

УДК 553.97:547.91:577.117.2:577.117.3

DOI: 10.15372/KhUR20150406

Оценка функционального состояния болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири на основе анализа состава торфяных битумов

О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА^{1,2}, Е. Б. СРЕЛЬНИКОВА¹, М. А. ДУЧКО¹, Н. Г. АВЕРИНА³, Н. В. КОЗЕЛ³¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: ovs49@yahoo.com

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)³Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, ул. Академическая, 27, Минск 220072 (Беларусь)

(Поступила 27.02.15; после доработки 03.04.15)

Аннотация

В хлороформ-метанольном экстракте верховых и низинных торфов нативных, осушенных и восстановленных участков болот Беларуси и Западной Сибири методом ГХ/МС идентифицировано более 150 соединений, представленных *n*-алканами, *n*-алкан-2-онами, *n*-альдегидами, жирными кислотами и их эфирами, а также изопреноидами, включающими сескви-, ди-, тритерпены, стероиды, ациклические соединения и токоферолы. В ацетоновом экстракте торфов методом жидкостной хроматографии высокого давления в сочетании с абсорбционной спектроскопией определен состав каротиноидов и тетрапиррольных пигментов, среди которых идентифицированы хлорофиллы *a* и *b*, феофитины *a* и *b*, феофорбид *a*, бактериофеофитин *b*, лютеин, β -каротин и неоксантин. Показано, что наибольшим качественным и количественным изменениям при осушении подвержены сескви-, ди- и тритерпены, стероиды, а также каротиноиды и тетрапирролы. В отличие от ненарушенных залежей, во всех исследованных верховых и низинных торфах осушенных и восстановленных участков среди сесквитерпенов доминирует α -кадинен, в составе стероидов присутствуют производные ланостерола, в осушенных и восстановленных низинных торфах Беларуси – дез-А-производные олеановых структур, а среди тритерпеноидов осушенных торфов Западной Сибири – кислородсодержащие гопаноиды. В составе пигментов торфа вследствие осушения исчезают хлорофиллы и растет содержание неоксантина. В осушенных и восстановленных верховых торфах Беларуси отсутствуют диеновые пентациклические структуры и возрастает суммарная доля гопаноидов. В результате повторного заводнения осушенных участков верховых болот Беларуси среди пентациклических изопреноидов появляются бетулин и β -амирин. Как и в нативном торфе, в них фиксируются кетопроизводные гопена и олеанена, отсутствующие в торфе осушенного участка. Различия в изменении индивидуального состава тритерпенов при осушении болот Западной Сибири и Беларуси могут быть обусловлены более суровыми климатическими условиями Западной Сибири и, как следствие, низкой скоростью окислительных процессов, протекающих в торфяной залежи. Полученные результаты могут способствовать более глубокому пониманию процессов, протекающих в торфяных залежах, прогнозированию развития торфяно-болотных экосистем и рациональному использованию торфа.

Ключевые слова: торф, битум, ГХ-МС, алифатические соединения, терпены, стероиды, каротиноиды, тетрапирролы

ВВЕДЕНИЕ

Болотные экосистемы играют важную роль в процессах связывания углерода и регенерации кислорода, поддержания водного ба-

ланса, а также сохранения биологического разнообразия [1]. Кроме того, они служат источником лекарственного сырья и многих незаменимых ресурсов, местом отдыха населения, а также эксплуатируются торфяной про-

мышленностью, сельским, лесным и охотничьим хозяйством. Болота Западной Сибири – территория добычи и транспорта нефтяных углеводородов. Таким образом, болотные экосистемы активно вовлечены в традиционное природопользование, что приводит к быстрому истощению их биологических ресурсов и ставит под угрозу сохранение их биологического разнообразия.

