

UDK 547.68:543.064

Natalja IRHA\*, Uuve KIRSO\*, Eha URBAS\*\*, Risto TANNER\*

KANTSEROGEENSED MITMETUUMALISED AREENID  
MEREÖKOSÜSTEEMIDES

Mitmetuumalised (polütsükliilised) areenid (PA) kuuluvad prioriteetsete saasteainete gruppi nii USA Keskkonnakaitse Agentuuri nimekirja [1] kui ka Läänemere Kaitse Konventsiooni raporti [2] põhjal. Enamik PA-de homologe on kantserogeense ja/või mutageense ning toksilise toimega [3]. PA satuvad ümbritsevasse keskkonda tahkete ja vedelate kütuste töötlemisel ja põletamisel, transpordivahendite kasutamisel ja paljudest teistest tehnogeensetest saasteallikatest. PA-de globaalne emissioon keskkonda on suur, juba ainult ühe selle ainete rühma tüüpilise esindaja — benso(a)püreeni (BaP) — emiteeritav kogus aastas on üle 5000 tonni [4, 5].

PA on suure molekulmassiga vähepolaarsed keemiliselt stabiilsed orgaanilised ühendid, mis lahustuvad vees väga halvasti, s. t. on hüdrofoobsed (tab. 1). Seetõttu seostuvad nad tahkete osakestega, milleks on veekogudes hõljum ja õhus aerosool. Olenevalt kandeosakeste suuruselt võivad PA atmosfääris levida saasteallikast üsnagi kaugemale [6]. Mida suurem on tahke osakese orgaaniliste ainete sisaldus, seda rohkem on ta võimeline siduma lipofiilseid ühendeid, nagu seda on PA [7].

Tabel 1

Mõnede PA-de lahustuvus vees (c) [8] ning faasidevaheline jagunemine n-oktaanol: vesi ( $K_{ow}$ ) [9] ja tahke osake: vesi ( $K_{oc}$ ) [10]

Pa (lühend)	Lahustuvus $\log c$ (25 °C) mooli/m <sup>3</sup>	Jautuskoefitsient	
		$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$
Püreen (Pyr)	3,2	5,2	6,5
Bens(a)antratseen (BaA)	4,2	5,8	7,3
Krüseen (Chr)	5,1	5,8	6,7
Benso(k)fluoranteen (BkFL)	*	6,4	7,0
Benso(a)püreen (BaP)	4,8	6,4	8,2
Benso(e)püreen (BeP)	*	6,4	7,2
Benso(b)fluoranteen (BbFL)	*	6,9**	6,7
Indeno(1,2,3-ed)püreen (Ind)	*	7,0	8,0
Benso(ghi)perüleen (BghiPER)	6,0	7,0	7,4
Koroneen (Cor)	6,3	7,6	7,8

Märkus. Tekstis ja tabelites on kasutatud veel järgmisi lühendeid: perüleen (PER), dibens(ah)antratseen (DBahA), dibenso(ah)püreen (DBahP), dibenso(ai)püreen (DBaiP) ja dibenso(ei)püreen (DBeiP).

\* Andmed puuduvad.

\*\* Arvutatud suurus [11].

\* Eesti Teaduste Akadeemia Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut. Rävala pst. 10, EE-0100 Tallinn, Estonia.

\*\* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut. Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Estonia.

Veekogudes eristatakse kokkuleppeliselt tõeliselt ja pseudolahustunud ainet, mille osakeste diameeter on alla  $0,45 \mu\text{m}$ , ning suspendeerunud orgaanilist materjali ehk sestoni osakeste diameetriga üle  $0,45 \mu\text{m}$  [7, 11, 12]. Käesolevas töös on kasutatud veekogudes leiduva suspensiooni iseloomustamiseks nimetust hõljum, sest proovivõtuseadme tõttu on kõik kogutud tahked osakesed suuremad kui  $0,5 \mu\text{m}$  ning sisaldavad elus ja eluta fütoplanktonit, baktereid ning muud bioloogilise ja mineraalse päritoluga tahket ainet, mitte aga aktiivselt liikuvat zooplanktonit.

