

УДК 543.38:543.51

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Н-АЛКАНОВ, СТЕРОИДОВ И ТРИТЕРПЕНОИДОВ В ТОРФЕ И РАСТЕНИЯХ БОЛОТА ТЁМНОЕ

М.А. Дучко¹, Е.В. Гулая¹, О.В. Серебренникова^{1,2}, Е.Б. Стрельникова¹, Ю.И. Прейс³

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: egulaya@yandex.ru, maria.duchko@gmail.com

²Томский политехнический университет
E-mail: ovs49@yahoo.com

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск
E-mail: preisyui@imces.ru

Проанализирован состав и распределение н-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе болота Тёмное на глубине до 265 см и в наиболее распространенных болотных растениях. Выявлены особенности трансформирования состава органического вещества в режиме болота, а также растительные источники торфообразования.

Ключевые слова:

Торф, растительные источники торфообразования, хромато-масс-спектрометрия, н-алканы, стероиды, тритерпеноиды.

Key words:

Peat, peatforming plant sources, gas chromatography-mass spectrometry, n-alkanes, steroids, triterpenoids.

Введение

Торф является сложной системой, на его формирование влияет много различных факторов — температурный режим, растительные источники, влажность и т. д. Присутствующие в торфах алканы, стероиды и тритерпеноиды являются биомаркерами — соединениями, отражающими источник и условия накопления органического вещества. Их состав свидетельствует о вкладе в торф той или иной группы торфообразующих растений, условиях торфообразования и о процессах, протекавших при разложении торфа. Однако существует ряд трудностей при определении вкладов различных растений в торфообразование. Большинство соединений, присутствующих в торфе, происходят из нескольких растительных источников, с другой стороны, разные растения различаются по содержанию отдельных групп соединений.

Целью данной работы было определение особенностей состава и распределения н-алканов, стероидов и тритерпеноидов болотных растений и торфа по глубине разреза, а также выявление воз-

можных путей формирования и сохранения отдельных органических соединений в торфах.

В работе были проведены исследования проб торфа, отобранных вниз по разрезу от 20 до 265 см, а также болотных растений — шейхцерии, пушицы, осоки и сфагнома болота Тёмное (Томская область). Болото Тёмное расположено на II надпойменной террасе р. Томь, частично на I пойме. Исследуемый участок является облесенным моховым болотом — средним рямом (олиготрофным сосново-кустарничково-сфагновым фитоценозом со *Sphagnum fuscum*). Верхний слой торфяной залежи до глубины 3,2 м сложен верховыми торфами. До 2,6 м он образован преимущественно фускум торфом с многочисленными прослойками верховых пушицевых, древесно-пушицевых, магелланикум и ангустифолиум торфов.

Ботанический состав был определен микроскопическим методом, а степень разложения торфа — методом центрифугирования. Для торфяных отложений была построена стратиграфическая колонка, представленная на рис. 1.