В настоящее время наметилась тенденция по проведению мероприятий, направленных на восстановление нарушенных болотных экосистем. Благодаря этому стало возможным восстановление природных функций объектов торфодобычи, которые были подвергнуты вторичному затоплению. Формирование торфов отражает эффективность болотообразовательных процессов [2, 3], поэтому актуален поиск новых химических индикаторов, адекватно отражающих функциональное состояние торфов естественных, нарушенных и восстанавливаемых болотных экосистем. В качестве таких индикаторов предлагается использовать химический состав битуминозных компонентов и растительных пигментов торфов. Битумы торфов, составляющие, как правило, небольшую долю их органической массы, представляют собой конгломерат разнообразных химических соединений с различной устойчивостью к воздействию био- и геохимических факторов, обуславливающих торфонакопление. Кроме того, в торфе – продукте разложения растительных остатков – присутствуют растительные пигменты, близкие по своим спектральным свойствам к каротиноидам и безмагниевым тетрапиррольным пигментам феофитину и феофорбиду [4]. Степень сохранности этих пигментов в торфах весьма высока и наряду с другими компонентами битумов они могут служить индикаторами изменения состояния торфяно-болотных экосистем.

Для выявления химических индикаторов, адекватно отражающих динамику изменения функционального состояния естественных, нарушенных и восстанавливаемых торфяно-болотных экосистем, проведен сравнительный анализ состава экстрактивных веществ торфов двух болотных экосистем – Беларуси и Западной Сибири. Цель нашего исследования – оценка степени нарушения состава органического вещества в осушенных торфяниках и

динамики их восстановления в условиях повторного заболачивания, прогнозирование их развития и рационального использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы торфа, отобранные на осушенных, восстановленных и нативных участках верховых и низинных болот на территории Томской (Россия) и Минской (Беларусь) областей.

Торфяное месторождение Бартениха расположено в Воложинском районе Минской области. Торфяная залежь первоначально сложена низинными торфами с преобладанием древесного низинного торфа. Часть болота в 1990 г. была осушена и до 1995 г. здесь велась добыча торфа на удобрение. В 1995 г. территория нарушенного болота была рекультивирована, с 1995 по 2007 гг. находилась под естественным лесовозобновлением. В настоящее время проведены мероприятия по повторному заболачиванию торфяника.

Болото Червенское (Галое) в Червенском районе Минской области относится к крупным верховым и низинным болотам пологоволнистой равнины. Гидромелиоративные работы проводились в 1960–1963 гг. После осушения болота территория массива подвергалась пожарам различной интенсивности, что привело к формированию частично выгоревших торфяных залежей с многочисленным сухостоем. С 2008 г. осуществляются работы по повторному заболачиванию торфяника и восстановлению болота. В настоящее время в состав массива входят участки естественного болота, осушенные в разной степени нарушенные участки, а также восстанавливаемые в результате повторного обводнения.

Болото Темное в Томском районе Томской области входит в состав крупной болотной системы верхового и низинного типов, залегающей на надпойменных террасах р. Томи. Гидромелиоративные работы проведены в 80-х гг. XX века.

Стратиграфическое бурение и отбор проб торфа из залежи (с глубины 0–0.2 м) проводили в соответствии с методическими инструкциями по разведке торфяных месторождений [5, 6]. Органические компоненты (битум) экстрагировали при 60 °С из высушен-

ных образцов торфа раствором метанола (7 %) в хлороформе. Состав органических соединений исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы Thermo Scientific (Германия). Использовалась хроматографическая колонка фирмы Thermo Scientific длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Неподвижная фаза TR-5MS; газ-носитель – гелий. Программа хроматографа: 80 °С – 2 мин, скорость подъема температуры 4 °С/мин, 300 °С – 30 мин. Хроматограммы органических компонентов получены по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным

ионам (SIM). Идентификацию соединений проводили путем компьютерного поиска в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе. Содержание компонентов определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтена C₁₂D₁₀).