Hüdrofoobsete ainete akumulereumist põhjasetetes ( $F_p$ ) võib lihtsustatult kirjeldada järgmise valemiga [14, 13]:

$$F_p = C_p V_p,$$

kus  $C_p$  on ühendi mass osakeste kaaluühiku kohta ning  $V_p$  osakeste settimise kiirus, mis sõltub osakeste suurusest ja tihedusest, samuti voolu iseloomust (laminaarne, turbulents).  $V_p$  teoreetiline väärtus muutub neli suurusjärku osakeste mõõtmete muutumisel vaid 100 korda [13].

PA-de ja teiste hüdrofoobsete ainete seostumist vee elusorganismidega iseloomustatakse biokontsentreerumise või bioakumulereumise faktoriga, mis on defineeritud vastavalt seotud ning seotud ja koos toiduga organismi sattunud aine hulgaga ajaühikus [13]. Biokontsentreerumist iseloomustatakse võrrandiga [14]

$$dc_o/dt = k_1 c_w - k_2 c_o,$$

kus  $c_o$  — ühendi kontsentratsioon organismis,

$c_w$  — ühendi kontsentratsioon vesifaasis,

$k_1, k_2$  — vastavalt veest organismi sidumise ja organismist vette vabanemise kiiruskonstant,

$t$  — aeg.

PA-de jaotumine vees ja põhjasetetes on põhjalikumalt uuritud kui samad protsessid elusorganismides.

Praeguse töö eesmärk oli võrrelda PA-de sisaldust ja jaotumist mitmete merede, nagu Läänemere, Beringi ja Lõuna-Hiina mere, Vaikse ookeani ja teiste merede ökosüsteemi eri elementides. Toodud andmed on saadud mereekspeditsioonidel, kusjuures peatähelepanu on pööratud nelja- ja enamatuumalistele PA-dele, sest nende hulgas tuleb rohkem ette ohtlikke kantserogeenseid aineid.

## Metoodika

### Proovide võtmine ja säilitamine

Veeproovide võtmisel pindmisest mikrokihist ( $150\text{--}200 \mu\text{m}$ ) kasutati mikrobatomeetrit БНСП-1 [15, lk. 49–50]. Teistest horisontidest võeti veeproovid Niskini tüüpi 5-liitriste pudelitega [16, lk. 187]. Veeproovidest ekstraheeriti PA kohe pärast proovi võtmist ja säilitati ekstrakti kuivjäägina.

Põhjasetete pindmine kiht võeti haarava põhjaammutajaga, proovimaterjal kuivatati temperatuuril  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  ja säilitati õhkkuivana polüetüleenkilesse joodetuna.

Hõljumi proovid eraldati eri sügavustest väljapumbatud veest filtrisseadme «Ми́дия» abil [17] eelnevalt  $n$ -heksaaniga pestud filtritelega (pooride läbimõõt  $0,5 \mu\text{m}$ ). Filtrid proovimaterjaliga kuivatati toatemperatuuril ja säilitati õhkkuivana polüetüleenkilesse joodetuna.

Neistoni (pinnakihi tahked osakesed) proovid võeti neistoni traaliga sügavusest  $0\text{--}0,5 \text{ m}$ , võrgusilma läbimõõt  $150 \mu\text{m}$  [16, lk. 223].

Planktoni proovid saadi traalimisega mööda püknokliini, mille sügavus määrati vee füüsikaliste parameetrite alusel [16, lk. 187]. Traali ava oli  $1 \times 2 \text{ m}$ , võrgusilma läbimõõt  $94 \mu\text{m}$ .

Bentose proovid võeti põhjatraaliga.

Liigne vesi eemaldati kõikide hüdrobiontide proovidest filterpaberiga. Toores mass kuivatati alumiiniumfooliumil 50–60 °C juures, pakiti fooliumisse ja säilitati lisaks fooliumile polüetüleenkilesse joodetuna. Ookeanist võetud kalakude proovid säilitati klaaspurkides benseeni kolmekordses liias temperatuuril 15–20 °C. Läänemere ja siseveekogude kalaproovid külmutati keemilise fikseerimiseta.

