

На правах рукописи



Дучко Мария Александровна

**ГЕОХИМИЯ БИОМАРКЕРОВ В ТОРФАХ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ
ЧАСТИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Специальность – 25.00.09 Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти СО РАН (г. Томск)

Научный руководитель: Серебренникова Ольга Викторовна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Каширцев Владимир Аркадьевич,
доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН (г. Новосибирск), главный научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа

Бушнев Дмитрий Алексеевич,
доктор геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Геологии Коми научного центра УрО РАН (г. Сыктывкар), руководитель лаборатории органической геохимии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится «15» марта 2017 года в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.269.03 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, 20 корпус, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте университета <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
К.Г.-М.Н.



Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Состав так называемых биомаркеров – химических соединений, сохранивших в своем строении черты биологических предшественников, к которым относятся входящие в состав липидов алканы, стероиды, терпеноиды, токоферолы и родственные им соединения, позволяет фиксировать вклад в состав торфа той или иной группы представителей исходной биомассы, геохимические условия осадконакопления, местные и региональные изменения климата и экологического состояния окружающей среды.

На территории Западной Сибири расположены крупнейшие в мире болотные системы, содержащие огромные запасы торфа. Однако, несмотря на многолетние исследования болот в этом регионе, которым посвящены работы Серебренниковой О.В., Арбузова С. И., Бурмистровой Т. И., Головацкой Е.А., Инишевой Л. И., Коржова Ю. В., Коронатовой Н.Г., Маслова С.Г., Прейс Ю. И., Савельевой А.В., Юдиной Н.В., Федько И. В., Шварцева С.Л. и др., сохраняется их недостаточная изученность. В литературе практически отсутствуют данные об особенностях индивидуального состава и содержании в верховых и низинных торфах Западной Сибири, в произрастающих на соответствующих участках болотных растениях и в биомассе аборигенных бактерий таких органических соединений как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), кислородсодержащие токоферолы, стероиды, сескви-, ди- и тритерпеноиды. Эти данные позволяют уточнить и дополнить геохимические индикаторы палеоклиматических реконструкций, проследить направленность трансформации биомаркеров при переходе их из био- в геосферу и последующую эволюцию в различных геохимических условиях. Кроме того, закономерности формирования состава и распределения в торфах этих биологически активных соединений будут способствовать определению путей рационального использования торфов отдельных залежей. В связи с этим изучение химического состава биомаркеров и ПАУ в болотных растениях, торфах и бактериях представляет собой актуальную задачу.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии нефти СО РАН по теме «Комплексное исследование антропогенного воздействия на природные объекты Западно-Сибирского региона с применением данных наземного и дистанционного исследования территорий, биотестирования почв, воды, донных отложений, торфов и состава органического вещества исследуемых объектов» (№ гос. регистрации 0370-2014-0006), поддержана грантами РФФИ 12-05-00870 и 15-05-03910.

Целью работы является определение особенностей индивидуального состава биомаркеров и ПАУ болотных растений, торфа и бактерий и направленности их трансформации в различных видах торфа в зависимости от состава исходной растительной биомассы, микробного воздействия,

кислотности среды торфонакопления, глубины залегания торфа, степени его разложения, а также температуры окружающей среды.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать особенности химического состава биомаркеров и ПАУ болотных растений, торфов различного генезиса и аборигенных бактерий.
2. Определить влияние состава исходной растительной биомассы и условий торфонакопления на состав биомаркеров торфа.
3. Изучить микробное воздействие на процессы торфообразования.
4. Определить направленность изменения состава биомаркеров и ПАУ торфа по мере увеличения глубины его залегания и степени его разложения.
5. Определить влияние температуры окружающей среды на содержание и состав биомаркеров торфа.

Объектами исследования являются болотные растения, торфа различного генезиса и биомасса бактерий. **Предметом исследования** – химический состав их биомаркеров и ПАУ, а также факторы его формирования.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены образцы выращенной биомассы бактерий, болотных растений и торфов, отобранных в ходе экспедиций Института почвоведения и агрохимии СО РАН и совместных экспедиций Института Химии Нефти (ИХН) и Института Мониторинга Климатических и Экологических Систем (ИМКЭС) СО РАН в рамках проекта РФФИ № 12-05-00870 и № 11-05-93112, а также торф, подвергнутый стимулированному микробному окислению в течение 150 суток. Всего в работе были проанализированы 13 образцов растений, 51 образец верхового и низинного торфов и биомасса бактерий.

Групповой и индивидуальный состав липидов растений, бактерий и торфов был определен методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Отдельные классы болотных растений различаются содержанием и составом н-алканов и циклических изопреноидов. Состав преобладающих в растениях н-алканов практически без изменений наследуется торфами соответствующих видов, а циклические изопреноиды претерпевают в процессе торфообразования трансформации с образованием углеводородных, насыщенных или кетозамещенных структур.
2. Микробное окисление торфа приводит к значительному снижению концентраций всех классов биомаркеров и ПАУ, при этом среди них возрастает доля полициклических структур с длинными алкильными заместителями. За счет протекания реакций дегидрирования и микросомального окисления в составе циклических изопреноидов повышается доля ненасыщенных структур и соединений со спиртовыми группами.

3. Образование и последующее разложение торфа в кислой среде стимулирует повышение относительного содержания насыщенных структур и переход спиртовых производных стероидов и пентациклических терпеноидов (ПЦТ) в кетопроизводные за счет внутримолекулярной миграции атомов водорода.
4. Увеличение глубины залегания торфа одного ботанического состава в большинстве сопровождается снижением доли кислородсодержащих соединений среди стероидов, ди- и тритерпеноидов. Понижение температуры окружающей среды способствует консервации биомаркеров в торфе.

Научная новизна работы.

- Получены новые данные о содержании и составе н-алканов, ПАУ, токоферолов, стероидов, сескви-, ди- и тритерпеноидов в западносибирских торфах различного генезиса, в болотных растениях и биомассе бактерий.
- Впервые проведена комплексная оценка влияния состава исходной растительной биомассы, микробного воздействия, кислотности среды торфонакопления, глубины залегания торфа и степени его разложения, а также температуры окружающей среды на направленность изменения состава биомаркеров и ПАУ в болотных фациях.
- Выявлены новые индикаторы температурных условий торфонакопления.

Практическая значимость.

- Результаты исследования индивидуального и группового состава биомаркеров и ПАУ вносят вклад в понимание процесса торфообразования, а также могут явиться основой для определения оптимальных путей использования торфа исследованных залежей.
- Идентифицированные в торфе биологически активные соединения, такие как токоферолы, стероиды и терпеноиды, свидетельствуют о целесообразности использования некоторых видов торфа в качестве подкормки для скота и создания на их основе лекарственных препаратов.
- Полученные данные о влиянии на состав биомаркеров и ПАУ торфа условий его накопления могут упростить задачу исследователей, проводящих палеореконструкции на основе изучения торфяных залежей.

Достоверность результатов подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором с помощью современного высокочувствительного аналитического метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Обоснованность выводов обеспечивается глубиной проработки фактического материала и литературы по теме диссертации и согласованностью полученных автором данных с литературными.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, проведении экспериментальных работ по пробоподготовке и экстракции образцов болотных растений и торфов. Автором лично проведена обработка

хроматограмм, идентификация органических соединений и расчет их концентраций, а также дана интерпретация полученных данных и сформулированы защищаемые положения.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались на следующих научных конференциях: XIX и XX Международном симпозиуме имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015 и 2016 гг.); на X Сибирском совещании по климато-экологическому мониторингу (Томск, 2013); на IX Международной конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2015); на Третьей международной научно-практической конференции «Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов Сибири» (Томск, 2015 г).

Тексты докладов приняты и опубликованы в сборниках: Всероссийской молодёжной научной конференции с участием иностранных ученых – «Трофимуковские чтения» (Новосибирск, 2013); XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2013); 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013); 26th International Meeting on Organic Geochemistry (Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013); Четвертого Международного полевого симпозиума «Торфяники Западной Сибири и цикл углерода: прошлое и настоящее» (Новосибирск, 2014); VI Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014); Международного симпозиума «Болота Северной Европы: разнообразие, динамика и рациональное использование» (Петрозаводск, 2015); VII Международной научно-практической конференции «21 век: фундаментальная наука и технологии» (North Charleston, USA, 2015), 71 International Symposium on Molecular Spectroscopy (Urbana-Champaign, IL, USA, 2016).