Качественную и количественную оценку содержания тетрапирролов и каротиноидов в ацетоновых экстрактах торфов проводили с помощью жидкостного хроматографа высоко-

ТАБЛИЦА 1

Среднее содержание экстрактивных соединений в торфах различных участков верховых болот Червенское (Беларусь) и Темное (Западная Сибирь), мкг/г сухой массы

Соединения	Червенское			Темное	
	Естественный	Осушенный	Восстановленный	Естественный	Осушенный
	<i>Хлороформ-метанольный экстракт</i>				
<i>n</i> -Алканы	13.4	11.3	7.0	26.9	43.0
Арены	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
Жирные кислоты	4.1	9.5	4.6	6.2	3.9
Эфиры жирных кислот	0.5	1.0	0.4	2.2	1.0
<i>n</i> -Алкан-2-оны	1.2	2.0	1.1	2.2	9.1
<i>n</i> -Альдегиды	0.3	0.9	0.4	5.0	3.8
Ациклические изопреноиды	2.9	3.4	2.1	11.3	7.7
Сесквитерпены	0.4	1.7	3.2	1.8	1.3
Дитерпены	0.1	0.5	0.2	3.3	0.3
Стероиды	0.2	1.4	3.1	3.3	13.9
Тритерпены	10.4	7.7	4.6	10.4	54.9
Токоферолы	0.2	0.2	0.2	1.9	15.0
Трифенилфосфаты	≤0.1	0.1	≤0.1	0.1	0.2
Сумма	33.8	39.9	27.0	74.8	154.3
	<i>Ацетоновый экстракт</i>				
Феофитин <i>a</i>	1.05	4.20	8.30	2.49	1.58
Феофитин <i>b</i>	0.63	1.77	2.84	1.46	0.80
Феофорбид <i>a</i>	0	0	0	0.81	0.12
Хлорофилл <i>a</i>	0	0	1.53	1.79	0
Хлорофилл <i>b</i>	0	0	1.56	2.86	0
Неоксантин	0	2.11	0	0.99	4.92
Лютеин	0	0.05	0.30	0.49	0.13
β-Каротин	0	0	0.29	0	0
Сумма	1.67	8.07	14.80	7.53	10.89
Степень разложения торфа, %	10	15	10	5	10
Битуминозность, %	3.5	12.3	11.4	1.1	2.8

го давления Shimadzu Prominence LC 20 (Япония) с хроматографической колонкой Nucleodur C18 Gravity (тип C18, размер частиц 3 мкм, длина 15 см) фирмы Macherey-Nagel (Германия). В основу метода выделения, разделения и идентификации тетрапирролов хлорофильной природы, а также каротиноидов положены методики, описанные в работах [7–10] и модифицированные в приложении к образцам торфяного происхождения. Экстракцию и разделение пигментов проводили согласно методике, описанной в работе [11]. Пигменты регистрировали спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей Shimadzu SPD-M20A (Япония) в диапазоне 200–800 нм. Для визуализации профиля хроматограммы выделяли спектр поглощения при 410 нм. Для количественного определения пигментов использовали площади пиков хроматограммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав битумов верховых торфов

Все исследованные образцы верховых торфов характеризуются невысокой степенью разложения. Общее содержание битуминозных компонентов в торфах Беларуси резко возрастает при переходе от естественного к осушенному и восстановленному участкам, а в западносибирских торфах оно изменяется не так значительно (табл. 1). Суммарное содержание органических соединений битумов верховых торфов Беларуси и Западной Сибири при осушении и последующем восстановлении изменяется не более чем в 2 раза, однако при этом количество соединений разных классов может варьировать в широких пределах (см. табл. 1). В нативных верховых торфах среди органических соединений преобладают *n*-алканы, в отличие от осушенных и восстановленных торфов. Одновременно растет относительное содержание соединений других классов. Наибольшим изменениям подвержено содержание циклических изопреноидов, доля которых в смеси соединений в верховых торфах Беларуси составляет 28–41 %, Западной Сибири – 25–45 %. В результате осушения и последующего восстановления залежей в торфах Беларуси в несколько раз воз-

растает содержание сесквитерпенов и стероидов, одновременно плавно снижается количество тритерпенов. В западносибирских торфах, напротив, осушение приводит к увеличению количества тритерпеноидов и токоферолов.