Makrofüütide proovid kuivatati toatemperatuuril ja säilitati fooliumisse pakituna polüetüleenkiles.

## PA-de eraldamine ja analüüsiks ettevalmistus

Veeproovidest (2,5–5,0 l) eraldati PA *n*-heksaaniga ekstraheerides (2×100 ml), ekstrakt kuivatati Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ga, aurutati vesivannil ja kuivatati lõplikult toatemperatuuril. Põhjasetete, aga ka makrofüütide ja hõljumi proovidest (10 g) eraldati PA nn. külmekstraktsioonil (toatemperatuuril) 50 ml benseeniga 48 t vältel, edasi toimiti nagu veeproovidega. Neistoni, planktoni, bentose ja kalakude peenestatud proovides hüdrolüüsiti rasvad KOH-iga (1 g/g proovi materjali kohta) etanooli lahuses (25 ml), temperatuuril 45 °C 48 t vältel. Hüdrolüüsist ekstraheeriti PA *n*-heksaaniga (2×10 ml) ja edasi toimiti nagu veeproovide korral.

Eeltöödeldud proovidest eraldati PA-de fraktsioon õhukese kihi kromatograafia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) meetodil [15, lk. 38]. Solvent oli benseen:atsetoon (9:1) ja eluent benseen:atsetoon (1:1).

## Keemiline analüüs

Kõrgsurve vedelikukromatograafia meetodit kasutati mõnevõrra erinevalt, sõltuvalt ekspeditsiooni või laboratooriumi tingimustest. Plankton, neiston, bentos ja kalakoed analüüsiti Perkini-Elmeri 3B (USA) kromatograafil, mis oli varustatud fluorestsentsdetektoriga Kratos (SLV), ergastati 295 nm ja mõõdeti 418 nm juures. Kasutati Perkini-Elmeri ODS-kolonn (2,5 mm×25 cm). Mõõtmised tehti toatemperatuuril. Analüüsitava proovi hulk oli 3–10 µl, eluent oli metanool:vesi (95:5), läbivoolu kiirus 0,5 ml/min.

Läänemere vetikatest PA-de määramisel kasutati sama kromatograafit, kolonni ja detektorit, ergastati aga 315 nm ja mõõdeti 403 nm juures. Analüüsitava proovi hulk oli 5 µl. Eluent oli metanool:vesi, programmeeritud 30 minuti jooksul vahekorras 75:25 kuni 97:3, läbivoolu kiirus 0,8 ml/min.

Läänemere ja siseveekogude kalade ekstraktid analüüsiti seadmel LC-6A Shimadzu (Jaapan), kasutades firma LDC (USA) fluorestsentsdetektorit Fluoro-Monitor III, ergastati 254 nm ja mõõdeti 370–700 nm juures. Sel puhul kasutati kaht järjestikku ühendatud kolonni Shimpack ODS-CLC (6 mm×15 cm), temperatuur 35 °C. Sisestatud proovi hulk oli 5 µl, liikuv faas atsetonitriil:vesi, programmeeritud 45 minuti jooksul vahekorras 75:25 kuni 100:0, läbivoolu kiirus 1,5 ml/min.

PA-de kvantitatiivne kromatograafiline analüüs toimus absoluutkalliibrimise järgi, detekteerimislävi 1–10 ng sõltuvalt eri ühendite fluorestsentsi intensiivsusest, arvutustäpsus 5–11 %.

Paralleelselt kromatograafilise analüüsiga kasutati BaP määramiseks spektroluminestsents- ehk nn. Spolski meetodit. BaP fluorestsentsspektri intensiivsust lainepikkusel 403 nm mõõdeti *n*-oktaani lahuses vedela lämmastiku temperatuuril (–196 °C), sisestandardiks kasutati BghiPER [15, lk. 39–44]. Meetodi tundlikkus oli 0,01 ng, võimalik viga kuni 10 %.