Публикации. По теме диссертации всего опубликована 31 работа (включая тезисы), в том числе в журналах, рекомендованных ВАК – 7.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, 2 приложений и списка литературы, насчитывающего 141 наименование. Материал диссертации изложен на 109 страницах, иллюстрирован 17 рисунками и содержит 25 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за руководство диссертацией профессору О.В. Серебrenниковой, кандидату биологических наук Ю.И. Прейс за предоставленные образцы болотных растений и торфов, а также данные по ботаническому составу торфов и степени их разложения, кандидату биологических наук Н.Г. Корнатовой за предоставленные образцы торфов лесотундры, кандидату биологических наук Л. И. Сваровской за проведение эксперимента по стимулированному микробному окислению торфа, а также всему коллективу Лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН за неоценимую помощь в написании диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор отечественных и зарубежных источников, посвященных изучению применения различных классов биомаркеров для исследования эволюции ОБ в болотных фациях и современному состоянию изученности состава н-алканов, ПАУ, токоферолов, стероидов, сескви-, ди- и тритерпеноидов торфяных залежей в мире и в Западной Сибири. Рассмотрены работы Бурмистровой Т. И., Головацкой Е.А., Коржова Ю. В., Коронатовой Н.Г., Серебренниковой О.В., Маслова С.Г., Прейс Ю. И., Савельевой А.В., Юдиной Н.В., Федько И. В., Шварцева С.Л. Лукошко Е.С., McClymont E. L., Andersson R. A., Brocks J. J., Chambers F. M., Baas M., Regnery J., de Leeuw J. W., Schellekens J., Nott C. J., Pancost R. D., Ronkainen T., Bush R., Hautevelle Y., Ficken K. J., Zhanga Z., Zhou W., Nichols J. E., Huang X., Lopez-Dias V., George S.C., Peters K.E., Ortiz J. E., Diefendorf A.F., Rainage R., Sawada K., Moldowan J. M., Wöstmann R. и др.

Во второй главе приведена характеристика объектов и методов исследования. Объектами исследования являются основные представители растений-торфообразователей рьяма болота Тёмное: Шейхцерия болотная, Осока шаровидная, Пушица влагилистная, Хвощ болотный, сфагновые мхи (Сфагnum магелланский и Сфагnum фускум), древесина хвойных пород с болота Кирек – преимущественно Сосна обыкновенная, зеленые мхи семейства Аулакомниевых (Аулакомний болотный) с Алтая (болото Ештыкёль) и семейства Амблистегиевых (Варнсторфия плавающая и Каллиергон гигантский) с болота Средне-Васюганское, водные и прибрежные растения таежного озера Кирек – (Хара ломкая, Рдест пронзеннолистный и Рогоз широколистный).

Кроме того, были исследованы верховые торфа рьяма болота Тёмное, болота Средне-Васюганское, болота вблизи пос. Пангоды, низинные осоковые и древесно-травяные торфа болота Кирек, древесно-травяные торфа согры болота Тёмное, низинный торф болота Тёмное после проведения эксперимента по стимулированному микробному окислению, а также биомасса аборигенных бактерий низинного торфа болота Тёмное.

Групповой и индивидуальный состав липидов, выделенных из растений, бактерий и торфов экстракцией 7% раствором метанола в хлороформе при 60°C, определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

В третьей главе приведены полученные данные о групповом и индивидуальном химическом составе биомаркеров и ПАУ болотных растений.

Среди идентифицированных групп соединений в большинстве болотных растений, за исключением древесины, максимально содержание н-алканов. В

древесине доминируют циклические изопреноиды с преобладанием стероидных структур и тритерпеноидов, а на долю н-алканов приходится только 11%.

В составе изопреноидных структур скваленом (**I**, рис. 1) обогащены (до 1.3 мкг/г) липиды зеленых мхов и хвоща. Концентрация токоферолов достигает максимальных значений (до 10.9 мкг/г) в варнсторфии и аулакомниуме. Во всех растениях доминирует α -форма (**II**), δ -форма (**III**) присутствует в следовых количествах с максимальным содержанием в сфагнуме фускум. Доля β - (**IV**) и γ - (**V**) токоферолов повышена в хвоще и сфагнуме фускум, ацетата α -токоферола (**VI**) – в хвоще и во всех зеленых мхах. Повышенным относительным содержанием сесквитерпенов характеризуются осока, рдест и листья рогоза, ПЦТ – сфагнум фускум. В остальных растениях среди изопреноидов доминируют стероиды.

Различные виды растений характеризуются совокупностью преобладающих специфических биомаркеров. В составе н-алканов хара и листьев рогоза доминирует гомолог C_{17} (**VII**), в сфагнуме магелланском – C_{23} , в сфагнуме фускум – C_{25} , в шейхцерии, древесине и зеленых мхах – C_{27} , в осоке, хвоще и корнях рогоза – C_{29} , в пушице и рдесте – C_{31} . Эти особенности молекулярно-массового распределения н-алканов позволяют в первом приближении идентифицировать основной источник ОВ торфа.

Хара и листья рогоза, в составе н-алканов которых преобладает гомолог C_{17} , схожи по составу сескви- и дитерпеноидов, среди которых доминируют кадинены (**VIII**) и 18-норабиетан (**XI**) соответственно. В то же время они различаются составом ПЦТ и стероидов. В харе преобладают C_{30} гоп-22(29)-ен (диплоптен, **X**) и ситостерол (**XI**), в листьях рогоза – C_{27} гоп-17(21)-ен и стигмаст-3,5-диен (**XII**), соответственно.

Отдельные представители сфагновых мхов различаются по преобладанию в составе н-алканов гомологов C_{25} в сфагнуме фускум и C_{23} в сфагнуме магелланском. В составе сесквитерпеноидов сфагнума фускум доминируют кадинены и β -калакорен (**XIII**), а в сфагнуме магелланском – α -аморфен (**XIV**) и β -селинен (**XV**). Среди дитерпеноидов в обоих видах сфагнума максимально содержание метилдегидроабиетата (**XVI**). В составе стероидов и ПЦТ сфагнума фускум преобладают стигмаст-4-ен-3-он (**XVII**) и D-фриедеолеан-14-ен-3-он (**XVIII**) соответственно, в сфагнуме магелланском – стигмастерол (**XIX**), урс-12-ен-3-он (**XX**) и урс-12-ен-3-ол (**XXI**).

Среди растений, характеризующихся преобладанием в составе н-алканов гомолога C_{27} , зеленые мхи, шейхцерия и древесина различаются составом стероидов и всех групп терпеноидов. Сесквитерпены в зеленых мхах представлены 1,1,4 α -триметил-5,6-диметилендекагидронафталином (**XXII**) (в варнсторфии и каллиергоне) и эремофиленом (**XXIII**) – в аулакомниуме. В шейхцерии доминируют кадинены, высоко содержание каламенена (**XXIV**). В древесине были обнаружены α -сантален (**XXV**) и бергамотены (**XXVI**), являющиеся преобладающими. В составе дитерпеноидов зеленых мхов присутствует только метилдегидроабиетат, в шейхцерии доминирует

маноилоксид (XXVII), а в древесине – 18-норабиетан, при этом в обоих последних растениях зафиксирована значимая концентрация ретена (XXVIII). Зеленые мхи отличаются от шейхцерии и древесины преобладанием среди стероидов кампестерола (XXIX), а среди ПЦТ – диплоптена. Отличительными признаками древесины, в свою очередь, является доминирование в составе стероидов и ПЦТ стигмаст-4-ен-3-она и лупенола (XXX) соответственно. В шейхцерии среди стероидов преобладает стигмастерол, а среди тритерпеноидов – D-фриедеолеан-14-ен-3-он.

