

УДК 547.256.2:543.544

Н.Н. Хромых, Л.Р. Копыленко, Т.И. Катышкова

АЛИФАТИЧЕСКИЕ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГИДРОБИОНТАХ СЕВЕРНОГО И КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНОВ

Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения нефтепродуктам принадлежит одно из первых мест. При попадании в моря и океаны нефтепродукты разделяются на агрегатные фракции в виде поверхностных пленок, взвесей и эмульсий, осаждаются на донных отложениях и аккумулируются водными организмами, являющимися своего рода “депо”, из которого нефтепродукты могут снова поступать в воду. В морской среде углеводороды нефти (УН) распределяются по трофическим цепям, концентрируются в гидробионтах и аккумулируются в млекопитающих и птицах, питающихся рыбой. УН могут долго мигрировать из одних объектов в другие, расширяя круг вторичных источников. В ходе трансформации УН могут образовываться еще более токсичные соединения, чем исходные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и стойкие к микробиологическому расщеплению. Нефтепродукты, как и ксенобиотики, оказывают существенное влияние на физиологический статус морских организмов [Эйхлер, 1993].

Полиароматические углеводороды (ПАУ), являющиеся, как и алифатические углеводороды, составной частью всех известных в настоящее время нефтей, относятся к самой большой группе канцерогенов, насчитывающей более 1000 соединений. Эти приоритетные загрязнители включены в списки ЕС, ЕРА и России, согласно которым обязательному определению в питьевой, поверхностных и сточных водах подлежат 16 соединений: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β)флуорантен, бенз(κ)флуорантен, 3,4бенз(α)пирен, дибенз(α,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен и индено(1,2,3 – cd)пирен.

Тем не менее на сегодняшний день в гидробионтах и продуктах из них (за исключением копченой продукции, в которой регламентируется только содержание 3,4 бенз(α)пирена), содержание углеводородов не нормируется.

Это обусловлено в первую очередь сложностью их определения в биопробах. Некоторые ПАУ, обладающие сильновыраженными канцерогенными свойствами, имеют очень низкие ПДК, и поэтому требуют не только специальной пробоподготовки, позволяющей удалить “мешающие” анализу соединения, но и чувствительных и селективных методов для их определения [Другов, Родин, 1999]. Чаще всего для этой цели используют ВЭЖХ с УФ- детектором на диодной матрице или флуоресцентным детектором. Однако используемый в настоящей работе метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) считается более надежным, т.к. с его помощью можно однозначно идентифицировать ПАУ, особенно после соответствующей очистки исходной матрицы (надежность идентификации ПАУ с помощью ХМС не менее 90–95%).

Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали некоторых промысловых рыб вылова 2002–2003 гг. из бассейнов Баренцева и Каспийского морей. Образцы подвергали щелочному гидролизу с последующей экстракцией фракции неомыляемых липидов и выделением из нее суммарных углеводов на колонке с кислотой окисью алюминия (IV степень по Брокману). В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный аналог исследуемых соединений – d10-антрацен.

Хромато-масс-спектрометрический анализ ПАУ и н-алканов осуществляли на приборе Hewlett Packard HP-5973 на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной фазой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мк) в режиме программирования температуры от 50 до 300 °C; температура инжектора составляла 300 °C; скорость сканирования 1 спектр/с, диапазон регистрируемых масс 50–500 в режиме полного ионного тока и селективные ионы в режиме анализа н-алканов и следовых количеств ПАУ. Ионизирующее напряжение 70 В.

Идентификацию компонентов проводили:

- по полным масс-спектрам с учетом особенностей диссоциативной ионизации различных классов органических соединений;
- по данным библиотечного поиска в библиотеках WILEY DATE BASE и NBS;
- по характеристическим ионам для приоритетных загрязнителей (полиароматических соединений);
- по селективным ионам для анализируемых ПАУ и н-алканов.

Количественное определение индивидуальных ПАУ и н-алканов проводили методом абсолютной калибровки, используя количественные смеси ПАУ фирмы “SUPELCO” (США) и н-алканов C₁₂–C₃₄ фирмы “GASUKURO KOGYO” (Япония).

Результаты и их обсуждение

Результаты сравнительных исследований по определению содержания алифатических и полиароматических углеводов в мышечной ткани основных промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов представлены в табл. 1 и 2.

Суммарное содержание углеводов для гидробионтов Северного бассейна колеблется в широких пределах: от 6,56 мг/кг (зубатка) до 20,54 мг/кг (камбала). Для гидробионтов Каспийского бассейна этот показатель изменяется от 11,88 мг/кг (вобла) до 31,92 мг/кг (осетр). Для белуги суммарное содержание углеводов значительно выше и составляет 97,19 мг/кг.