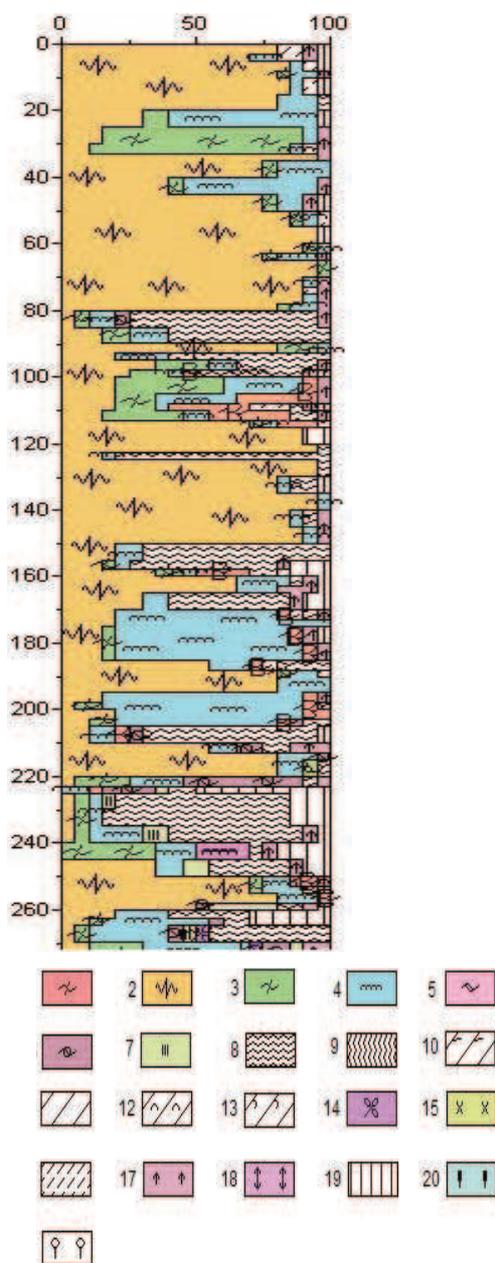


Рис. 1. Схема растительных остатков торфа: 1 – сфагнум тупой, 2 – сфагнум фускум, 3 – сфагнум узколистый, 4 – сфагнум магелланский, 5 – сфагнум большой, 6 – сфагнум обманчивый, 7 – шейхцерия болотная, 8 – пушица, 9 – тростник, 10 – осока носиковая, 11 – осока волосистоплодная, 12 – осока дернистая, 13 – осока топяная, 14 – вахта трехлистная, 15 – хвощ, 16 – коричневый мох, 17 – карликовый вереск, 18 – береза, 19 – древесина, 20 – камыш болотный, 21 – водяная лилия

Экспериментальная часть

Торф и растения предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Битумоиды были сконцентрированы путем экстрагирования 7 % раствором метанола в хлороформе. Состав н-алканов, стероидов и тритерпеноидов торфов и растений определяли с помощью хромато-

масс-спектрометрии (ХМС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific». Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих максимумов на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Обсуждение результатов

Исследованные растения различаются содержанием н-алканов. Шейхцерия содержит алканы в самых высоких концентрациях по сравнению с другими растениями. Наряду с различным общим содержанием, исследованные растения отличаются по содержанию индивидуальных н-алканов. В сфагнуме преобладает н-алкан C_{23} , в шейхцерии – C_{27} , в осоке – C_{29} , в пушице – C_{31} .

Среди изопреноидных алканов в растениях доминирует гомолог C_{16} . Его содержание в шейхцерии и осоке невелико (0,0005 и 0,0007 мкг/г сухого вещества), резко возрастает в пушице (0,28 мкг/г), а максимальная концентрация зафиксирована в сфагновом мхе (0,48 мкг/г). Пристан и фитан с преобладанием последнего присутствуют в растениях в меньшей по сравнению с и- C_{16} концентрации.

Алканы в битумоидах торфов представлены преимущественно высокомолекулярными гомологами C_{19} – C_{26} , средняя длина углеродной цепи меняется от 25,4 до 26,7. Самые высокие концентрации н-алканов в торфе наблюдаются на глубине 30, 125 и 225 см (рис. 2).

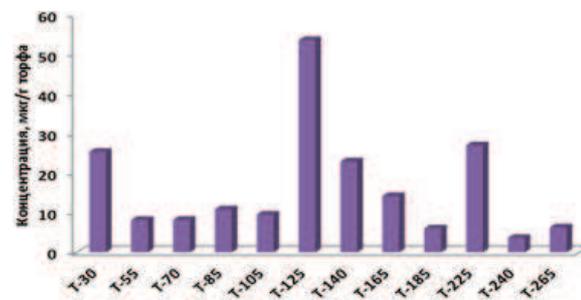


Рис. 2. Зависимость суммарных концентраций н-алканов от глубины залегания слоев торфа

По данным [1] н-алкан C_{23} можно использовать в качестве биомаркера для определения вклада сфагнума в образование торфа. Высокомолекулярные н-алканы, а особенно C_{33} , могут показывать вклад других торфообразующих растений. На рис. 3 показано изменение концентраций низкомолекулярных (C_{23} и C_{25}) и высокомолекулярных (C_{31} и C_{33}) н-алканов вниз по разрезу, а также значения соотношения концентраций н-алканов C_{23} и C_{31} .