В ряду C_{11} – C_{33} *n*-алканов верховых торфов преобладают нечетные гомологи C_{23} – C_{31} . Повышенное относительное содержание среди *n*-алканов гомолога C_{31} зафиксировано в торфах с примесью остатков пушицы, а в торфах, образованных остатками мхов, максимум приходится на гомологи C_{23} и C_{25} . Среди жирных кислот во всех торфах преобладает пальмитиновая кислота (C_{16}), в значительных концентрациях также содержатся миристиновая (C_{14}) и лауриновая (C_{12}) кислоты. Ряд метиловых эфиров включает гомологи C_{11} – C_{29} с преобладанием нечетных структур и с максимумом, приходящимся на метиловый эфир пальмитиновой кислоты. В составе *n*-алкан-2-онов всех исследованных торфов в ряду C_{11} – C_{31} доминирует гомолог C_{27} . Ациклические изопреноиды включают насыщенные и ненасыщенные кетоны, спирты ряда фитола, а также сквален. Арены представлены главным образом бициклическими структурами, включая нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и кадален.

Анализ особенностей молекулярно-массового распределения *n*-алканов, *n*-алкан-2-онов, жирных кислот и их эфиров, ациклических изопреноидов и аренов в верховых торфах Беларуси и Западной Сибири показал, что процессы осушения–восстановления не оказывают существенного влияния на состав этих соединений.

На основании анализа отдельных пиков масс-фрагментограмм по m/z 204, 159 и 157 в составе сесквитерпенов идентифицированы α - и β -кубебены, иланджен, α -копаен, изоледен, юнипен, γ -, τ - и δ -кадинены, аромандрен, гермакрен, эпизонарен, α -аморфен, β -селинен, α -мууролен, производные гексагидро- и октагидронафталина, каламенен, α - и β -калакорены. В нативных торфах незначительно преобладают эпизонарен и α -мууролен, а в осушенных и восстановленных – δ -кадинен **1** (рис. 1).

Трициклические изопреноиды (дитерпены) в верховых торфах Беларуси и Западной Сибири представлены углеводородами 18-нор-

