночная хроматография), состав алканов определяли методом газожид-

костной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе GC-180, фирмы ТБТ (Франция), с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 30 м, заполненной SE-30. Температура термостата программировалась от 110 до 300°C со скоростью 5°C/min, испаритель и детектор термостатировали при 350°C, газ-носитель — гелий. Концентрацию полициклических ароматических УВ (ПАУ) определяли флуоресцентным методом в эквиваленте хризена. Измерения проводили на спектрофлуориметре ФИКА 55 МКП (Франция), $\lambda_{\text{воз}} 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{измер}} 360 \text{ nm}$.

Содержание L_b и диапазон изменения концентрации выше, чем L_p . Такое поведение L_b обусловлено гидрофобностью липидов и лабильностью самих взвесей. В шельфовых акваториях содержание взвесей значительно выше, чем в центральных районах моря. Этому способствует высокая продуктивность Варненского залива, дополнительная поставка взвешенных веществ с водами южного течения (транс-

Т а б л и ц а 1. Содержание и состав липидов в воде и взвеси

№ станции	Горизонт	Объект	Концентрация липидов, $\mu\text{g/l}$	Алканы		ПАУ	
				$\mu\text{g/l}$	% от Σ липидов	$\mu\text{g/l}$	% от Σ липидов
15	ТПС	раств.	398	62,4	15,7	9,40	2,40
		взвеш.	1500	345,0	23,1	34,40	2,30
	1 м	раств.	23	6,4	27,8	0,24	1,00
		взвеш.	90	22,4	24,9	0,32	0,80
7	1 м	раств.	26	3,4	13,1	0,30	1,25
		взвеш.	90	22,4	24,9	0,34	0,47
8	ТПС	раств.	398	95,7	24,0	7,00	1,80
		взвеш.	1327	123,0	9,3	8,00	0,60
	1 м	раств.	10	5,0	50,4	1,00	10,30
		взвеш.	32	18,8	58,8	0,40	1,30
		раств.	18	5,3	29,4	0,50	2,50
9	ТПС	раств.	619	5,2	8,4	7,10	1,20
		взвеш.	1010	224,0	22,2	7,10	0,71
	1 м	раств.	21	3,4	16,1	1,10	5,20
		взвеш.	49	18,0	36,7	0,20	0,30
10	1 м	раств.	44	3,8	8,6	0,6	1,30
		взвеш.	28	9,9	22,5	0,1	0,40

Результаты и обсуждения. В табл. 1 приведены данные по определению концентраций липидов, алканов и ПАУ. Коэффициент накопления растворенных (L_p) и взвешенных (L_b) липидов в ТПС ($K = C_{\text{ТПС}}/C_{1\text{м}}$) изменялся от 17 до 40, что больше, чем в среднем по Черному морю, где K изменялся от 4 до 10 (С и м о н о в и др., 1986). Необходимо отметить, что в ТПС происходит лишь слабое концентрирование углерода растворенного ($K=1,3$) и взвешенного ($K=3,5$) ОВ. Строение этого граничного слоя, а также структурные особенности липидов способствуют столь высокому накоплению этих соединений в ТПС.

формированные воды р. Дунай), а также сток вод с суши. Примечательно, что для более консервативной растворенной формы липидов их содержание в ТПС, в среднем 472 $\mu\text{g/l}$, сопоставимо с данными, полученными в 1983 г. в среднем по Черному морю — 430 $\mu\text{g/l}$ (С и м о н о в и др., 1986). Однако в поверхностных водах, согласно нашим данным для Варненского залива, содержание L_p значительно снизилось (в 5 — 10 раз). Уменьшение концентрации L_p связано, скорее всего с тем, что в 1983 г. их извлекали из 21 воды, а в 1986 г. — из 20 — 40 л. Увеличение объема пробы снижает реактивный фон, а следовательно и концентрацию. Экстракция ли-

пидов из большого объема воды способствует получению более корректных результатов.