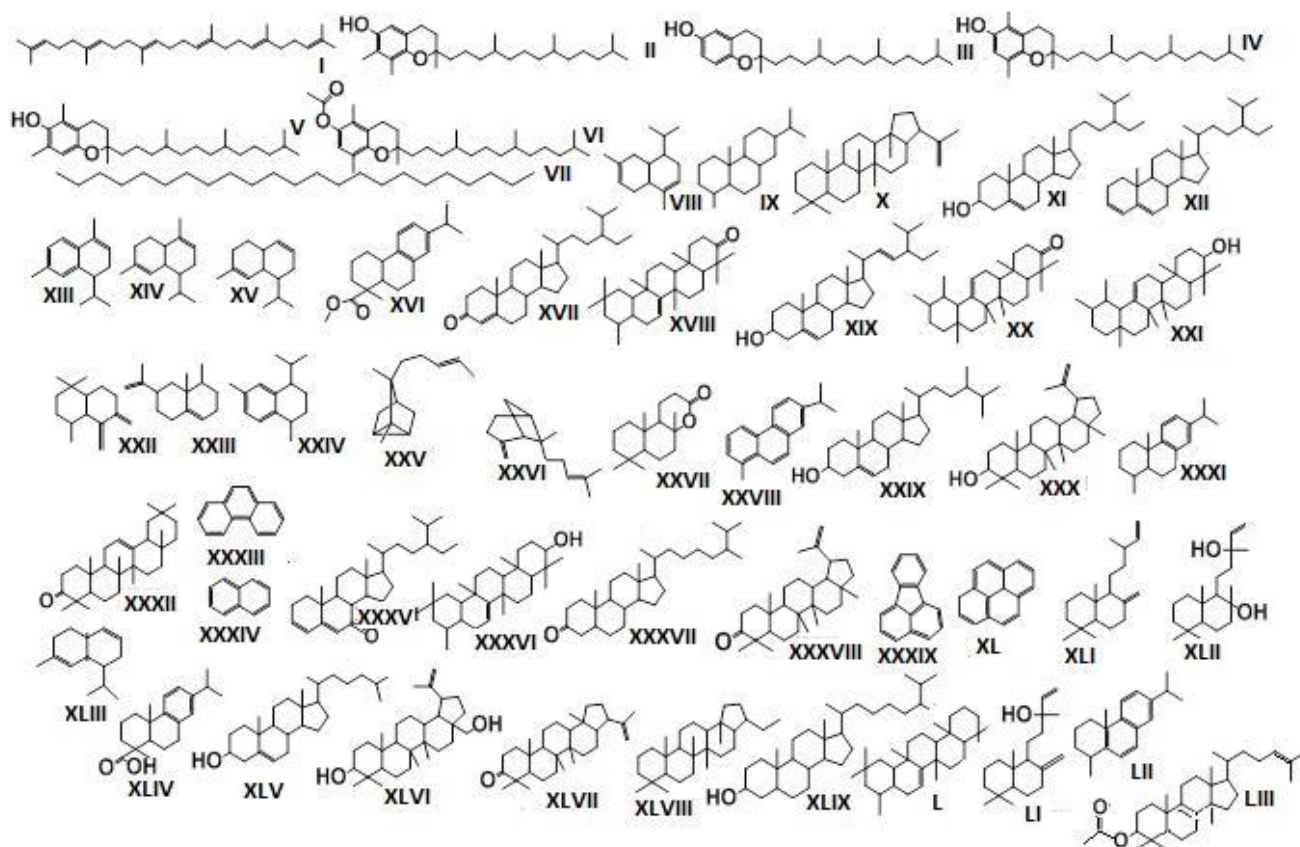


Рис. 1. Структуры основных органических соединений, обнаруженных в болотных растениях, торфах и бактериях: I-сквален, II- α -токоферол, III- δ -токоферол, IV- β -токоферол, V- γ -токоферол, VI- α -токоферол ацетат, VII-н-алкан C₂₃, VIII- β -кадинен, IX-18-норабиетан, X-диплоптен, XI-ситостерол, XII-стигмаст-3,5-диен, XIII- β -калакореин, XIV- α -аморфен, XV- β -селинен, XVI-метилдегидроабиегит, XVII-стигмаст-4-ен-3-он, XVIII-D-фриедеолеан-14-ен-3-он, XIX-стигмастерол, XX-урс-12-ен-3-он, XXI-урс-12-ен-3-ол, XXII-1,14 α -триметил-5,6-диметилендекагидронафталин, XXIII-эремофилен, XXIV-каламенен, XXV-сантален, XXVI-бергамотен, XXVII-маноилоксид, XXVIII-ретен, XXIX-кампестерол, XXX-луп-20(29)-ен-3-ол, XXXI-18-норабиета-8,11,13-триен, XXXII-олеан-12-ен-3-он, XXXIII-фенантрин, XXXIV-нафталин, XXXV-стигмаст-3,5-диен-7-он, XXXVI-D-фриедеолеан-14-ен-3-ол, XXXVII-стигмастан-3-он, XXXVIII-луп-20(29)-ен-3-он, XXXIX-флуорантен, XL-пирен, XLI-лабда-8(20),12,14-триен, XLII-лабд-14-ен-8,13-диол, XLIII- α -мууролен, XLIV-дегидроабиетиновая кислота, XLV-холестерол, XLVI-луп-20(29)-ен-3,28-диол (бетулин), XLVII-гоп-20(29)-ен-3-он, XLVIII-гопан C₂₉, XLIX-стигмастан-3-ол, L-D-фриедеолеан-14-ен, LI-лабд-8(20),14-диен-13-ол (маноол), LII-10,18-биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен, LIII-ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола.

В группе растений с преобладанием среди н-алканов гомолога C_{29} и кадиненов в составе сесквитерпеноидов, корни рогоза отличаются от остальных доминированием среди дитерпеноидов 18-норабиета-8,11,13-триена (XXXI), в то время как в хвое и осоке преобладает маноилоксид. Хвощ, в свою очередь, отличается составом стероидов, основным среди которых является кампестерол, а в осоке и корнях рогоза преобладает стигмаст-4-ен-3-он. В осоке среди ПЦТ преобладает урс-12-ен-3-он, в корнях рогоза – олеан-12-ен-3-он (XXXII), а в хвое присутствуют только следы ПЦТ.

Отличительными особенностями пушицы и рдеста (преобладает н-алкан C_{31}) является состав сескви-, ди- и тритерпеноидов – в пушице доминируют каламенен, маноилоксид и D-фриедеолеан-14-ен-3-он, соответственно, в рдесте – кадинены, метилдегидроабиеат и урс-12-ен-3-он. Среди стероидов обоих растений максимально содержание стигмаст-4-ен-3-она.

В составе ПАУ всех исследованных растений преобладают трициклические фенантрен (XXXIII) и его алкилпроизводные. Содержание алкилпроизводных нафталина (XXXIV) повышено в сфагнуме фускум, каллиергоне, шейхцерии и осоке.

Совокупность полученных данных показывает, что отдельные виды торфообразующих растений различаются набором и содержанием биомаркеров и ПАУ. Это указывает на необходимость учитывать вид торфа при анализе изменения состава его липидных компонентов при накоплении и последующей трансформации в диагенезе.

В четвертой главе рассмотрено влияние на молекулярный состав органических компонентов липидов торфа различных факторов: исходной растительной биомассы, микробного воздействия, а также кислотности среды торфонакопления.

Влияние состава исходной растительной биомассы на состав биомаркеров и ПАУ торфов различного ботанического состава рассмотрено на примере торфов, сформированных преимущественно остатками древесины, древесно-травяных, осоковых, сфагновых, сфагново-пушицевых, сфагново-шейхцериевых торфов, а также торфов с преобладанием остатков рогоза и зеленых мхов.

Состав торфообразующих растений находит свое отражение в молекулярно-массовом распределении (ММР) н-алканов, составе ПЦТ и сесквитерпенов сфагновых торфов. Среди н-алканов преобладают гомологи C_{25} или C_{23} (рис. 2), в составе сесквитерпенов – кадинены или калакорены, ПЦТ – производные D-фриедеолеан-14-ена. Состав дитерпеноидов и стероидов сфагновых мхов наследуется только торфом приповерхностного слоя залежи, в котором доминируют метилдегидроабиеат и стигмаст-4-ен-3-он (сфагнум фускум) или стигмастерол (сфагнум магелланский). В более глубоко залегающих сфагновых торфах они присутствуют в подчиненной концентрации, уступая место маноилоксиду и стигмаст-3,5-диену. Это может быть следствием меньшей устойчивости метилдегидроабиеата по сравнению с

маноилоксидом в условиях торфяной залежи, а доминирование стигмат-3,5-диена – с восстановлением стигмат-3,5-диен-7-она (XXXV), повышенная концентрация которого присуща сфагнуму магелланскому.