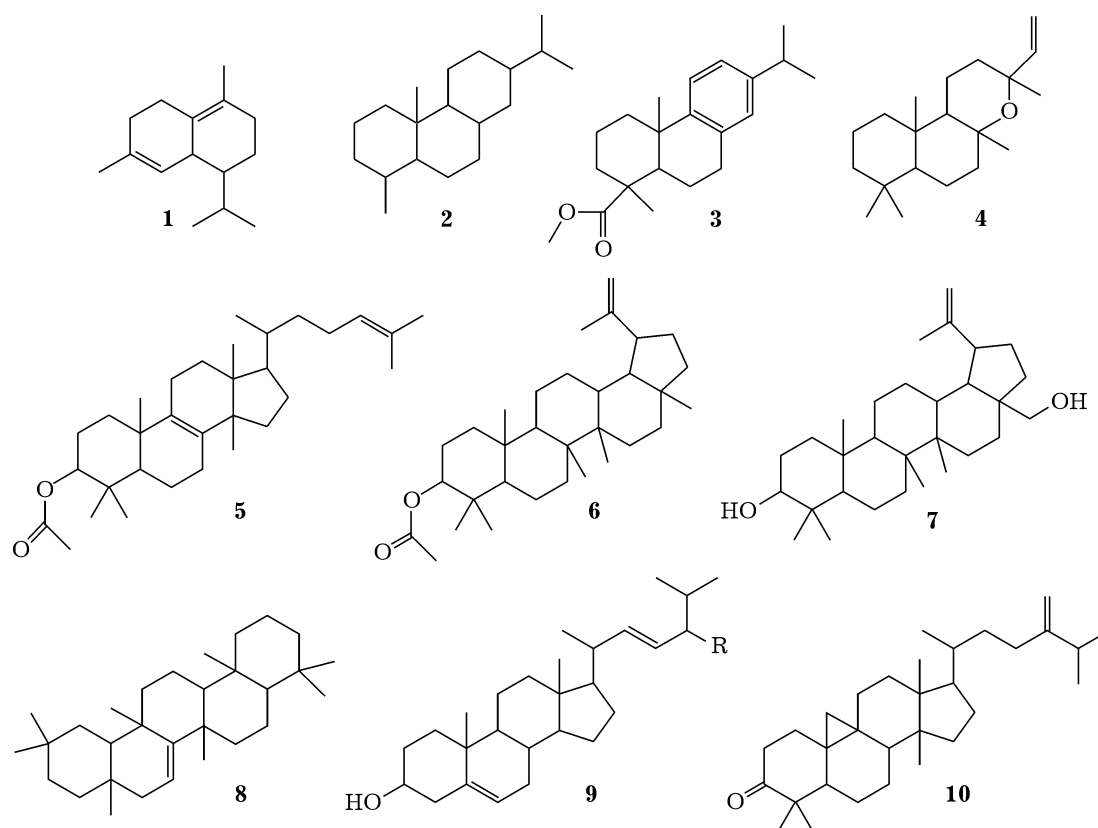


Рис. 1. Структура соединений **1–10**, содержание которых в торфах подвержено наибольшим изменениям при осушении и восстановлении болот.

абиетаном **2**, его частично и полностью ароматизированными производными, а также кислородсодержащими соединениями – метилдегидроабиетатом **3**, метиловым эфиром 7-оксидегидроабиетиновой кислоты, а также 8,13*S*-эпоксилабд-14-еном и 8,13*R*-эпоксилабд-14-еном **4**. Во всех исследованных торфах в том или ином соотношении преобладают лабдены и метилдегидроабиетат.

В составе стероидов верхних торфов Беларуси и Западной Сибири также много общего: во всех образцах обнаружены производные эрго- и стигмастана с преобладанием последних. Производные ланостана присутствуют преимущественно в торфах осушенных и восстановленных участков болот, причем в одном из образцов торфа восстановленного участка болота Беларуси ацетат ланоста-8,24-диен-3-ола **5** доминирует в составе стероидов.

Пентациклические изопреноиды в верхних торфах представлены ненасыщенными производными олеанана и гопана с преобладанием олеаненов, в нативных торфах Бела-

руси содержатся также ацетат луп-20(29)-ен-3-ола **6**, в восстановленных – бетулин **7**, основным источником которых считают кору березы [12]. В группе олеаненов в торфах Беларуси доминирует *D*-фридеолеан-14-ен (тараксерен) **8** – основной представитель олеаненов осушенных торфов Западной Сибири, а в нативных торфах Западной Сибири преобладают кетопроизводные – *D*-фридеолеан-14-ен-3-он (тараксерон) и олеан-12-ен-3-он. В большинстве торфов осушенных и восстановленных участков в группе пентациклических изопреноидов возрастает доля гопаноидов, среди которых, наряду с доминирующими углеводородами (C_{30} -гопены), появляются кислородсодержащие структуры. Тем не менее разнообразие тритерпенов в торфах нативных участков верхних болот Беларуси богаче по сравнению с осушенными и восстановленными участками. Это может быть связано с частичным разрушением отдельных структур при осушении и с накоплением наиболее устойчивых соединений, а повышение

доли гопаиноидов, по-видимому, обусловлено повышенной микробиологической активностью. В то же время для торфов Западной Сибири такая тенденция отсутствует, вероятно, вследствие региональных особенностей климата. Повышенная влажность, поздние сроки оттаивания (особенно осушенных участков болот) и сброса талых вод создают менее благоприятные условия для осушения и определяют низкую скорость происходящих биохимических процессов.

Еще одна специфическая особенность состава верховых торфов Западной Сибири по сравнению с соответствующими торфами Беларуси – значительное количество сквалена и токоферолов.