В поверхностных водах содержание L_B в среднем в 2 раза выше, чем L_P , при меньшем разбросе концентраций, чем для L_B из ТПС. Согласно полученным данным наиболее высокие концентрации для L_B отмечены на ст.15 в ТПС и на ст.7 в поверхностных водах (к сожалению из-за волнения не удалось отобрать ТПС на ст.7), то есть в районах максимально приближенных к берегу (рис.2), концентрации же L_P значительно стабильнее.

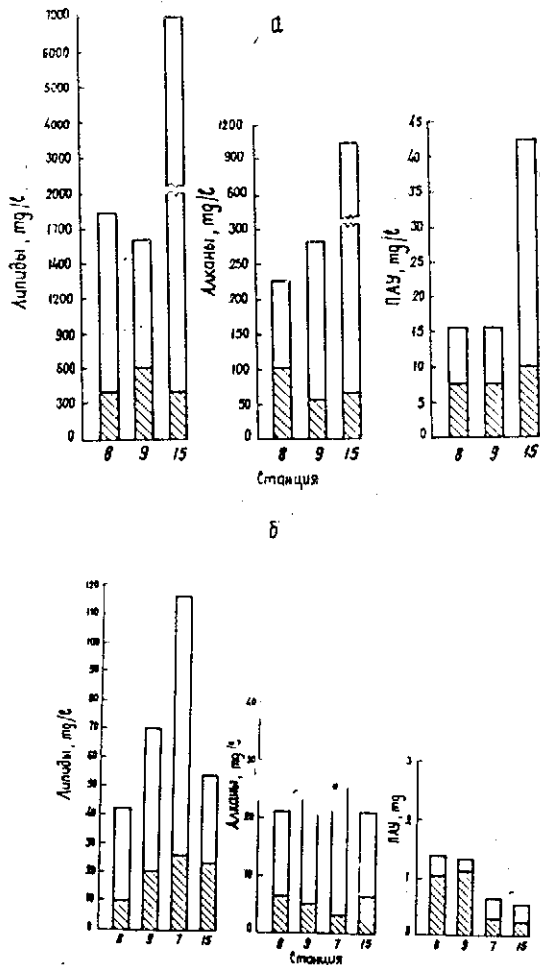


Рис.2. Содержание липидов, алканов и ПАУ в воде (1) и взвеси (2) в ТПС (а) и на глубине 1 м (б)

Количество растворенных алкало-нафтенных УВ в среднем составило 18,4%, а во взвеси — 29,3% от содержания липидов. Благодаря гидрофобным свойствам, алканы в большей степени сорбируются взвесями. Обращает на себя внимание тот факт, что относительно содержание алканов несколько ниже в прибрежных зонах по сравнению с мористыми. Такое поведение алканов обусловлено их малой стойкостью по сравнению с другими классами УВ при биохимической трансформации нефтяных загрязнений. Было показано (Т j i s s e n i, Q a b e r g, 1983), что даже при температурах 1 — 3°C в природных условиях пленка сырой нефти быстро трансформируется, причем через 4 дня содержание смолисто-асфальтовой фракции увеличивается с 4,2 до 24%, за счет уменьшения доли алканов. При химическом окислении алканов, уплотнения структур и конденсации образуются асфальтеновые соединения. В результате этих процессов в прибрежных более загрязненных районах моря возрастает доля неуглеводородных компонентов. Поэтому открытых акваторий моря будут достигать УВ, обладающие максимальным временем полураспада.

Диапазон изменений концентраций ПАУ значительно ниже, чем алканов: 8,12 — 9,38 $\mu\text{g/l}$ в ТПС и 0,30 — 0,59 $\mu\text{g/l}$ в поверхностных водах, их доля составила в среднем для ПАУ_P — 2,98%, а для ПАУ_B — 0,85%. Среди нефтяных УВ доля аренов значительно ниже, чем алканов, а их изменение как более устойчивого класса протекает в меньшей степени. К тому же ПАУ практически не синтезируются в природной среде. Поэтому концентрации в изучаемых объектах достаточно стабильны. Эти выводы подтверждают результаты изучения распределения ПАУ в Средиземном море, где горизонтальные перепады их концентраций не превышали 1,3 $\mu\text{g/l}$ при среднем содержании 0,5 $\mu\text{g/l}$, а в наиболее загрязненном районе Северной Атлантики — 0,2 — 3,0 $\mu\text{g/l}$, при средней концентрации 0,8 $\mu\text{g/l}$ (О р л о в а, Ж у к, 1986), то есть в диапазоне 0,3 — 0,8 $\mu\text{g/l}$ изменяется фоновое содержание ПАУ в различных районах Мирового океана.