В мышечной ткани рыб идентифицированы алифатические углеводороды C₁₂–C₃₄, при этом доминирующими являются высокомолекулярные н-алканы C₂₃–C₃₄, содержание которых колеблется от 70,5% (зубатка) до 93,3% (ледяная рыба). Эти данные могут свидетельствовать о биогенном происхождении углеводов. Для гидробионтов Каспийского бассейна это содержание изменяется от 75,5% (вобла) до 89,1% (белуга), и только в севруге отмечено преобладание низкомолекулярных углеводов (53,3%).

Из числа ПАУ идентифицировано 16 соединений, из которых приоритетными для рыб как Северного, так и Каспийского бассейнов являются фенантрен и антрацен. Суммарное содержание их колеблется для Северного бассейна в диапазоне от 1,34 мкг/кг (ледяная рыба) до 91,13 мкг/кг (зубатка), для Каспийского бассейна – от 5,08 мкг/кг (лещ) до 51,49 мкг/кг (белуга). Кроме того, в мышечной ткани мойвы, палтуса и наваги отмечено высокое содержание нафталина и аценафтилена, в несколько раз превышающее их количество в гидробионтах Каспийского бассейна.

В мышечной ткани практически всех исследованных рыб обнаружены такие канцерогенные углеводороды, как бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β,κ)флуорантен, бенз(ε)пирен и 3,4бенз(α)пирен. Содержание 3,4бенз(α)пирена, который регламентируется в копченой продукции на уровне 1,0 мкг/кг, в мышцах палтуса составило 1,05 мкг/кг, а в мышцах наваги превышает этот показатель в 2 раза.

Таблица 1. Содержание н-алканов и ПАУ в гидробионтах Баренцева моря, мкг/кг

Компонент	Сайда	Ледяная	Мойва	Камбала	Треска	Палтус	Навага	Зубатка
n-C ₁₂	180,6	64,1	127,1	321,9	96,1	104,3	171,5	96,2
n-C ₁₃	121,4	89,2	96,2	219,1	58,3	105,1	153,6	71,4
n-C ₁₄	101,1	н.о	101,5	450,8	85,7	273,5	225,2	н.о
n-C ₁₅	68,6	66,6	93,5	672,4	247,2	151,1	103,8	97,0
n-C ₁₆	98,0	67,6	85,1	394,6	212,3	99,4	96,5	101,1
n-C ₁₇	104,6	80,0	80,1	439,2	329,5	86,1	69,6	174,2
n-C ₁₈	91,7	н.о	62,8	396,2	195,6	71,1	63,9	230,0
n-C ₁₉	51,6	83,2	55,2	243,9	233,7	60,1	51,1	310,4
n-C ₂₀	86,1	47,8	64,2	219,4	280,6	80,4	57,2	200,1
n-C ₂₁	256,6	99,4	91,5	208,6	297,1	99,2	83,7	274,7
n-C ₂₂	681,5	326,6	174,5	304,5	325,4	195,1	219,5	325,5
n-C ₂₃	1149,8	610,2	263,2	416,4	630,9	360,1	240,0	705,0
n-C ₂₄	1364,3	1367,9	369,7	887,5	1111,1	494,0	290,4	910,2
n-C ₂₅	1713,3	1834,8	526,8	1864,5	2343,7	705,0	893,7	1050,5
n-C ₂₆	1843,8	1908,3	922,9	2200,1	2737,5	931,5	1062,5	743,8
n-C ₂₇	1551,1	1990,6	1046,2	2937,1	2431,8	1028,1	975,0	410,1
n-C ₂₈	1289,5	1653,4	1234,7	2731,7	2202,6	941,3	694,2	249,1
n-C ₂₉	1066,5	1303,1	810,3	1803,4	1543,4	710,2	641,1	174,4
n-C ₃₀	639,3	1045,5	735,8	1400,4	969,8	423,8	449,8	101,5
n-C ₃₁	410,5	595,4	693,1	954,4	675,6	301,0	348,7	93,2
n-C ₃₂	268,7	362,2	351,0	643,2	422,5	180,1	249,7	74,6
n-C ₃₃	116,1	181,4	210,2	475,3	318,1	105,0	200,0	н.о
n-C ₃₄	70,9	96,7	154,1	310,1	269,8	90,6	121,6	н.о
Сумма C ₁₂ -C ₃₄	13325,6	13873,7	8349,5	20494,4	18018,3	7595,7	7462,3	6392,9
% C ₁₂ -C ₂₂	13,8	6,7	12,4	18,9	13,1	17,4	17,4	29,4
Нафталин	11,20	6,27	60,71	6,57	3,81	47,06	41,97	10,13
Аценафтилен	10,31	8,62	71,45	1,11	4,12	21,16	18,10	6,15
Аценафтен	1,15	6,47	н.о	9,27	н.о	5,81	7,15	4,42
Флуорен	4,04	0,42	н.о	н.о	20,61	10,62	20,16	8,14
Фенантрен+антрацен	5,40	1,34	6,95	21,96	38,50	14,15	69,51	91,13
Флуорантен	0,47	0,19	0,71	2,12	4,12	1,17	1,44	1,64
Пирен	0,25	н.о	2,42	2,59	30,87	2,54	11,29	4,04
Бенз(α)антрацен	2,18	н.о	0,10	н.о	н.о	0,65	н.о	0,36
Хризен	1,33	0,35	0,20	1,07	1,13	0,98	0,39	1,63
Бенз(β,κ)флуорантен	0,44	0,67	0,35	0,45	н.о	0,95	н.о	1,97
Бенз(ε)пирен	н.о	0,25	0,20	0,30	2,78	3,12	0,62	0,71
Бенз(α)пирен	0,89	н.о	0,20	н.о	н.о	1,05	1,96	0,34
Перилен	0,44	н.о	н.о	0,87	0,20	н.о	0,53	0,40
Инденопирен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,10	н.о
Дибенз(α,h)антрацен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,11	н.о	н.о
Бенз(g,h,i)перилен	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	0,45	н.о	0,10
Сумма ПАУ	38,10	24,58	143,29	46,31	106,14	109,82	173,22	131,16
Сумма УВ	13363,7	13898,3	8492,8	20540,7	18124,4	7705,5	7635,5	6524,1