Распределение и абсолютное содержание н-алканов меняется по всему разрезу. Концентрация низкомолекулярных н-алканов (C_{23} и C_{25}) меняется от 0,42 до 20,03 мкг/г торфа, а высокомолекулярных (C_{31} и C_{33}) – от 0,05 до 5,42 мкг/г торфа. Максимальные концентрации н-алканов C_{23} , C_{25} , C_{31} и

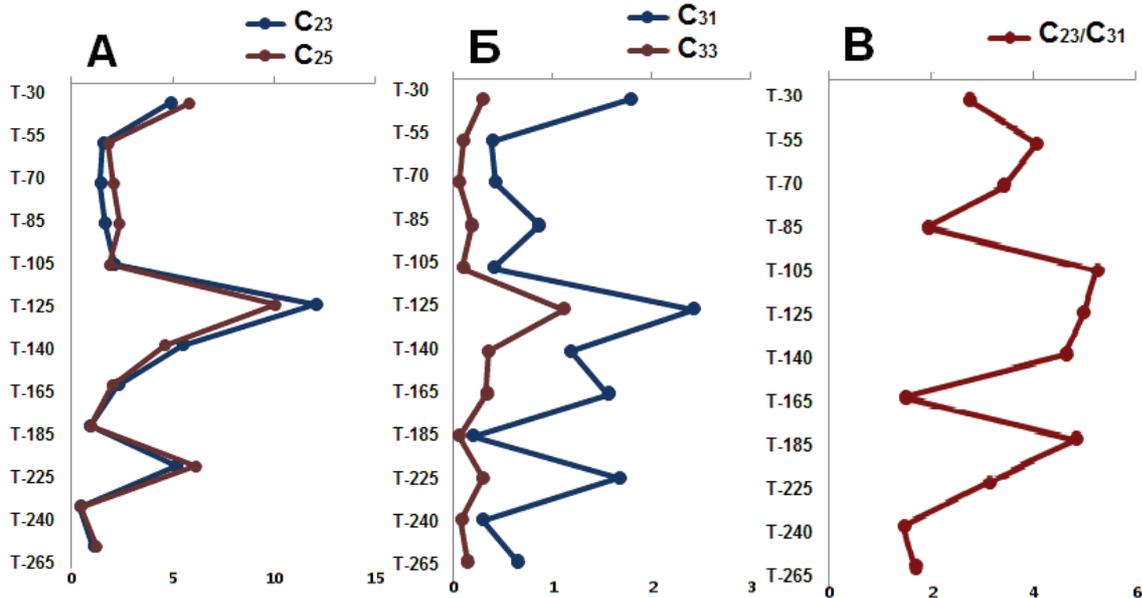


Рис. 3. Содержание *n*-алканов в торфе по глубине залегания: А – концентрация *n*-алканов C_{23} и C_{25} , Б – концентрация *n*-алканов C_{31} и C_{33} , В – соотношение концентраций *n*-алканов C_{23} и C_{31} (концентрации указаны в мкг/г сухого торфа)

C_{33} наблюдаются на глубине 125 см. Соотношение концентраций *n*-алканов C_{23} и C_{31} , характеризующее преобладание низкомолекулярных *n*-алканов [1], варьируется от 1,45 до 5,23. Самые высокие значения отношения концентраций *n*-алканов C_{23} к C_{31} наблюдаются на глубине 105 и 185 см; на этих же глубинах уменьшается средняя длина углеродной цепи. Такой сдвиг может быть обусловлен переходом от торфа, сложенного в основном остатками пушицы к сфагновому торфу.

Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов по всей глубине разреза торфа имеет схожий характер. В торфе на глубине от 100 до 165 см доминирует *n*-алкан C_{23} , что согласуется с результатами ботанического исследования торфа, показывающими, что в этом интервале основным источником торфообразования был сфагнум. На остальных глубинах в смеси *n*-алканов преобладает гомолог C_{25} . В торфах, в ботаническом составе которых зафиксировано присутствие остатков пушицы, повышено содержание гомолога C_{31} . На рис. 4 приведены молекулярно-массовые распределения (ММР) *n*-алканов в болотных растениях и торфе.