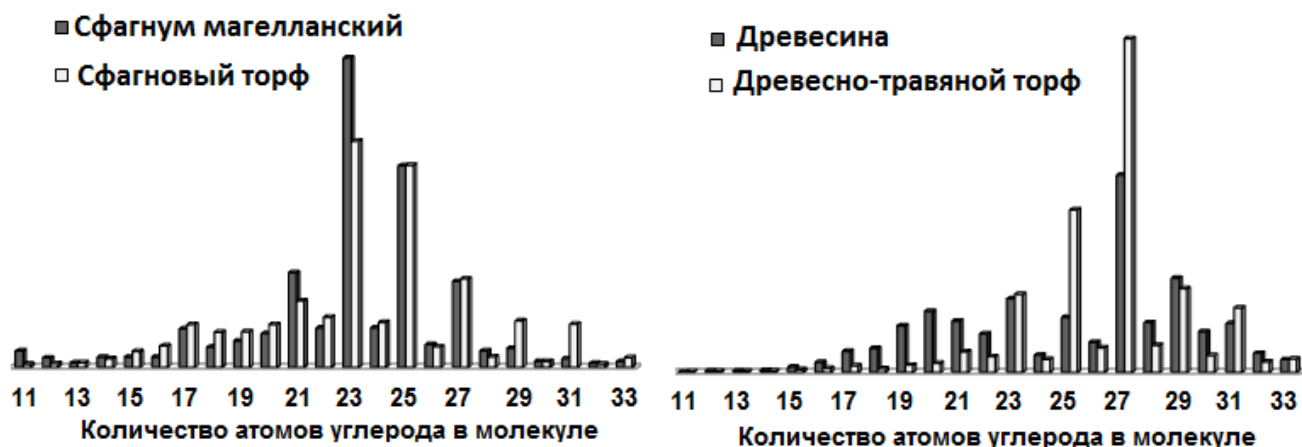


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение (ММР) н-алканов в сфагнуме магелланском, пушице, древесине, а также в сфагновом, сфагново-пушицевом и древесно-травяном торфах.

Присутствие в торфе, наряду со сфагновыми, остатков пушицевых разностей и шейхцери, мало отличающихся по составу циклических изопреноидов от сфагновых мхов, в сфагново-пушицевых торфах выразилось только в незначительном изменении состава н-алканов – наряду с преобладающими гомологами C_{23} или C_{25} несколько повышено содержание доминирующего в пушице гомолога C_{31} . В большинстве сфагново-шейхцериевых торфов среди н-алканов доминирует преобладающий в шейхцери гомолог C_{27} , в других – характерный для сфагнума магелланского гомолог C_{23} .

В рогозово-гипново-хвощевом торфе (615-635 см) от рогоза сохранилось преобладание среди дитерпеноидов 18-норабиета-8,11,13-триена, а среди стероидов – стигмат-3,5-диена, хотя наличие последнего может быть также следствием восстановления кислородсодержащих стероидов C_{29} . Присутствие стероидов C_{27} в этой разновидности торфа также согласуется с наличием среди растений-торфообразователей рогоза, отличающегося от остальных максимальной, хотя и не преобладающей долей C_{27} стероидов. Доминирующие в зеленых мхах среди стероидов и ПЦТ кампестерол, ситостерол и диплоптен в этих торфах не сохранились.

В торфе с существенным вкладом остатков зеленых (гипновых) мхов, залегающем на глубине 150 см, среди органических соединений липидов только состав н-алканов и ПЦТ согласуется с исследованными зелеными мхами – в торфе и мхах повышено содержание н-алкана C_{27} и диплоптена, соответственно.

Состав н-алканов и циклических изопреноидов торфов, сложенных остатками осоки придатконосой, во многом близок исследованной нами осоке шаровидной. В составе н-алканов торфа высоко содержание гомолога C_{27} , в

составе стероидов доминирует стигмаст-4-ен-3-он, сесквитерпенов – изомеры кадинена. Однако, в отличие от осоки шаровидной, среди тритерпеноидов которой высоко содержание D-фриеодолеан-14-ена со спиртовой группой (XXXVI), в торфе доминирует его кетопроизводное. Во всех исследованных осоковых торфах среди дитерпеноидов доминирует 18-норабиетан, в то время как в осоке шаровидной – маноилоксид.

Торфа, сложенные осокой дернистой, отличаются по составу н-алканов (преобладает C_{23}), тритерпеноидов (преобладают гопеновые структуры) и стероидов (преобладает стигмастан-3-он (XXXVII), ниже – стигмастан-3,5-диен). Эти отличия могут быть связаны с большей близостью состава липидных компонентов осоки дернистой к водным растениям, чем к осоке шаровидной.

Среди н-алканов во всех образцах древесных и древесно-травяных торфов, как и в древесине, доминирует гомолог C_{27} (рис. 2), в составе сесквитерпеноидов – изомеры кадинена, дитерпеноидов – 18-норабиетан. Среди стероидов в верхней части разрезов древесного и древесно-травяного торфа, как и в древесине, преобладает стигмаст-4-ен-3-он. Высокое содержание ситостерола в нижней части обоих разрезов может являться результатом диагенетического преобразования липидов торфа. В составе тритерпеноидов высоко содержание производных лупана, но, в отличие от древесины, в которой доминирует лупенол, в торфе это лупенон (XXXVIII). Доминирование среди тритерпеноидов в верхней части разреза древесно-травяных торфов D-фриеодолеан-14-ен-3-она может быть связано с повышенным вкладом в исходную биомассу травянистых растений.

Таким образом, некоторые черты состава исходной растительной биомассы сохраняются в торфе, а ряд соединений претерпевает трансформации, но в составе образующихся продуктов можно распознать особенности строения исходных биомолекул.

Влияние микробного воздействия на трансформацию органических соединений в торфе исследовано посредством модельного эксперимента по стимулированной биодеструкции. В этом эксперименте к навеске низинного древесно-травяного торфа болота Тёмное добавляли предварительно выделенную из него и размноженную микробную взвесь. Через 150 суток биodeградированный торф отделяли от культуральной среды, высушивали до постоянного веса и экстрагировали липиды, как и из исходного торфа хлороформом с добавлением 7% метанола. Аналогично выделяли липиды из биомассы бактерий.

После биodeградации значительно снизилась (на 75% и более) концентрация всех классов исследованных соединений, особенно – ациклических. В то же время изменения в их индивидуальном составе не так значительны. После биodeградации остается практически неизменным состав н-алканов. В исходном и биodeградированном торфах доминируют н-алканы C_{21} - C_{31} с максимальным содержанием гомолога н- C_{27} . Среди них лишь незначительно снизилась доля гомологов C_{21} - C_{25} и возросло относительное

содержание более высокомолекулярных н-алканов C_{27} - C_{34} , а также гомологов C_{16} - C_{19} , доминирующих в составе н-алканов бактериальной массы (рис. 3).