Анализ образцов торфа на наличие в них растительных пигментов позволил выявить в составе исследуемых препаратов каротиноиды и порфирины хлорофильной природы. Наличие безметалльных порфириновых пигментов хлорофильной природы в образцах торфа неудивительно, поскольку для получения порфиринов достаточно незначительного химического воздействия на молекулу хлорофилла. Известно, что для торфа характерны кислые значения рН, при которых ион Mg^{2+} в молекуле хлорофилла легко замещается на два протона [13].

Анализ образцов торфа, отобранных на осушенных, восстанавливаемых и нативных участках торфяных месторождений верхового типа Червенское (Галое) и Темное показал существенные качественные и количественные различия в содержании порфиринов и каротиноидов (см. табл. 1).

Наличие феофитинов *a* и *b* зафиксировано во всех образцах, однако количество этих пигментов варьирует в зависимости от типа торфа. Максимальное содержание обнаружено в образцах, взятых из повторно заболоченного после пожара болота, минимальное – в образцах из естественных болот. Осушенные болота характеризовались несколько большим содержанием феофитинов *a* и *b*, нежели естественные. Также важно отметить, что образцы из повторно заболоченного после пожара болота помимо указанных пигментов содержали хлорофиллы *a* и *b*, а также каротиноиды – лютеин и β -каротин, причем хлорофиллы и β -каротин выявлены только в этих образцах торфа (рис. 2). На

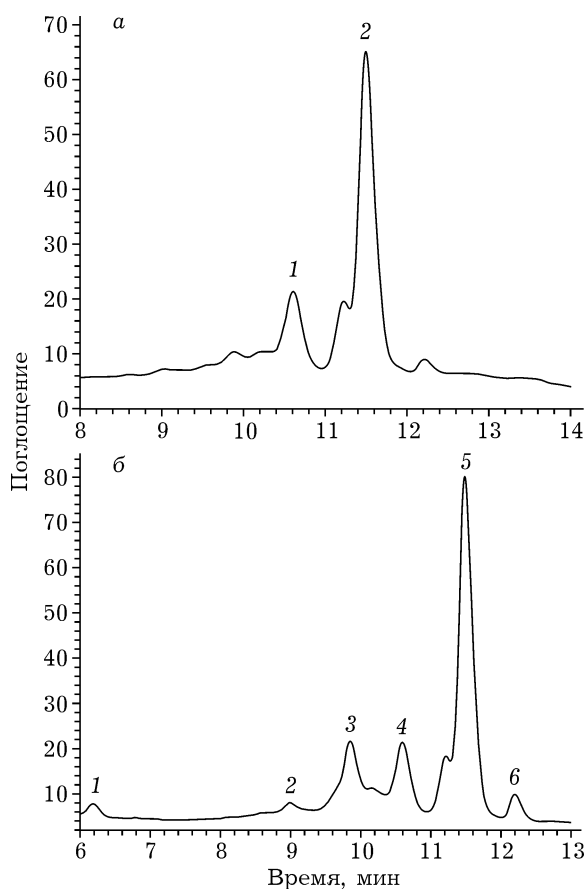


Рис. 2. Хроматограмма экстракта растительных пигментов из образца торфа верхового типа нарушенной (а) и восстанавливаемой (б) болотной экосистем. а: 1 – феофитин *b*, 2 – феофитин *a*; б: 1 – лютеин, 2 – хлорофилл *b*, 3 – хлорофилл *a*, 4 – феофитин *b*, 5 – феофитин *a*, 6 – β -каротин.

рис. 3 представлены спектры этих пигментов, зарегистрированные спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей, нормированные на единицу. Лютеин в меньшем количестве выявлен в образцах из подсушенного болота, здесь же обнаружен другой каротиноид – неоксантин (см. рис. 3), отсутствующий во всех остальных пробах.