Примечательно, что если доля алканов выше во взвесах, то относительное содер-

жание более полярных аренов в больше растворенной форме (рис.2).

Между содержанием липидов и концентрациями алканов и ПАУ обнаружены значимые корреляции: $r_{Л_{p-ал}} = 0,84$; $r_{лв-ал_v} = 0,86$; $r_{Л_{p+v}-ПАУ_{p+v}} = 0,74$. Таким образом, наличие различных источников загрязнения не нарушает вышеуказанных корреляционных зависимостей, видимо, из-за существования мощного механизма трансформации, который обуславливает быстрое возвращение системы круговорота ОВ в состояние динамического равновесия. Этот вывод подтверждает исследование молекулярного состава алканов. Во всех исследованных пробах преобладали высокомолекулярные гомологи с числом атомов углерода более 23-х (табл. 2). Максимум в спектрах алканов соответствовал $H-C_{25}$, (рис.3) с явным доминированием нечетных УВ, СРІ для высокомолекулярных соединений больше 1, то есть можно предполагать, что терригенные УВ вносят значительный вклад в состав алканов исследуемого района.

Нефтяному распределению наиболее соответствует спектр алканов взвеси, вы-

вать о влиянии нефтяных загрязнений. Но и в этой пробе в высокомолекулярной области наблюдается явное преобладание нечетных гомологов $C_{25} - C_{31}$, что, видимо, связано с влиянием наземной растительности.

Осреднение полученных данных показывает, что в распределении алканов в растворенной и взвешенной формах много общих черт: практически равное количество низко- и высококипящих гомологов (соответственно 0,49 и 0,52); преобладание фитана над пристаном; доминирование пентакозана. Сходство углеводородных спектров воды и взвеси свидетельствует об идентичности источников их формирующих. Низкие концентрации пристана указывают на то, что зоопланктон оказывает лишь слабое влияние на формирование состава алканов.

Донные осадки в исследуемом районе представлены зеленовато-серыми слабоизвестковистыми алеврито-пелитовыми илами с включением обломком и целых раковин моллюсков. Согласно данным табл.3 содержание липидов колебалось от 0,015 до 0,143% от воздушно-сухого осад-

Т а б л и ц а 2. Параметры распределения алканов в воде и взвеси

№ станции	Горизонт	Объект	$\frac{\sum(C_{12} + C_{22})}{\sum(C_{23} + C_{35})}$		C_{17}/C_{18}	$C_{17}/i-C_{19}$	$C_{18}/i-C_{20}$	$i-C_{19}/i-C_{20}$	СРІ	Доминирующие пики	
15	ТПС	раств.	0,95	0,90	1,35	1,04	0,98	1,20		C_{18}, C_{25}	
		взвеш.	2,30	0,83	0,98	1,10	0,33	1,84		C_{18}, C_{19}	
		1 м	раств.	0,55	1,02	1,35	0,95	0,70	1,98		C_{16}, C_{25}
		взвеш.	0,42	1,84	0,55	0,70	2,33	2,40		C_{16}, C_{17}, C_{25}	
7	ТПС	раств.	0,32	1,04	1,39	0,80	0,60	1,66		C_{25}	
		взвеш.	0,24	0,92	1,25	0,50	0,48	1,92		C_{25}	
9	ТПС	раств.	0,69	0,87	1,46	0,78	0,46	2,43		C_{25}	
		взвеш.	0,67	0,66	1,07	0,76	0,47	1,14		C_{19}, C_{25}	
		1 м	раств.	0,35	0,85	1,20	0,90	0,80	1,12		C_{25}
		взвеш.	0,35	0,82	1,07	0,69	0,53	1,20		C_{25}	

деленной из ТПС на ст.15 (рис.3—а). В этой пробе в низкотемпературной области доминируют алканы $C_{18} - C_{20}$, что характерно для выветренных нефтепродуктов. Кроме того, преобладание фитана над пристаном ($i-C_{19}/i-C_{20}$) и наличие горба неразделенных нафтено-ароматических соединений также может свидетельство-

вать о влиянии нефтяных загрязнений. Но и в этой пробе в высокомолекулярной области наблюдается явное преобладание нечетных гомологов $C_{25} - C_{31}$, что, видимо, связано с влиянием наземной растительности.