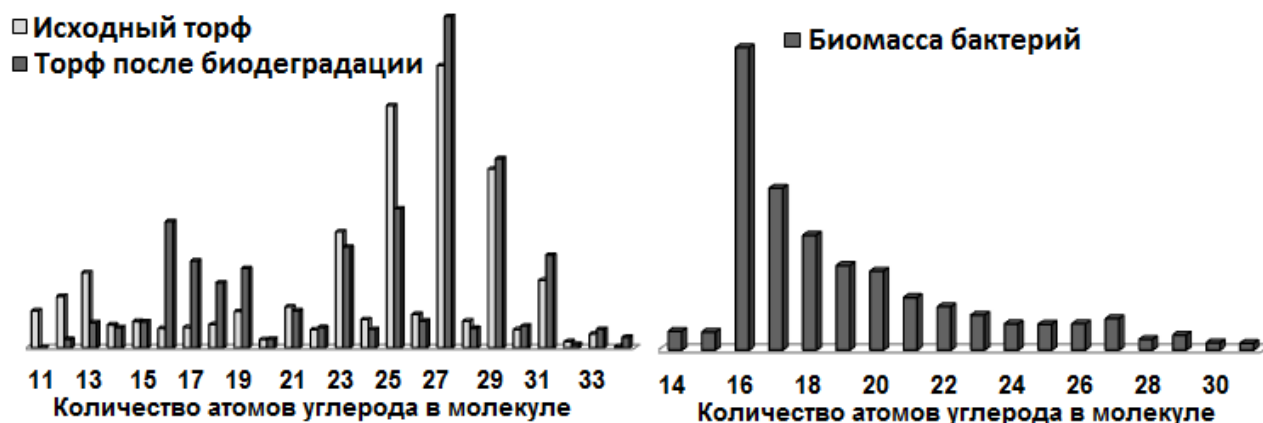


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в пробах ОВ торфа и биомассы микроорганизмов.

Показано, что для ПАУ и циклических изопреноидов устойчивость к микробному воздействию повышается по мере увеличения числа конденсированных циклов в молекулах. После микробного воздействия содержание бициклических структур в составе ПАУ уменьшилось на 96%, трициклических – на 22%, а содержание тетрациклических флуорантена (XXXIX) и пирена (XL) не изменилось. Содержание бициклических сескви- и трициклических дитерпеноидов снизилось на 95%, тетрациклических стероидов – на 83%, а ПЦТ – на 76%.

Наряду с количеством циклов в молекулах, на интенсивность трансформации и удаления отдельных соединений из состава липидов при биодegradации торфа оказывает влияние длина алкильных заместителей. Так бициклические структуры дитерпеноидов, содержащие в молекулах длинный (C_6) боковой заместитель (лабда-8(20),12,14-триен (XLI) и лабд-14-ен-8,13-диол (XLII)), более устойчивы к ферментативному воздействию бактерий, чем сесквитерпены, длина боковых заместителей которых не превышает трех атомов углерода (снижение концентрации в 7 и 18 раз, соответственно).

В бактериях сесквитерпеноиды отсутствуют. В исходном торфе они представлены широким кругом соединений с преобладанием изомеров кадинена. Высоко также содержание α -мууролена (XLIII), β -селинена и β -калакорена. Обнаружено, что наиболее устойчивыми к воздействию микроорганизмов среди сесквитерпенов являются калакорены – соединения с ароматическим циклом в молекуле.

В составе трициклических дитерпеноидов исходного торфа идентифицирован маноилоксид и ряд производных абиетиновой кислоты, среди которых доминирует 18-норабиетан. После биодegradации в торфе на фоне снижения концентрации всех идентифицированных соединений появилась дегидроабиетиновая кислота (XLIV), метиловый эфир которой

является единственным представителем трициклических терпеноидов в бактериях.

Среди стероидов в торфах и в биомассе бактерий преобладают производные стигмастана (C_{29}), характеризующиеся наиболее длинной боковой цепочкой. В результате микробного окисления торфа соотношение суммарного содержания $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ стероидов изменилось с 5:11:84, на 3:6:91. Соотношение спиртов и кетонов, составлявшее в исходном торфе 30:70, после микробного окисления изменилось на 63:37. В исходном торфе насыщенные стероиды присутствовали в близких концентрациях с ненасыщенными, соотношение их концентраций составляло 1.1, а после биodeградации эта величина снизилась до 0.3. Непосредственно в бактериях доминируют ненасыщенные структуры (89%), преимущественно со спиртовыми группами (79%), в максимальной концентрации присутствуют ситостерол и холестерол (XLV). Соотношение $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ в биомассе бактерий составляет 36:3:61.

Как и в составе стероидов бактерий, среди ПЦТ преобладают соединения со спиртовыми группами. Кроме того, повышено относительное содержание производных гопана и лупана, доминирует бетулин (луп-20(29)-ен-3,28-диол) (XLVI), а представители олеаненов и урсенов присутствуют в следовых концентрациях.

После биodeградации в составе ПЦТ торфа появились бетулин, гоп-22(29)-ен-3-он (XLVII), $17\alpha,21\beta$ -гопаны C_{29} (XLVIII) и C_{30} , отсутствовавшие в исходном торфе, возросло относительное содержание спиртов (стигмастерола и α -стигмастан-3-ола (XLIX)), а также соединений ряда гопана, в частности $17\beta,21\beta$ -гопана C_{30} . При этом общая доля насыщенных структур снизилась.

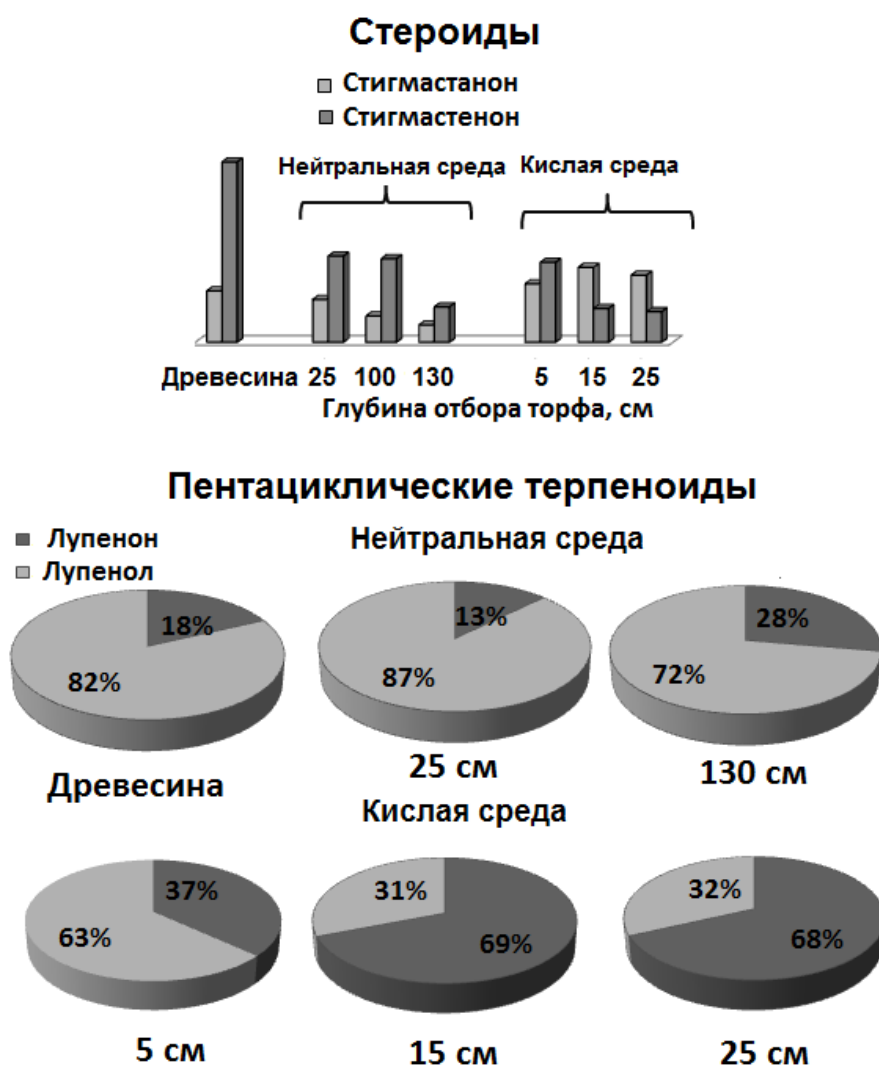
Для определения влияния кислотности среды накопления и последующего преобразования торфа на состав ОВ был проведен сравнительный анализ состава биомаркеров и ПАУ низинных древесных и древесно-травяных торфов, формировавшихся в кислой и нейтральной среде болот Тёмное и Кирек, соответственно.

Параллельно снижению кислотности среды в торфах с $pH < 5$ среди дитерпеноидов возрастает относительное содержание 18-норабьетана. Увеличение его относительной концентрации может быть следствием гидрирования присутствующих в древесине ароматизированных молекул дитерпеноидов, наиболее интенсивно протекающее в кислой среде.