Примечание. Здесь и в табл. 2 н.о. — не обнаружен.

Таблица 2. Содержание н-алканов и ПАУ в гидробионтах Каспийского бассейна, мкг/кг

Компонент	Белуга	Осетр	Севрюга	Лещ	Сазан	Вобла
n-C ₁₂	2122,3	956,8	2301,5	141,1	71,2	96,6
n-C ₁₃	542,5	618,0	593,5	105,3	96,0	127,1
n-C ₁₄	504,5	533,2	534,7	91,2	149,3	194,1
n-C ₁₅	646,8	521,7	467,7	83,3	185,1	106,6
n-C ₁₆	483,4	429,4	365,4	97,0	91,1	93,3
n-C ₁₇	1237,5	611,2	1539,0	105,7	100,3	129,5
n-C ₁₈	626,1	352,8	230,9	196,1	96,4	201,0
n-C ₁₉	344,6	215,6	187,4	328,3	298,0	422,2
n-C ₂₀	411,4	275,4	360,3	516,0	310,2	711,1
n-C ₂₁	1060,9	689,2	370,4	344,8	144,0	510,2
n-C ₂₂	2561,5	590,7	316,4	269,1	105,1	300,1
n-C ₂₃	5089,0	1187,9	511,7	427,9	358,1	427,9
n-C ₂₄	10227,7	3086,5	1079,6	710,1	964,1	816,1
n-C ₂₅	14292,7	5189,5	1969,6	1106,4	2014,4	1506,0
n-C ₂₆	13754,3	3898,7	1382,3	1481,5	2865,5	1726,4
n-C ₂₇	11094,7	3396,3	856,6	2001,4	2341,1	1204,0
n-C ₂₈	11592,7	3236,5	543,1	1710,0	1503,5	1041,5
n-C ₂₉	10138,8	2234,2	723,3	1221,5	1000,3	800,7
n-C ₃₀	7480,0	1911,2	607,9	916,0	718,2	621,4
n-C ₃₁	1677,5	909,3	225,7	621,2	326,0	317,1
n-C ₃₂	528,0	441,2	141,2	310,5	210,1	221,2
n-C ₃₃	324,1	233,3	172,4	174,1	171,6	151,7
n-C ₃₄	266,0	357,0	92,3	105,0	110,3	96,0
Сумма C ₁₂ -C ₃₄	97006,9	31875,5	15572,8	13063,6	14229,8	11821,6
% C ₁₂ -C ₂₂	10,9	18,2	46,7	17,4	11,6	24,5
Нафталин	26,17	4,40	7,91	9,96	3,05	5,93
Аценафтилен	21,10	3,12	41,65	7,14	2,43	6,80
Аценафтен	2,03	н.о.	н.о.	н.о.	0,97	1,57
Флуорен	4,48	1,36	5,96	н.о.	1,06	4,04
Фенантрен+антрацен	51,49	19,42	41,15	5,08	10,47	29,40
Флуорантен	32,99	3,52	5,41	19,34	0,82	3,06
Пирен	6,12	11,32	4,99	3,58	2,24	3,24
Бенз(α)антрацен	28,03	н.о.	2,56	6,77	н.о.	0,35
Хризен	н.о.	н.о.	2,15	н.о.	0,88	н.о.
Бенз(β,k)флуорантен	0,84	0,94	0,95	н.о.	3,06	0,82
Бенз(е)пирен	3,85	3,12	0,25	4,19	0,41	2,16
Бенз(α)пирен	0,96	1,08	1,27	3,39	0,29	1,01
Перилен	0,64	0,49	0,33	н.о.	н.о.	н.о.
Инденопирен	н.о.	н.о.	2,81	0,10	0,10	0,32
Дибенз(α,h)антрацен	0,33	0,20	1,37	н.о.	н.о.	н.о.
Бенз(g,h,i)перилен	н.о.	0,20	1,63	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма ПАУ	179,03	49,17	120,39	59,55	25,78	58,70
Сумма УВ	97185,9	31924,7	15693,2	13123,2	14281,4	11880,3