Осреднение полученных данных показывает, что в распределении алканов в растворенной и взвешенной формах много общих черт: практически равное количество низко- и высококипящих гомологов (соответственно 0,49 и 0,52); преобладание фитана над пристаном; доминирование пентакозана. Сходство углеводородных спектров воды и взвеси свидетельствует об идентичности источников их формирующих. Низкие концентрации пристана указывают на то, что зоопланктон оказывает лишь слабое влияние на формирование состава алканов.

Донные осадки в исследуемом районе представлены зеленовато-серыми слабоизвестковистыми алеврито-пелитовыми илами с включением обломком и целых раковин моллюсков. Согласно данным табл.3 содержание липидов колебалось от 0,015 до 0,143% от воздушно-сухого осад-

ка, или 4,19 — 6,79% от $C_{орг}$. Для того, чтобы получить более полное представление о составе липидов включены данные для верхнего слоя осадков, отобранных в этом же районе в 1983 г. (Б е л я е в а, 1987). Необходимо отметить, что несмотря на то, что липиды были выделены различными способами (в работе Б е л я -

Т а б л и ц а 3. Состав липидов верхнего слоя донных осадков

№ станции	Глубина, м	Горизонт, см	Сорг.		Липиды		Состав алканов					ПАУ, % от липидов	
			%	Сорг.	% от Сорг.	н-С17 f-С19	н-С18 f-С20	i-С19 f-С20	$\frac{\sum(C_{14} + C_{22})}{\sum(C_{23} + C_{35})}$	СРП	Доминирующие пики	липидов	
													%
7	28	0-3	0,83	0,049	0,01	8	0,69	0,57	0,91	0,64	2,07	C ₁₆ , C ₂₂ , C ₂₅	0,4
7*	16	0-1 1-3	1,02 1,09	0,060 0,061	5,88 5,60		1,41 8,48	0,77 0,90	0,81 0,78	0,75 0,57	1,55 2,49	C ₁₆ , C ₂₅ C ₁₇ , C ₂₅	
9	110	0-5	2,09	0,142	6,79	10	0,89	0,73	0,97	0,43	1,43	C ₁₆ , C ₂₂ , C ₂₅ , C ₂₇	1,2
10	80	0-5	0,68	0,045	6,61	7	0,86	0,78	1,32	0,48	1,55	C ₁₆ , C ₂₅	0,3
6*	16	0-1	0,30	0,019	6,33		6,16	1,46	0,88	0,92	1,23	C ₁₆ , C ₂₇ , C ₂₉	
5*	26	0-1 1-3	0,44 0,62	0,041 0,26	9,32 4,19		2,52 2,43	1,66 1,29	0,67 0,85	0,71 0,64	1,50 1,42	C ₁₆ , C ₂₅ , C ₂₇ C ₁₆ , C ₂₅ , C ₂₉	
15	10	0-5	0,89	0,056	6,33	18	1,39	0,78	0,75	0,69	2,68	C ₁₆ , C ₂₅ , C ₂₇	0,3

* Данные взяты из работы Беляевой (1987).