Моноароматическая дегидроабьетиновая кислота присутствует только в торфах с $pH \geq 6.3$. Ее отсутствие в торфах с более низким pH может быть связано с нейтрализацией гидроксильных групп, необходимых для омыления ее эфира, присутствующего в древесине. Нейтральные условия в залежи, напротив, препятствуют протеканию реакций этерификации, способствуя тем самым сохранению в торфе этой кислоты.

В древесине и верхних частях обеих залежей среди стероидов максимально содержание стигмаст-4-ен-3-она. Но если в нейтральной среде преобладание в торфе среди стероидов стигмаст-4-ен-3-она сохраняется до

глубины 100 см, в кислой среде – уже на глубине 15 см он находится в подчиненной концентрации, доминирует насыщенный стигмастан-3-он (рис. 4).

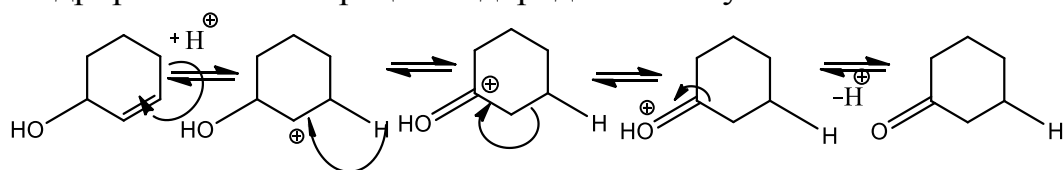


Погружение торфа, находящегося в нейтральных условиях, на глубину 130 см сопровождается резким возрастанием в составе стероидов абсолютного и относительного содержания ситостерола. В торфах с кислым рН на фоне снижения концентрации основного представителя стероидов (стигмаст-4-ен-3-она) относительное содержание суммы кетозамещенных структур с увеличением глубины практически не меняется, хотя в целом они отличаются повышенной долей молекул с кетонной группой.

Рис. 4. Относительное содержание основных представителей в составе стероидов и ПЦТ в древесине, древесных и древесно-травяных торфах

В составе ПЦТ в верхних частях обоих разрезов преобладает луп-20(29)-ен-3-ол. Воздействие кислой среды на торф приводит к преобразованию луп-20(29)-ен-3-ола в луп-20(29)-ен-3-он (рис. 4) и значительному повышению суммарного относительного содержания кетопроизводных тритерпеноидов.

С увеличением глубины залегания «кислого» торфа в составе липидов возрастает относительное содержание насыщенных структур стероидов и ПЦТ. Повышенная доля насыщенных структур и молекул с кетонной группой в таких торфах может быть следствием более интенсивно протекающих в кислой среде процессов гидрирования и миграции водорода в молекулах:



Комплексное воздействие рассмотренных факторов приводит к формированию специфического состава органического вещества липидов торфа различных залежей.

В пятой главе рассмотрено влияние глубины залегания торфа, степени его разложения и температуры окружающей среды на суммарное содержание и молекулярный состав биомаркеров и ПАУ «кислых» (pH 2.6-3.8) торфов верховых болот Средне-Васюганское, Тёмное и болота у пос. Пангоды, а также торфов сплавины низинного болота Кирек (pH 7.0-7.4), приуроченных к различным природно-климатическим зонам Западной Сибири.

Для залежи торфа болота Средне-Васюганское характерно постепенное повышение степени разложения с глубиной от 0 до 38%. Степень разложения торфа болота Тёмное по глубине разреза в большинстве меняется незначительно, не превышая 20%, и резко возрастает только на глубине 5,5 м, где преимущественно сфагновый вид торфа меняется на сапропелевидный сложного ботанического состава. Степень разложения торфов сплавины болота Кирек и торфов болота у пос. Пангоды не была определена.

Торфа болота Средне-Васюганское характеризуются более высоким суммарным содержанием биомаркеров и ПАУ по сравнению с торфами болот Тёмное и Кирек (в 4.6 раз выше, чем в торфе болота Тёмное и более чем на два порядка выше, чем в торфе болота Кирек). Это, вероятнее всего, обусловлено более низкими температурами средней тайги и лесотундры, что не благоприятствовало развитию микроорганизмов и, как следствие, способствовало консервации органических соединений липидов, присутствующих в растениях-торфообразователях.

Торфа болота Тёмное, особенно в верхней части разреза, характеризуются максимальным среди всех исследованных торфов содержанием ПАУ. Это можно объяснить повышенной концентрацией ПАУ в произрастающих на этой территории болотных растениях, которые могли абсорбировать техногенные загрязнения из воздуха, поскольку болото расположено недалеко от дороги и от города Северск, а также с переносом ПАУ с поверхностными водами в нижние горизонты.

Несмотря на различия в ботаническом составе торфов исследованных залежей и суммарном содержании липидов, наиболее представительной группой биомаркеров в торфах всех трех разрезов являются алканы нормального строения. ММР н-алканов в большинстве торфов однородного ботанического состава согласуется с ММР торфообразующих растений. На основании концентраций индивидуальных н-алканов были рассчитаны геохимические индексы, предложенные ранее для оценки условий формирования торфа: индекс влажности P_{aq} , соотношение концентраций н-алканов C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} , а также коэффициент нечетности ($CPI=Carbon\ Preference\ Index$) и средняя длина углеродной цепочки ($ACL=Average\ Chain\ Length$).

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}}.$$

$$CPI = \frac{2 * (C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}.$$

$$ACL = \frac{23 * C_{23} + 25 * C_{25} + 27 * C_{27} + 29 * C_{29} + 31 * C_{31} + 33 * C_{33}}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}.$$