## Tulemused ja arutelu

Läänemere ökosüsteemi saastamise kohta kantserogeensete PA-dega on kogutud andmeid arvukatel ekspeditsioonidel [18–21]. Tabelis 2 on saadud tulemused esitatud summeeritud kujul. Paralleelselt mõne PA-de homoloogi lahustuvuse vähenemisega polaarses lahustis (vees) suureneb tema lipofiilsus ja järelkult ka kontsentratsioon orgaanilises lahustis ning tahke osake pinnal (tab. 1). Seega on igati ootuspärane, et mere ökosüsteemis toimub PA-de rohkem kui 1000-kordne kontsentreerumine veest hõljumisse, sestonisse ja põhjasetesse (tab. 2). Ka zoobentos (merekarbid), makrofüüdid ja kalad kontsentreerivad PA-sid vesifaasist kas otse või hõljumi kaudu, kuid ilmselt on elusorganismide puhul sisuliselt tegemist bioakumulatsiooniga (tab. 2). Siinjuures võib täheldada järgmist seaduspärasust: mida hüdrofoobsem on PA, seda suurem on selle suhteline hulk sestonis või elusorganismis võrreldes vesifaasiga. Jaotuskoefitsient vesi:tahke, s. t. Pyr, Chr ja BaA kontsentreerumiskoeffitsient on sestonis ja põhjasetes suurusjärgus  $10^3$ , merekarpides  $10^2$ , aga BaP ja Cor puhul on vastavad arvud  $10^4$  ja  $10^3$  (tab. 1, 2).

Andmed (tab. 2) PA-de, eriti BaP sisalduse kohta meie merevees ( $>10$  ng/l) ja põhjasetes ( $>100$  µg/kg) annavad tunnistust sellest, et Läänemeri võib osaliselt kuuluda allikas [3] toodud klassifikatsiooni põhjal olulise või kõrge saastumisastmega veekogude hulka. Kantserogeensete PA-de suurt sisaldust eriti Läänemere rannikuosas on täheldatud ka artiklis [11], mille järgi summaarse PA-de fraktsiooni keskmine kontsentratsioon ületab sestonis 800 µg/kg kuivaines.

Tabel 2

PA-de sisaldus Läänemere (Gotlandi süvis, 220 m) vees (ng/l), põhjasetes, sestonis, vetikates ja merekarpides (kõigis µg/kg kuivaines) ning kalades (µg/kg toores koos)

PA lühend vt. tab. 1	Vesi [18, 19]	Põhjasetete		Seston [11, 14]	Vetikad <i>Fucus vesiculosus</i>	Merekarbid <i>Mytilus edulis</i> [11, 14]	Kalad (lest)
		veega kokku- puute kiht [20]	ülemine kiht (0–3 cm) [19]				
Pyr	155,0	340	110	160	341	32	85,8
Chr	—	} 530	156	120	} 11,0	85	—
BaA	—			33		17	—
BaP	8,0	236	140	71	0,7	10	0,8
BeP	18,5	300	137	89	53,9	66	*
BkFL	0,5	40	12	110	2,3	44	*
BbFL	} 13,5	} 600	} 29	*	} 10,0	*	*
PER				31		4,3	*
DBahA	} 4,5	} 457	} 198	*	} 2,9	*	*
Ind				160		13	*
BghiPER	—	184	70	140	12,5	13	2,7
DBaiP	1,0	51	27	*	30,0	*	*
DBeiP	4,0	128	49	*	4,6	*	4,7
DBahP	—	—	4	*		*	*
Cor	26,0	671	290	62		2,3	*

\* Andmed puuduvad.

PA-de sisaldus Beringi mere (koordinaadid: 59°50' p.-l./179°50' i.-p. kuni 65°93' p.-l./169°58' i.-p.) vees (ng/l), hõljumis, põhjasetetes, planktonis, neistonis, zoobentoses ja vetikates (kõigis µg/kg kuivaines) ning kalades (µg/kg toores koos)