Согласно результатам исследования ботанического состава, сфагнум – самое распространенное растение на территории болота, и по всему разрезу торфяной залежи наблюдается присутствие соответствующих ему растительных остатков. Растительные остатки пушицы присутствуют на глубине 85, 125, 165, 225 и 265 см, а шейхцерии – на глубине 240 см.

Во всех исследованных торфах отмечено заметное преобладание *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле над «четными», что подтверждает невысокую катагенетическую превращенность изученного органического вещества, поскольку по мере термического преобразования

от современных осадков к древним отложениям происходит уменьшение отношения нечетных гомологов к четным [2]. Указанная особенность особенно резко проявляется в высокомолекулярной части хроматограмм. Степень преобладания молекул с нечетным числом атомов углерода можно оценить с помощью индекса CPI (Carbon Preference Index) – коэффициента нечетности, который представляет собой весовое отношение нечетных гомологов к четным [3, 4].

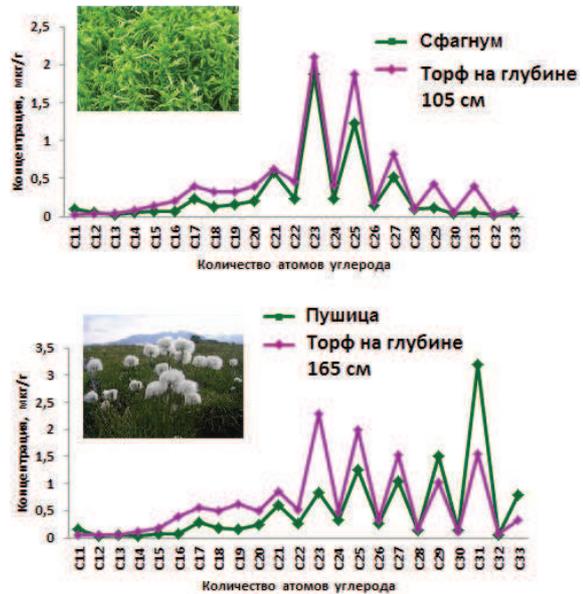


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в сфагнуме, пушице и торфах, отобранных на глубине 105 и 165 см

На состав алканов может влиять влажность климата – водные растения, по сравнению с произра-

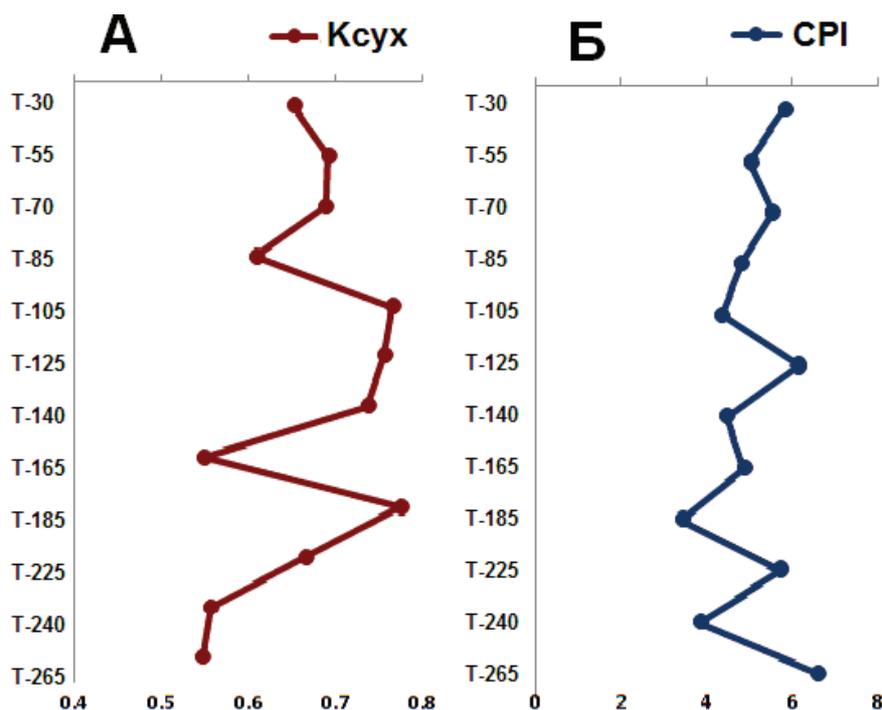


Рис. 5. Значения коэффициента сухости (А) и индекса CPI (Б) по глубине залегания торфа