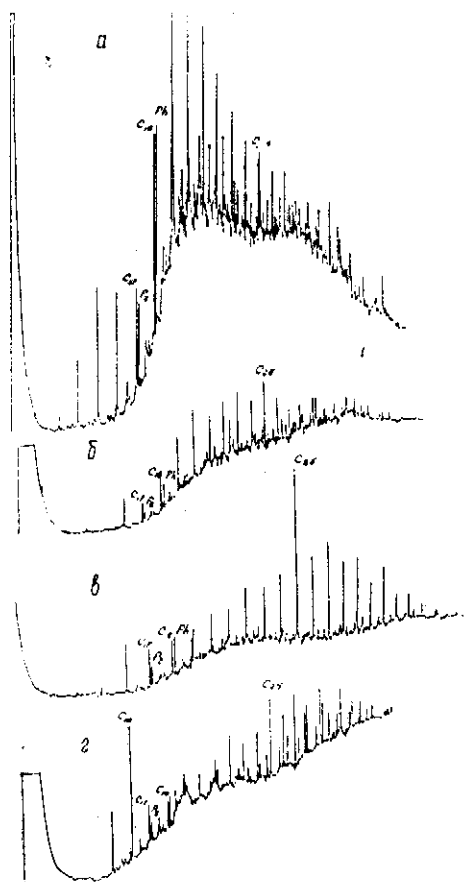


Рис.3. Хроматограммы алканов ст.15

а — взвесь из ТПС; б — взвесь (1 м); в — вода (1 м); г — верхний слой донных осадков

е в а (1987) — низкомолекулярной экстракцией смесью метанол-хлороформ, а мы использовали метод щелочного омыления кипящим метанолом и хлороформом) относительно их содержание в составе Сорг и характер распределения, в целом, близкое.

На мелководных прибрежных станциях (ст.7, 15) доля липидов в составе ОВ несколько ниже по сравнению с мористыми, что скорее всего связано с относительно большим содержанием на мелководье других классов органических соединений.

Состав липидов осадков значительно отличается от воды и взвеси. Доля алканов в липидах осадков составляет 7 —

19%, а ПАУ — 0,3 — 1,3%. Максимальное содержание алканов обнаружено на ст.15, расположенной в Бургаском заливе, а ПАУ — на самой глубоководной из всех станции (ст.9). Сравнительно низкое относительное содержание липидов и алканов связано с тем, что ОВ в верхнем слое осадков малообразовано.

Спектр алканов осадков имеет бимодальный характер с двумя максимумами: в низкомолекулярной области преобладают C15-C17, а в высокомолекулярной — серия нечетных гомологов C25-C29 (рис.3—г). Во всех поверхностных пробах доминировал гексадекан, причем концентрация Н-С16 в 8-9 раз превышала содержание соседних гомологов, а на ст.6 его доля в слое 0 — 1 см достигала 28% (Б е л я е в а, 1987). Примечательно, что в слое осадков 1 — 3 см максимум в спектрах алканов смещался к УВ Н-С15 и Н-С17, то есть состав алканов резко варьирует в тонких слоях осадков. Присутствие гексадекана в числе репрезентаторов состава низкомолекулярных алканов отмечалось также для осадков эстуария р. Дунай (Н е м и р о в с к а я, С т о я н о в, 1988).

Появление Н-С16 в числе доминант спектра низкомолекулярных алканов нельзя объяснить влиянием нефтяного загрязнения, так как распределение УВ даже в спектрах взвеси из ТПС значительно отличается от нормального, свойственного нефтяным алканам. По-видимому, гексадекан возникает в микробных процессах, связанных с восстановительными условиями на границе вода—дно. В пользу этого заключения может свидетельствовать доминирование четных гомологов в низкотемпературной области.

Все исследованными нами пробы осадков отличаются повышенным содержанием высокомолекулярных алканов с явным преобладанием нечетных гомологов. Однако средние значения для СР1 — 1,51, ниже, чем для алканов эстуария р. Дунай, где СР1 = 2,46 (Н е м и р о в с к а я, С т о я н о в, 1988). Это говорит о меньшем вкладе терригенного ОВ в состав алканов исследуемой акватории, так как высокомолекулярные нечетные алканы поступают в морскую среду от УВ наземной растительности.