Objekt	Proovivõtu-kohtade arv	Keskmine tulemus ± standardhälve*							
		Chr	BaA	BaP	BeP	BbFL	BkFL	BghiPER	
Vesi									
pinnakiht (0–5 m)	6	**		0,5±0,5	4,3±0,8	1,9±3,0	0,2±0,2	—	—
põhjalahedane kiht	7	30,3±36,3		0,8±0,8	28,0±40,6	1,6±1,4	0,1±0,1	—	—
Hõljum									
0 m	3	19,8±34,3		80,8±0,1	165,0	111,0±92,2	19,0±33,1	—	—
170 m	1	—	—	148,1	592,6	259,0	18,5	—	—
Neiston	4	23,8±11,5		10,5±8,5	—	20,4±21,4	2,2±2,1	—	—
Plankton	6	83,0±94,0	51,0±57,0	24,4±31,0	27,0	46,0±50,0	3,4±5,7	71,0	—
Zoobentos (käsn, krabi)	4	—	1,4±2,3	0,6±0,1	—	10,7±8,2	1,2±0,9	1,0	—
Vetikad ( <i>Laminaria</i> )	1	**	**	2,2	—	3,5	0,6	2,8	—
Kalad (mintai) [22]	2	3,4	—	1,3	—	0,4	**	—	—
Põhjasetted	4	—	—	0,4±0,1	—	0,5±1,8	0,2±0,01	—	—

Märkus. PA-de lühendid vt. tab. 1.

\* Kõigis proovides esineb ka Pyr, moodustades vees identifitseeritud PA-dest 41–47% ja hõljumis 62%.

\*\* Jäigedena.

Võrreldes Läänemerega on Beringi meri tunduvalt puhtam (tab. 3). Kasutades sama hindamiskaalat [3] vastab BaP tase nii vees kui ka põhjasetetes looduslikule foonile ( $<1$  ng/l ja  $<3$   $\mu\text{g/kg}$ ). PA-de jaotumine Beringi mere ökosüsteemi elementides toimub sarnaselt Läänemerega: kontsentreerumine (ja akumulatsioon) kahanevas järjekorras hõljumis, planktonis, neistonis, s.t. pinnalähedastes tahketes osakestes koefitsiendiga  $10^4$ , veidi vähem —  $10^3$  — zoobentos, kalades ja põhjasetetes. Viimastes on orgaanilist ainet vähem kui Läänemere setetes. See võib põhjustada Beringi mere suhteliselt väiksemat kontsentreerimisvõimet. Mis puutub erinevate PA-de jaotumisse, siis võrreldes Läänemerega on Beringi mere ökosüsteemi elementides rohkem BeP, BbFL, BkFL (tab. 2, 3). Võimalik, et selline homoloogide jaotus nagu Beringi meres on üldse omane looduslikule foonile, kuna lokaalsed saasteallikad praktiliselt puuduvad ning kantserogeensete ja teiste ainete sattumist Beringi merre võib põhjustada peamiselt kauglevi atmosfääri kaudu [22].

Tšukotka mere ökosüsteemis on PA-de sisalduse ja kontsentreerumise seaduspärasused lähedased Beringi mere omadele, seega looduslikule foonile. Selles töös pole vastavaid andmeid esitatud (vt. [22, lk. 301–307]).

Tabel 4

PA-de sisaldus Lõuna-Hiina mere (koordinaadid:  $106^{\circ}57'$  i.-p./ $6^{\circ}00'$  p.-l.) vees (ng/l), neistonis, põhjasetetes ja zoobentos (kõigis  $\mu\text{g/kg}$  kuivaines)

Objekt	Chr	BaP	BeP	BbFL	BkFL
Vesi**					
pindmine mikrokiht	*	4,5	170,00	67,00	—
pinnakiht (0–5 m)	175,00	1,6	278,00	5,50	—
põhjalähedane kiht	290,00	0,3	290,00	13,90	—
Neiston***	1,40	1,3	1,60	1,70	—
Põhjasetted	—	0,15	—	0,46	0,14
Zoobentos					
käsni <i>Petrosia</i>	*	0,40	—	0,70	0,09
hüdroidid	—	0,70	—	6,50	0,60

Märkus. PA-de lühendid vt. tab. 1.

\* Määratud kvalitatiivselt.

\*\* Kõigis proovides esines Pyr, pinnakihis 150 ng/l.

\*\*\* Määratud ka Ind ja BghiPER, mõlema kontsentratsioon on 0,6  $\mu\text{g/kg}$  kuivaines.