Следует отметить высокое содержание 3,4бенз(α)пирена в мышечной ткани белуги, осетра, севрюги, леща и воблы из Каспийского бассейна (в леще содержание 3,4бенз(α)пирена превысило нормируемое значение в 3 раза) и только для сазана этот показатель составил 0,29 мкг/кг. Высокое содержание 3,4 бенз(α)пирена в гидробионтах Северного и Каспийского бассейнов уже отмечалось нами ранее. Так в мышечной ткани наваги, выловленной в Баренцевом море в июле 1993 г., содержание 3,4бенз(α)пирена составляло 1,6–20,6 мкг/кг [Щевцов и др., 1995], наваги и пикши, выловленных там же в 1991г., – от 2,3 до 4,1 мкг/кг, а в мышцах осетров, выловленных в загрязненных районах Каспийского бассейна, содержание 3,4бенз(α)пирена достигало 31 мкг/кг.

О нефтяном загрязнении промысловых рыб может свидетельствовать также высокое содержание бенз(α)антрацена и бенз(β,к)флуорантена. Например, содержание бенз(α)антрацена в мышечной ткани севрюги составило 2,56 мкг/кг, у белуги этот показатель оказался на порядок выше – 28,03 мкг/кг. Среди гидробионтов Северного бассейна самое высокое содержание бенз(α)антрацена отмечено у сайды – 2,18 мкг/кг. Содержание бенз(β,к)флуорантена у гидробионтов Каспийского бассейна также оказалось в несколько раз выше, чем для Северного бассейна. Суммарное же содержание таких канцерогенных ПАУ, как бенз(α)антрацен, хризен, бенз(β,к)флуорантен, бенз(е)пирен и 3,4бенз(α)пирен составило от 1,05 до 6,75 и от 4,34 до 33,68 мкг/кг у промысловых рыб Северного и Каспийского бассейна соответственно.

Результаты выполненных исследований подтверждают необходимость проведения систематических работ по определению содержания углеводородов в гидробионтах из различных районов промысла с целью выявления приоритетных загрязнителей и характера загрязнения – техногенного или биогенного. Кроме того, эти сведения необходимы для пополнения банка данных слабо изученного природного нефтяного фона в гидробионтах.

Однако интерпретацию полученных данных осложняет отсутствие сведений:

- по природному нефтяному фону в морских объектах;
- о содержании ПАУ в среде обитания;
- о возрасте, физиологическом состоянии морских объектов;
- о содержании жира, в котором аккумулируются ПАУ;
- по статистике.

Выводы

1. В мышцах промысловых рыб Северного и Каспийского бассейнов идентифицированы и количественно определены алифатические углеводороды C_{12} – C_{34} . Соотношение низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций свидетельствует о биогенном происхождении углеводородов, исключение составляют образцы севрюги.

2. Из числа идентифицированных ПАУ выявлены приоритетные: фенантрен и антрацен в мышцах гидробионтов как Северного, так и Каспийского бассейнов, нафталин и аценафтилен – в мышцах гидробионтов Северного бассейна.

3. В мышцах практически всех рыб обнаружены канцерогенные ПАУ: 3,4бенз(α)пирен, бенз(е)пирен, хризен, бенз(α)антрацен, бенз(β,к)флуорантен. Содержание их в гидробионтах Каспийского бассейна выше, чем в гидробионтах Северного бассейна.

4. В мышцах палтуса и наваги Северного бассейна и всех исследованных промысловых рыб Каспийского бассейна, за исключением сазана, содержание 3,4бенз(α)пирена превышает 1 мкг/кг – значение, нормируемое для копченой рыбы.

Литература

- Другов Ю.С., Родин А.А. 1999. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы.– С.-Пб.: Теза.– С. 470–473.
- Щевцов В.К., Понамарева М.Ю., Хромых Н.Н., Катыхкова Т.И., Копыленко Л.Р. 1996. Анализ углеводородов в мышцах наваги // Технология рыбных продуктов: Сборник научных трудов.– М.: Изд-во ВНИРО.– С. 238–245.
- Эйхлер В. 1993. Яды в нашей пище.– М.: Мир.– 188 с.