Заключение. Суммируя приведенные

Заключение. Суммируя приведенные данные можно заключить, что на формирование состава липидов в данной акватории большое влияние оказывают планктон и наземная растительность. Признаки, характерные для нефтяных УВ, обнаружены лишь в алканах взвеси из ТПС со ст. 15. В остальных пробах нефтяные УВ по сравнению с биогенными имеют сильно подчиненное значение. На прибрежных станциях не установлено роста концентрации алканов и ПАУ относительно мористых. Причем ни в одной из проб в поверхностных водах содержание Лр, а тем более алканов и ПАУ не достигло величины $50 \mu\text{g/l}$ — ПДК для нефтяных УВ. Преобладание биогенных УВ над нефтяными установлено также для алканов воды и взвеси района Клайпеды (Белыев, 1986). Такой состав липидов и УВ в районах с постоянными нефтяными загрязнениями связан с высокими скоростями разложения нефтепродуктов. Было показано (Бронфман и др., 1987), что зоны, характеризующиеся максимальной скоростью распада нефтепродуктов, как правило, локализованы в пределах солоноватых, обогащенных биогенными и взвешанными веществами приустьевых районов Черного моря, а наиболее медленно деструкция нефтепродуктов происходит в открытых районах моря, удаленных от материкового стока. В северо-западной части моря из-

за резких контрастов физико-химических характеристик и интенсивности биохимических процессов обнаружены особенно существенные различия в скоростях распада дизельного топлива ($0,04 - 0,48 \text{ сут}^{-1}$), которое, в основном, определяется деструкцией n-алканов. Таким образом, содержание n-алканов нельзя однозначно отождествлять с нефтяными УВ, а следовательно n-алканы не могут служить носителем достаточной информации о величине потока нефтяных УВ в морскую среду. Для суждения о нефтяном загрязнении акватории необходимо знать не только количество отдельных соединений алифатического или ароматического ряда, но также исследовать изменения в составе липидов по сравнению фоном, которое может происходить как за счет продуктов деградации нефтяных компонентов, так и за счет изменения продуцентов и генезиса ОВ.

В связи с различиями в составе липидов воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков в дальнейшем необходимо уделить больше внимания процессам, происходящим в граничных зонах вода — атмосфера, вода — дно, изменчивости этой фракции ОВ в процессах раннего диагенеза, на основании методики, которая позволяет корректно проводить сопоставление липидов в различных объектах.

Литература

Белыев, А. Н. 1986. Сравнительная характеристика алканов морской воды и взвеси в районе г. Клайпеды. — В: Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М., Наука. 182—187. Белыев, А. Х. 1987. Алканы и связанные жирные кислоты в донных осадках Болгарского шельфа. — В: Биогеохимические исследования Болгарского шельфа. М., ИО АН СССР, 80—94. Биогеохимические исследования болгарского шельфа. 1987 (под редакцией В. А. Романкевича). М., ИО АН СССР, 175 с. Бронфман, А. Н. и др. 1987. Пространственно-временные особенности деструкции нефтепродуктов в море. — В: Химия и биология морей. М., Гидрометеоиздат, 79—91. Немировская, И. А., А. Н. Зубакина. 1987. Комплексная схема исследования неф-

тяного загрязнения. — Тр. ГОИН, вып. 187, 58—66. Немировская, И. А., А. С. Стоянов. В печати. Липиды донных осадков эстуария р. Дунай. — Океанология (С.). Орлова, И. Г., М. А. Жук. 1986. Пространственно-временное распределение ароматических углеводородов в бассейне Северной Атлантики. — Метеорология и гидрология, №5, 73—79. Симонов, А. И., И. А. Немировская, А. Н. Зубакина. 1986. Органические соединения воды и взвеси поверхностного слоя Черного моря. — Океанология (С.), 16, 18—25. Tjissen, K., A. A. Aberg. 1983. Photochemical transformation and degradation of petroleum residues in the marine environment. — Chemosphere, 12, No11/12, 1373-1394.

Composition of the lipids on the Bulgarian Black Sea shelf zone

Inna A. Nemirovskaya, Evgeny A. Romankevich, Alexander S. Stoyanov

(Summary)

Data of composition and content of lipids in water, suspended matter and the surface layer of bottom sediments is cited. No increase of the concentration of alkanes and surface active substance is found out at the coastal stations compared to the open sea

stations. It is shown that the plankton and eath vegetation greatly affect the composition of lipids. Oil hydrocarbons appear to be secondary in significance in composition with biogenic hydrocarbons.

Поступила 18.12.1988 г.