Для образцов торфа верхового участка болота Темное также характерны существенные различия в пигментном составе (см. табл. 1). Так, в пробе нативного участка установлены не только продукты распада хлорофилловых пигментов – феофитины, но и феофорбид *a* (см. рис. 3), хлорофиллы *a* и *b* и каротиноиды лютеин и неоксантин. В пробах осушенного участка в большом количестве содержится неоксантин, но при этом нет хлорофиллов, а количество феофитинов и фео-

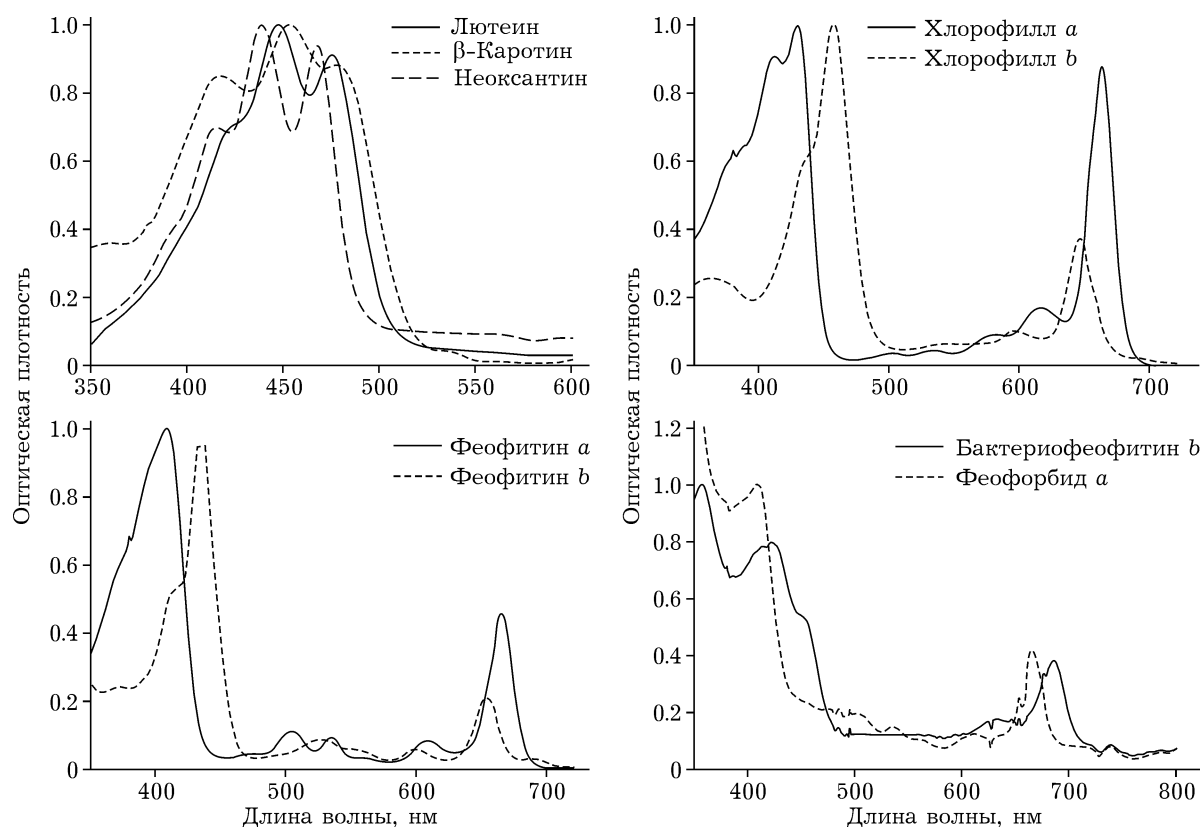


Рис. 3. Спектры поглощения пигментов растительного и бактериального происхождения, выделенных из образцов торфа. Спектры нормированы на единицу по максимумам полос поглощения.

форбида ниже, чем в образце естественной залежи. Важно отметить, что исследованные образцы верхового торфа болота Темное имеют схожий ботанический состав, поэтому выявленные различия в пигментном составе в большей степени связаны непосредственно с процессами осушения болотной экосистемы, при которых растительные пигменты разрушаются.