Tabel 5

BaP sisaldus Vaikse ookeani troopilise osa

(koordinaadid:  $9^{\circ}59'$  l.-l./ $150^{\circ}15'$  l.-p. kuni  $11^{\circ}00'$  p.-l./ $128^{\circ}00'$  l.-p.)

vees (ng/l), põhjasetetes ( $\mu\text{g/kg}$  kuivaines) ja kõhrkalades ( $\mu\text{g/kg}$  toores maksas)

Objekt	Proovivõtu-kohtade arv	Keskmine BaP kontsentratsioon $\pm$ standardhälve	Teised identifitseeritud PA-d (lühend vt. tab. 1)
Vesi			
ülemine kiht	6	$1,63 \pm 0,38$	
põhjalähedane kiht	1	0,29	
Põhjasetted	4	$0,18 \pm 0,02$	Pyr, BaA+Chr, BbFL
Kõhrkala (hai)	2	$0,51 \pm 0,70$	Pyr, BaA+Chr, BbFL, BkFL, BghiPER

Lõuna-Hiina meri kuulub PA-de sisalduse järgi otsustades mõõdukalt saastatud veekogude hulka (tab. 4). Vaikse ookeani troopilise osa seisund äga vastab looduslikule foonile (tab. 5). Mõlemat nimetatud veekogu on täpsemalt iseloomustatud allikas [16], siin on piiratud vaid tabelites 4 ja 5 esitatud andmetega neid sügavamalt analüüsimate.

Käesolevas kirjutises on suhteliselt vähe tähelepanu pööratud sellistele tähtsatele vee objektidele nagu kalad. Lisaks tabelites 2, 3 ja 5 toodud andmetele PA-de sisaldusest lesta, mintai ja hai organites esita-tagu ka Volga jõe haugi ( $n=4$ ) analüüsi tulemused. PA-de sisaldus on järgmine ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  toores lihaskoes): Pyr — 37,9; Chr — 0,6; BaP — 0,1; BkFL — 0,6; DBaH — 6,5; BghiPER — 1,3; DBaEP — 1,4. Märkimist väärib raskemate PA-de kõrge kontsentratsioon kalades võrreldes teiste veeorganismidega. Üksnes põhjasetetes on leitud veel nii suure tuumade arvuga PA-sid [19, 20, 21].

Sarnaste parameetritega tahkete osakeste võime adsorbeerida vesifaasist erinevaid PA-sid on teoreetiliselt ette määratud vastava PA molekuli omadustega (struktuur, mass). Järelikult sõltub nii PA-de kui ka teiste hüdrofoobsete ühendite jaotumine veekogus vesifaasi ja tahke faasi vahel eelkõige tahkete osakeste parameetritest, nagu pinnalaotus, maht (ruumala), orgaanilise aine sisaldus jm.

Saadud tulemused (tab. 2—5) kinnitavadki, et erineva struktuuriga PA-de suhtelise jaotuse seaduspärasused vesifaasi ja tahke faasi vahel on sarnased, samal ajal kui absoluutsed jaotuskoefitsiendid erinevad ühendi puhul isegi rohkem kui üks suurusjärk. Selle põhjuseks on ilmselt asjaolu, et tahkete osakeste iseloom on uuritud veekogudes väga erinev. Küsimuse muudab veelgi keerulisemaks asjaolu, et lisaks lihtsustatud nn. massivahetusele on oluline protsess ka PA-de transformeerumine [23], mille kiirus keskkonna mudelreaktsioonides [19] erineb kuni  $10^6$  korda.

Siinse töö autorid ei ole teadlikult vaatlusest välja jätnud PA-sid, mida sageli peetakse mittekantserogeenseteks. Põhjusi on selleks kaks: 1) Kasutatud analüüsimeetodika puhul on määratud uuritav PA ja tema väheolulise struktuurimuutusega derivaat (näit. Pyr ja  $\text{CH}_3\text{Pyr}$ ) koos, kuigi nende kantserogeenne aktiivsus võib olla suuresti erinev. 2) Reaalse PA-de segu kantserogeenne või mutageenne aktiivsus on harva aditiivne. Seda enam et reaalses mere ökosüsteemis on tegemist veelgi keerulisema ainete seguga, seega reaalse ohtlikkuse prognoosimine ilma bioloogilise testimiseta oleks formaalne.