стающими на суше, отличаются меньшим содержанием в составе n-алканов высокомолекулярных (C₂₇–C₃₃) соединений. Пушица, произрастающая на сухих участках территории, отличается доминированием в составе n-алканов гомолога C₃₁, а сфагновый мох, развивающийся во влажных условиях, – гомолога C₂₃. Условия торфообразования можно оценить, используя коэффициент сухости (K_{сух}) [3]. Индексы CPI и K_{сух} были рассчитаны по формулам:

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

$$K_{сух} = (C_{21} + C_{23}) / (C_{21} + C_{23} + C_{29} + C_{31}).$$

На рис. 5 показано изменение коэффициента сухости и индекса CPI по глубине разреза.

Значения CPI меняются от 3,42 до 6,58, а K_{сух} – от 0,55 до 0,77. Резкое доминирование высокомолекулярных n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекулах и соответственно высокий коэффициент нечетности указывают на основной источник этих соединений – наземные растения. Низкие значения коэффициента сухости на глубине 85,165 и 245 см указывают на условия повышенной влажности в этот период, которая затрудняет разложение органического вещества.

Стероиды в торфах, как и в болотных растениях, представлены эрго- (C₂₈) и стигмастанами (C₂₉) в различном соотношении. Суммарная концентрация стероидов в торфах меняется от 0,74 до 23,82 мкг/г сухого торфа.

Величина соотношения концентраций стероидов C₂₉/C₂₈ варьируется от 2,2 до 20,4. По сравнению с растениями в торфах, при заметном увеличе-

нии в большинстве суммарного содержания стероидов, существенно снизилось разнообразие соединений, которыми они представлены. В торфах отсутствуют стероиды, содержащие в молекуле 2 кето-группы, большинство соединений с двумя двойными связями и циклопропа [4,5] стигмаст-22-ен-3-он, однако обнаружен отсутствующий в растениях ланост-8,24–3-ол-ацетат.

Тритерпеноиды в болотных растениях присутствуют в очень низких концентрациях, максимальное их содержание наблюдается в осоке. Они представлены ограниченным числом пентациклических соединений ряда олеана с различным положением двойной связи и метильных заместителей в молекулах. В осоке и сфагнуме преобладает урс-12-ен-3-он (в сфагнуме он является единственным представителем тритерпеноидов). В пушице в равной с ним концентрации присутствует Д-фридеоолеан-14-ен-3-он, а в шейхцерии концентрация фридеоолеанена существенно превышает содержание урсенона.

Производные олеан-12-ена – урсены и тараксерон (рис. 6) широко распространены в различных растениях, 14-ен производные олеана присутствуют в растениях, произрастающих в условиях жаркого климата. Поэтому соотношение этих соединений может отражать температурные условия, существовавшие в течение отдельных промежутков времени. Снижение относительного содержания олеан-14-еновых структур, характерных для теплолюбивых растений, вверх по разрезу указывает на похолодание климата в течение исследованного промежутка голоцена к современному с незначительным потеплением в середине периода.