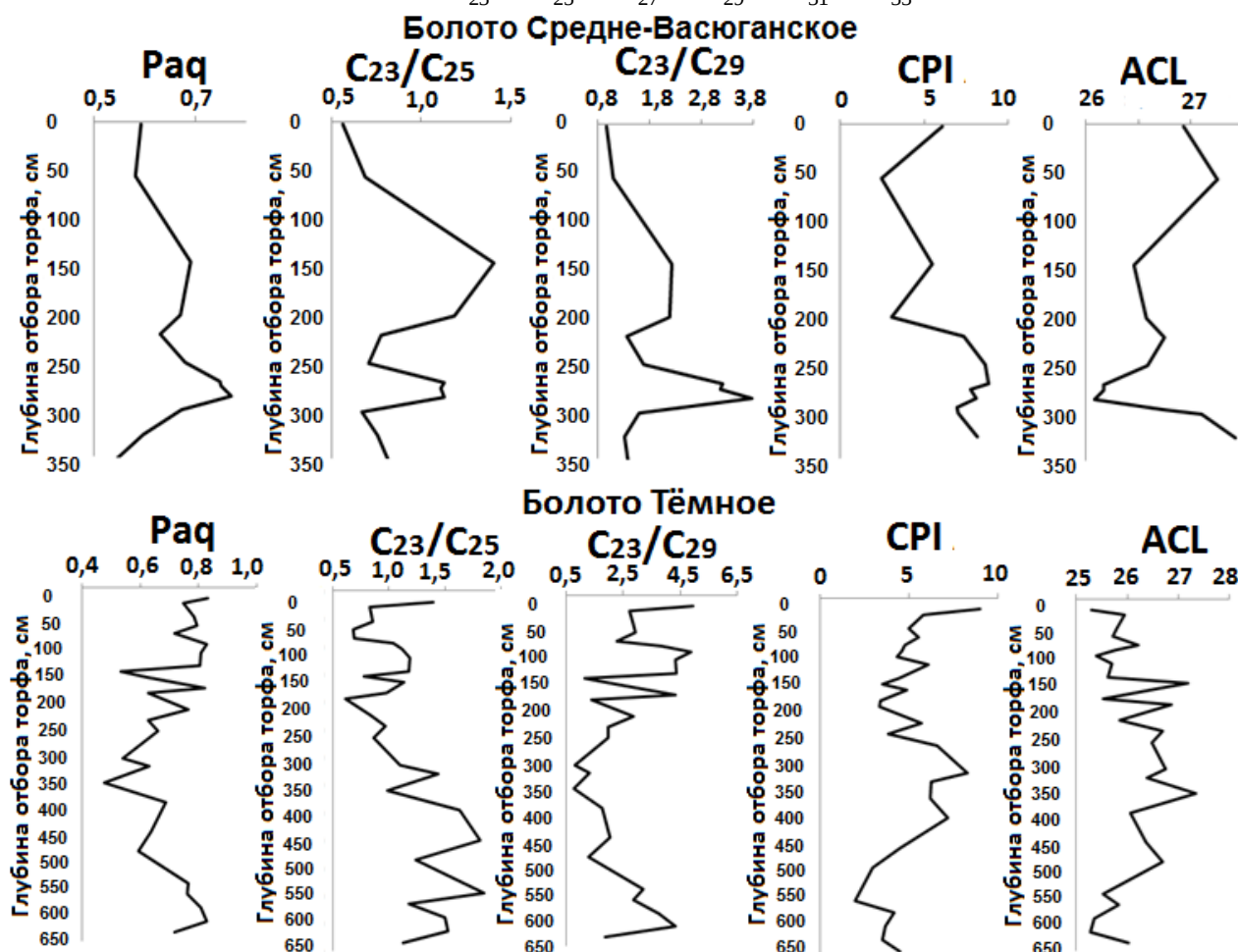


Рис. 5. Изменение индексов P_{aq} , $n\text{-}C_{23}/n\text{-}C_{25}$, $n\text{-}C_{23}/n\text{-}C_{29}$, CPI и ACL, по глубине разреза в торфах болот Средне-Васюганское и Тёмное.

В торфе осоковой сплавины болота Кирек величины индекса влажности, C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} возрастают вниз по разрезу. Параллельно несколько возрастает значение CPI и снижается ACL.

В торфе болота Средне-Васюганское изменение индекса влажности достаточно хорошо коррелирует с изменением индексов C_{23}/C_{25} и C_{23}/C_{29} , которые также отражают характер изменения палеогидрологических условий. Значения CPI с глубиной меняются незначительно, что может быть обусловлено устойчивостью сфагновых мхов, преимущественно слагающих торф, к разложению. Значения ACL возрастают при переходе от сфагнового торфа к сфагнуво-пушицевому. Аналогичная закономерность наблюдается и для торфа болота Тёмное. Скачкообразные изменения индекса влажности и

C₂₃/C₂₅ для торфяного разреза болота Тёмное (рис. 5) подтверждают периодическое обсыхание этого болота.

Ациклический тритерпеноид сквален был обнаружен во всех торфах болота Средне–Васюганское, в сфагновых и сфагново-пушицевых торфах верхней части разреза болота Тёмное и в торфах, отобранных около пос. Пангоды. В торфах болота Кирек сквален отсутствует.

Среди токоферолов во всех торфах значительно преобладает α -форма, среди других изомеров повышено содержание γ -формы, ацетат α -токоферола был обнаружен только в торфах, отобранных у пос. Пангоды.

Анализ индивидуального состава полициклических изопреноидных структур в торфах исследованных залежей показал черты сходства и особенности в распределении этих компонентов по каждому из разрезов.

Болото Кирек. Несмотря на снижение вниз по разрезу содержания суммы органических соединений липидов, состав сескви- и дитерпеноидов практически не меняется, хотя в составе дитерпеноидов, при доминирующей роли по всему разрезу 18-норабиетана, в приповерхностном слое торфа повышена концентрация маноилоксида. Сесквитерпены во всех торфах представлены преимущественно изомерами кадинена, высоко также содержание калакоренов.

В составе стероидов среди преобладающих в приповерхностном слое моно- и диненасыщенных структур вниз по разрезу постепенно возрастает доля углеводов, а в составе кислородсодержащих – соединений с двумя двойными связями, нарастает также относительное содержание насыщенных станонов. Меняется состав ПЦТ. Среди них в верхней части залежи доминируют производные фриедоолеана, а в нижней – основную роль играют гопены. Вниз по разрезу снижается отношение суммы стероидов к ПЦТ.

Болото Тёмное. Изменение состава сескви- и дитерпеноидов торфов болота Тёмное согласуется с изменением по разрезу их ботанического состава.

В составе стероидов в верхней части разреза болота Тёмное преобладают ненасыщенные структуры преимущественно с кето-группами. В верхнем слое сфагнового торфа максимально содержание стигмат-4-ен-3-она, ниже начинает доминировать стигмат-3,5-диен-7-он и ситостерол. С увеличением глубины в результате протекания реакций гидрирования повышается содержание насыщенных стероидов преимущественно за счет преобладания стигмастан-3-она. В нижней части разреза в рогозово-гипново-хвощевых торфах начинает преобладать стигмастан-3,5-диен.

В составе ПЦТ высоко содержание D-фриедоолеан-14-ен-3-она, но преобладает продукт его восстановления и последующей дегидратации D-фриедоолеан-14-ен (L). На глубине > 2 м исчезают соединения со спиртовым заместителем, возрастает относительное содержание соединений ряда гопана с преобладанием гопана C₃₁ R, характерного для «кислых» торфов сплавин.

Болото Средне-Васюганское. Состав сесквитерпеноидов в торфах разреза практически не меняется. В большинстве доминируют калакорены и высока концентрация кадиненов.

Среди дитерпеноидов в торфах верхней части разреза преобладают кислородсодержащие, преимущественно лабда-8(20),14-диен-13-ол (**LI**), а среди УВ – ретен (**XXVIII**). На глубине, превышающей 2 м, доля кислородсодержащих соединений и ретена резко падает, начинает значительно преобладать 10,18-биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен (**LII**), отсутствующий в биопродуктах, но являющийся возможным продуктом частичного гидрирования молекул присутствующего в растительной биомассе ретена за счет продолжительного воздействия кислой среды болота.

Частичное гидрирование стероидов фиксируется уже в приповерхностном слое, где доля стигмастерола, содержащего две ненасыщенные связи и доминирующего в сфагнуме магелланском, в 3 раза ниже мононенасыщенного ситостерола и продолжает снижаться с увеличением глубины захоронения торфа.

Среди ПЦТ во всех торфах разреза преобладает D-фриедеолеан-14-ен, в то время как в исходных торфообразователях преобладает D-фриедеолеан-14-ен-3-он. Отсутствие заместителя на месте кетогруппы в доминирующих в торфах ПЦТ свидетельствует о возможности ее восстановления до гидроксильной с последующей дегидратацией в кислых условиях торфяной залежи. Доля гопаноидов в торфах невелика и по разрезу залежи меняется незначительно.

Болото у пос. Пангоды. Особенностью торфов этой залежи являются следовые количества присутствующих в них гопаноидов при повышенном содержании суммы ПЦТ по сравнению со стероидами, отсутствие в составе стероидов соединений C_{27} и повышенная доля ацетилированных производных среди стероидов, ПЦТ и токоферолов. Торфа приповерхностного слоя практически не отличаются от торфов с глубины 35 см составом стероидов (преобладает ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола (**LIII**)) и сесквитерпенов, среди которых значительно преобладает 1,1,4 α -триметил-5,6-диметилендекагидронафталин. В составе ПЦТ с увеличением глубины захоронения торфа доминирующие в приповерхностном слое производные олеановых структур с ненасыщенной связью в положении 14 сменяются на 12-еновые. В целом, торф с глубины 35 см характеризуются более высоким содержанием всех исследованных групп липидов по сравнению вышележащим.

Показано, что для торфов южной и средней тайги с увеличением глубины залегания торфа и, в большинстве, степени его разложения в составе циклических изопреноидов возрастает относительное содержание углеводов и снижается относительное содержание кислородсодержащих органических соединений (КОС), наличие в которых функциональных групп способствует, видимо, их включению в надмолекулярные комплексы типа гуминовых кислот и вывода с болотными водами из состава липидов.