### Kokkuvõte

Kantserogeensete PA-de jaotumine mere ökosüsteemi elementides sõltub selle ühendi keemilisest struktuurist ja molekuli massist ning vees leiduvate tahkete osakeste (sestoni või hõljumi ja vee organismide) omadustest. Osakeste hulk ja omadused on omakorda määratud veekogu iseloomuga. Et PA-de molekulid on hüdrofoobsed, siis üldjuhul toimub nende kontsentreerumine vesifaasist tahkesse faasi. Protsess on seda tugevam, mida lipofiilsem on antud PA homolog. PA-de kontsentreerumiskoeffitsient merede ökosüsteemi elementides on kõige kõrgem hõljumis või sestonis ( $10^3$ — $10^4$ ), järgneb bioakumuleerumine zoobentosos ja kalades ( $10^2$ — $10^3$ ).

Otsustades indikaatorühendi BaP kontsentratsiooni järgi on Läänemere ökosüsteem tunduvalt rohkem saastatud kantserogeensete PA-dega kui Beringi ja Tšukotka meri. Viimastes on BaP sisaldus lähedane looduslikule foonile, s. t. vees vähem kui 1 ng/l ja põhjasetetes alla 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Osa artiklis kasutatud materjali on saadud USA—NSVL ühisekspeitsiooni [16, 22] käigus 1988. aastal. Autorid avaldavad tänu professor A. Tsõbanile võimaluse eest osaleda ekspeditsioonil; doktor J. Volodkovitšile, doktor S. Tšernjakile ja teistele ekspeditsiooni liikmetele konsultatsioonide ning abi eest proovide võtmisel.

## KIRJANDUS

1. Keith, L. H., Telliard, W. A. Priority pollutants. I-a Perspective view. — Environ. Sci. Technol., 1979, 13, 416—423.
2. Anon. Baltic Sea Environmental Protection Commission, Helsinki Commission. Seminar on oil pollution questions. — Baltic Sea Environment Proceedings, 1987, 22.
3. Быкорез А. И., Рубенчик Б. А., Слепян З. И. (toim.). Экология и рак. Наук. думка, Киев, 1985.
4. Suess, M. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. — Sci. Total Environ., 1976, 6, 239—250.
5. Björseth, A., Rahmdahl, T. Sources and emissions of PAH. — Rmt.: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. II. Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, 1—20.
6. Björseth, A., Lunde, G., Lindskog, A. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. — Atmos. Environ., 1979, 13, 45—53.
7. McCarthy, J. F., Jimenez, B. D., Barbee, T. Effect of dissolved humic material on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Structure-activity relationships. — Aquat. Toxicol., 1985, 7, 15—24.
8. Baker, J. E., Eisenreich, S. J. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air—water interface of Lake Superior. — Environ. Sci. Technol., 1990, 24, 342—352.
9. Miller, M. M., Wasik, S. P., Huang, G.-L., Shiu, W.-Y., Mackay, D. Relationships between octanol—water partition coefficient and aqueous solubility. — Environ. Sci. Technol., 1985, 19, 522—529.
10. Ruepert, C., Grinwins, A., Govers, H. Prediction of partition coefficients of unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons from C18 chromatographic and structural properties. — Chemosphere, 1985, 14, 279—291.
11. Broman, D., Näf, C., Lundbergh, I., Zebühr, Y. An *in situ* study on the distribution, biotransformation and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aquatic food chain (seston—*Mytilus edulis* L.—*Somateria mollissima* L.) from the Baltic: An ecotoxicological perspective. — Environ. Toxicol. Chem., 1990, 9, 429—442.
12. McCarthy, J. F. Role of particulate organic matter in decreasing accumulation of polynuclear aromatic hydrocarbons by *Daphnia magna*. — Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1983, 12, 559—568.
13. Officer, C. B. Physical dynamics of estuarine suspended sediments. — Mar. Geol., 1981, 40, 1—14.
14. Näf, C. Some biotic and abiotic aspects of the environmental chemistry of PAHs and PCDD/Fs. Doctor Thesis, Stockholm University, Stockholm, 1991.
15. Цыбань А. В. (toim.). Методические основы комплексного экологического мониторинга океана. Гидрометеоиздат, Москва, 1988.
16. Nagel, P. A. (toim.). Results of the First Joint US—USSR Central Pacific Expedition (BERPAC), Autumn 1988. US Fish and Wildlife Service, Washington, DC, 1992.
17. Вакуловский С. М. (toim.). Методические рекомендации по определению радиоактивного загрязнения в воде. Гидрометеоиздат, Москва, 1986.