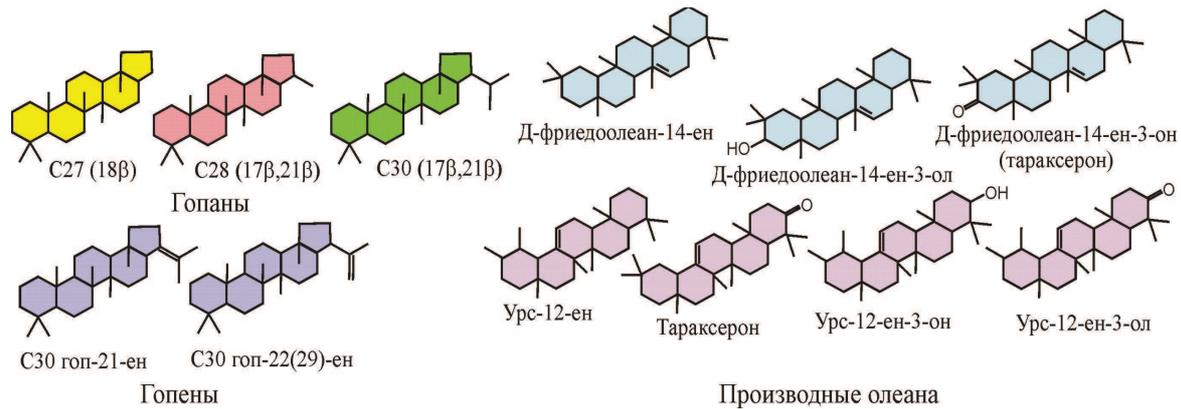


Рис. 6. Структурные формулы гопанов, гопенов и производных олеана, идентифицированных в торфах

Во всех торфах обнаружены отсутствующие в исследованных болотных растениях бисноргопан С₂₈, гопены состава С₃₀, и, кроме того, олеан-12-ен и Д-фриедеолеан-14-ен. Углеводороды ряда гопана являются биомаркерами бактерий. Их источником является пентациклический четырехатомный спирт бактериотетрол (С₃₅), входящий в состав липидов клеточных мембран аэробных бактерий. Содержание этих соединений характеризует благоприятность условий для размножения микроорганизмов, т. е. уровень болотных вод (влажность климата), определяющий наличие кислорода в придонном слое.

В то же время, несмотря на тенденцию увеличения относительного содержания среди терпеноидов структур гопанового типа с ростом степени разложения торфа, четкой прямой зависимости между этими параметрами не наблюдается. Это может быть обусловлено небольшими различиями в степени разложения проанализированных торфов. Для более четкого определения влияния степени разложения торфа на состав присутствующих в нем органических соединений необходимо исследование торфов с большей степенью разложения. Отсутствует также зависимость между степенью разложения и коэффициентом нечетности (СРІ) н-ал-

канов. По сравнению с растениями СРІ в торфах также отличаются незначительно. Так СРІ для пушицы составляет 5,1, в пушицевых торфах – в среднем 5,0, а в случае сфагновых торфов СРІ даже возрастает от 3,4 (для мха) до 4,4–5,8 в торфе.

Выводы

1. Проведенное исследование показало, что распределение и содержание н-алканов меняется по всему торфяному разрезу, причем торф наследует характер молекулярно-массового распределения исходных растений.
2. За счет присутствующей в торфах микрофлоры, в них по сравнению с болотными растениями увеличивается содержание и видовое разнообразие пентациклических терпеноидов. Кроме того, в торфах возрастает содержание стероидов, возможно, за счет высвобождения из молекулярных комплексов.
3. Для более глубокого изучения путей трансформирования присутствующих в растениях органических соединений в процессе торфообразования необходимо исследование торфов с большей степенью разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-05-00870 и № 11-05-93112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pancost R.D., Baas M., Van Geel B., Sinninghe Damste J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog // *Organic geochemistry*. – 2002. – № 33. – P. 675–690.
2. Schellekens J., Buurman P. N-Alkane distribution as paleoclimatic proxies in ombrotrophic peat: the role of decomposition and dominant vegetation // *Geoderma*. – 2011. – V. 164. – Iss. 3–4. – P. 112–121.
3. Zhanga Z., Zhaob M., Eglintona G., Lud H., Huange C. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the

Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr // *Quaternary Science Reviews*. – 2006. – V. 25. – Iss. 5–6. – P. 575–594.

4. Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Стефанова М., Маринов С., Янева Н.Д. Идентификация и распределение реликтовых соединений (биомаркеров) в смолах пиролиза углей // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 5. – С. 61–70.

Поступила 30.01.2013 г.