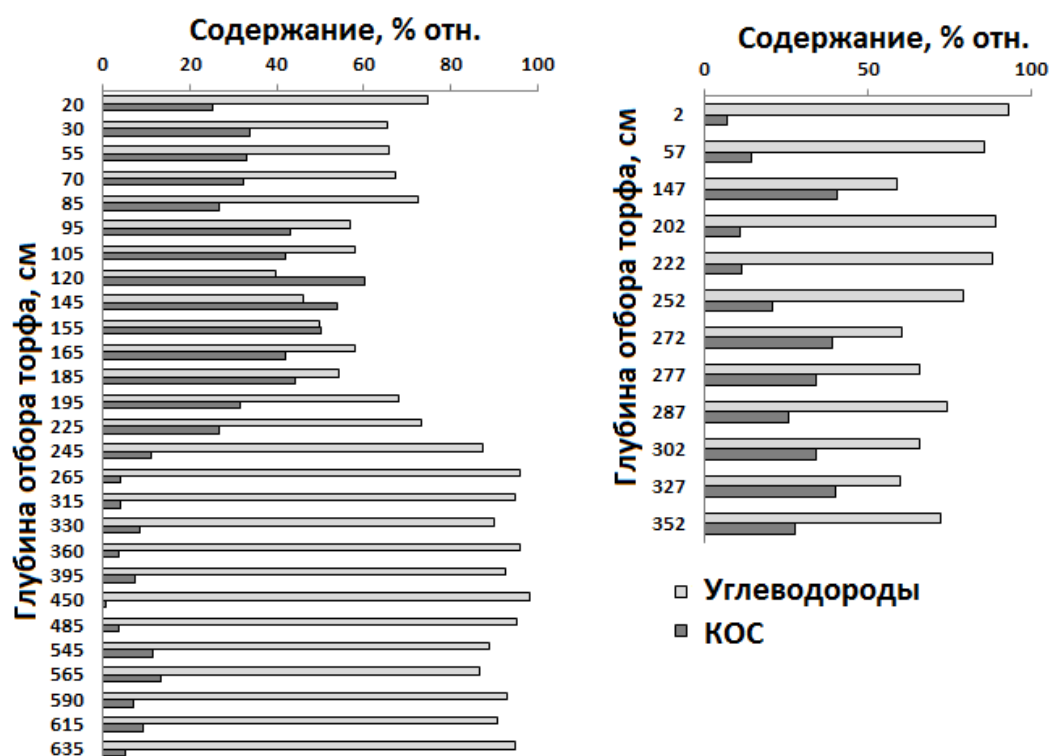


Рис. 6. Углеводы и КОС в составе ПЦТ верховых торфов

Сопоставление состава торфа, отлагавшегося в средней тайге с торфом из лесотундры, накапливавшегося при существенно более низкой температуре

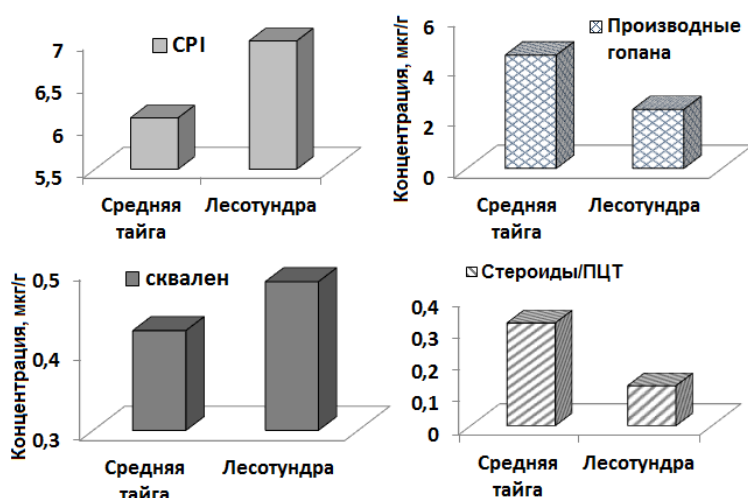


Рис. 7. Отличия в содержании и составе липидов торфов приповерхностного слоя среднетаежной и лесотундровой природных зон

За счет меньшей активности микроорганизмов торфа, формировавшиеся в более суровых климатических условиях, характеризуются более низким содержанием гопаноидов (рис. 7), отсутствием среди циклических изопреноидов производных холестерина и соединений со спиртовыми заместителями. Они отличаются, кроме того, повышенным содержанием сквалена, производных ланостана и кетозамещенных структур, более низким соотношением концентраций стероидов к ПЦТ и повышенным содержанием ацетатов токоферола, лупенола, стенолов и оланолов.

ВЫВОДЫ

1. Отдельные виды водных и наземных растений, участвующих в формировании торфа, значительно различаются между собой по молекулярно-массовому распределению н-алканов, составу соединений, преобладающих среди стероидов, би-, три- и пентациклических терпеноидов, наличию сквалена, содержанию токоферолов и ПАУ. Это находит свое отражение в особенностях состава и распределения этих структур в торфах различных видов.
2. Микробное воздействие на торф приводит к снижению общего содержания липидов, возрастанию относительного содержания высокомолекулярных (C_{27} - C_{31}) и доминирующих в бактериях C_{16} - C_{20} гомологов н-алканов. В составе ПАУ и циклических изопреноидов снижается доля соединений с двумя циклами, среди стероидов – производных холестана и эргостана, а среди бициклических терпеноидов – соединений с короткими боковыми заместителями. Стероиды и ПЦТ обогащаются ненасыщенными структурами и соединениями со спиртовыми группами. В составе ПЦТ появляются отсутствовавшие в исходном торфе гоп-22(29)-ен-3-он, $17\alpha,21\beta$ -гопаны C_{29} и C_{30} , возрастает содержание $17\beta,21\beta$ -гопана C_{30} , что свидетельствует о частичном участии ПЦТ бактерий в формировании химического состава биodeградированного торфа.
3. Кислая среда в процессе торфообразования способствует сохранению липидных компонентов, затрудняет протекание реакций омыления сложных эфиров, приводит к увеличению концентрации насыщенных структур за счет интенсивного протекания процессов гидрирования, а также к снижению содержания спиртов и образованию кетопроизводных стероидов и тритерпеноидов в результате внутримолекулярной миграции атомов водорода. Нейтральная среда накопления ОВ, напротив, способствует сохранению в торфе кислот и спиртовых производных циклических изопреноидов.
4. С увеличением глубины залегания в составе циклических изопреноидов большинства торфов повышается доля УВ за счет снижения концентрации молекул, содержащих реакционноспособные кислородсодержащие группы, наличие которых способствует включению этих молекул в надмолекулярные комплексы типа гуминовых кислот и удалению их из состава липидов.
5. Пониженная температура окружающей среды, тормозящая развитие микроорганизмов, способствует консервации липидных компонентов в торфах. Показателями, позволяющими фиксировать снижение палеотемпературы в период отложения торфа, могут служить низкое содержание среди ПЦТ торфа производных гопана и величина отношения стероидов к ПЦТ, высокое содержание ацетилпроизводных стероидов и величина CPI.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Дучко, М. А. Распределение н-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное / М. А. Дучко, Е. В. Гулая, О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс // Известия Томского Политехнического Университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. Науки о Земле. – С. 40–44.
2. Серебренникова, О.В. Химический состав типичных растений-торфообразователей олиготрофных болот лесной зоны Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. В. Гулая, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2014. – № 1. – С. 257–262.
3. Серебренникова, О. В. Влияние источника и условий торфонакопления на индивидуальный состав битуминозных компонентов торфа на примере двух низинных болот Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Известия Томского Политехнического Университета. – 2014. – Т. 325. – № 3. Химия и химические технологии. – С. 80–91.
4. Серебренникова, О. В. Особенности химического состава растений пресноводного карбонатного озера подтайги Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Е. В. Гулая, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 139–144.
5. Серебренникова, О. В. Сравнительный анализ химического состава битуминозных компонентов низинных торфов двух болотных экосистем / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Н. Г. Аверина, Н. В. Козел, М. А. Дучко // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-1. – С. 112-117.
6. Серебренникова, О. В. Оценка функционального состояния болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири на основе анализа состава торфяных битумов / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, Н. Г. Аверина, Н. В. Козел, М. А. Дучко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 4. – С. 367–377.
7. Серебренникова, О. В. Химический состав липидов листостебельных мхов – торфообразователей эвтрофных болот Западной Сибири и Алтая / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, И. В. Русских, Ю. И. Прейс, М. А. Дучко // Химия растительного сырья. – 2016. – № 1. – С. 63-69.