18. Kirso, U., Urbas, E., Kuiv, K. Polycyclic arenes in the Baltic waters. — Eesti NSV TA Toim. Keemia, 1981, 30, 3, 219—223.
19. Курсо У., Стом Д. И., Белых П. И., Ирха Н. И. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере. Валгус, Таллинн, 1988.
20. Kirso, U., Paalme, L., Voll, M., Urbas, E., Irha, N. Accumulation of carcinogenic hydrocarbons at the sediment—water interface. — Marine Chemistry, 1990, 30, 337—341.
21. Паальме Л. П., Курсо У. Э., Урбас Э. Р. Является ли бенз(а)пирен индикатором канцерогенного загрязнения? — Вопр. онкологии, 1983, 29, 74—80.
22. Nagel, P. A. (toim.). Results of the Third Joint US—USSR Bering & Chukchi Seas Expedition (BERPAC), Summer 1988. US Fish and Wildlife Service, Washington, DC, 1992.
23. Varnasi, U. (toim.). Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.

Toimetusse saabunud  
16. IX 1992

*Natalya IRHA, Uuve KIRSO, Eha URBAS, and Risto TANNER*

### CARCINOGENIC POLYCYCLIC ARENES IN MARINE ECOSYSTEMS

The distribution of carcinogenic polynuclear arenes (PA) in a marine ecosystem depends on the chemical structure and molecular mass of a given compound, as well as on the properties of solid particles (seston or plankton, marine organisms) present in water. The amount and properties of the latter, in turn, are determined by the nature of the body of water. In general, as the PA molecules are hydrophobic in nature, their concentration from the water phase to the solid one takes place, and the more lipophilic a given PA homolog, the more exhaustive is the concentration. The concentration coefficient of PA in different elements of the ecosystem of seas is the highest in plankton or seston ( $10^3$ — $10^4$ ), followed by that of bioaccumulation in zoobenthos and fish ( $10^2$ — $10^3$ ). Judging by the concentration of the indicator compound, benzo(a)pyrene (BaP), the pollution of the Baltic Sea is much higher than that of the Bering and Chukchi seas. The BaP concentration in the latter is close to the natural background, being less than 1 ng/l and 3 µg/kg in water and bottom sediments, respectively.

*Наталья ИРХА, Уувэ КИРСО, Эха УРБАС, Ристо ТАННЕР*

### КАНЦЕРОГЕННЫЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ В МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМАХ

Распределение полициклических аренов (ПА) в составляющих морских экосистем определяется как структурой и массой молекул конкретного соединения, так и характеристикой твердых частиц (сестон или взвесь, биота), присутствующих в воде. Количество и свойства последних, в свою очередь, определяются характером водоема. В общем случае, вследствие того, что молекулы ПА обладают гидрофобными свойствами, происходит их концентрирование из водной фазы в твердую, и тем больше, чем более липофильно данное производное ПА.

Коэффициент концентрирования ПА в экосистемах разных морей является самым высоким для взвеси или сестона ( $10^3$ — $10^4$ ), несколько ниже коэффициент биоаккумуляции в зообентосе и рыбах ( $10^2$ — $10^3$ ).

Судя по концентрации индикаторного соединения — бенз(а)пирена (BaP), загрязненность Балтийского моря канцерогенными ПА значительно превышает таковую Берингового и Чукотского морей. Содержание BaP в последних близко к природному фону, т. е. меньше 1 нг/л в воде и не более 3 мкг/кг в донных отложениях.