Состав битумов низинных торфов

Низинные торфы Беларуси и Западной Сибири характеризуются повышенной степенью разложения и существенно отличаются от верховых по распределению органических соединений (табл. 2). Относительное содержание *n*-алканов, преобладающих в составе битумов всех низинных торфов, выше по сравнению с таковым для верховых торфов (40–45 %). Кроме того, в отличие от содержания в битумах верховых торфов, оно не изменяется при осушении и восстановлении

болот. Удельный вес таких ациклических соединений, как *n*-алкан-2-оны, *n*-альдегиды, эфиры жирных кислот выше по сравнению с верховыми торфами, в то время как доля жирных кислот меньше, особенно в торфах Беларуси. Относительное содержание циклических изопреноидов в смеси соединений в низинных торфах Беларуси составляет в среднем 20 %, Западной Сибири – 22 %, т. е. существенно меньше, чем в верховых торфах (34 и 35 % соответственно).

Суммарное содержание органических соединений битумов низинных торфов Беларуси и Западной Сибири при осушении и последующем восстановлении болот изменяется незначительно. При этом количество соединений разных классов варьирует разнонаправленно в небольших пределах, за исключением дитерпенов в торфах Беларуси. Их содержание в осушенных и восстановленных торфах существенно выше, чем в нативных (см. табл. 2).

Во всех изученных образцах низинных торфов Беларуси и Западной Сибири алифа-

ТАБЛИЦА 2

Среднее содержание экстрактивных соединений в торфах различных участков низинных болот месторождений Бартениха (Беларусь) и Темное (Западная Сибирь), мкг/г сухой массы

Соединения	Бартениха			Темное	
	Естественный	Осушенный	Восстановленный	Естественный	Осушенный
<i>Хлороформ-метанольный экстракт</i>					
<i>n</i> -Алканы	0.59	1.23	1.32	78.66	54.84
Арены	0.01	0.02	0.01	0.14	0.23
Жирные кислоты	0.18	0.12	0.04	1.94	6.68
Эфиры жирных кислот	0.14	0.07	0.17	23.74	11.00
<i>n</i> -Алкан-2-оны	0.16	0.33	0.71	18.60	14.42
<i>n</i> -Альдегиды	0.09	0.11	0.10	5.08	4.37
Ациклические изопреноиды	0.16	0.09	0.13	2.38	2.60
Сесквитерпены	0.04	0.15	0.05	1.41	3.21
Дитерпены	0.01	0.74	0.24	14.54	15.28
Стероиды	0.04	0.03	0.03	15.56	4.37
Тритерпены	0.04	0.10	0.07	8.90	4.77
Токоферолы	0.01	0.02	0.02	5.55	2.59
Трифенилфосфаты	0	0	0	0.15	0.18
Сумма	1.48	3.00	2.88	176.65	124.54
<i>Ацетоновый экстракт</i>					
Феофитин <i>a</i>	6.20	0.90	0.95	3.3	5.59
Феофитин <i>b</i>	4.80	0.35	0.40	1.39	2.76
Бактериофеофитин <i>b</i>	0	0.01	1.30	0	0
Феоробид <i>a</i>	0	0.04	0.53	1.18	2.49
Неоксантин	0	0	0	0.71	0.23
Лютеин	0	0	0	0	0.11
Сумма	11.00	1.30	3.18	6.58	11.18
Степень разложения торфа, %	35	35	30	25	35
Битуминозность, %	0.7	2.5	2.3	3.4	5.1

тические структуры (*n*-алканы, жирные кислоты и их эфиры, *n*-альдегиды и *n*-алкан-2-оны) характеризуются схожим набором соединений. Исследованные торфы Беларуси отличаются повышенным содержанием ациклических изопреноидных кетонов и спиртов ряда фитола, в то время как в торфах болота Темное в значительных количествах присутствуют сквален и токоферолы, среди последних доминирует α -форма.

Исследованные низинные торфы существенно различаются по содержанию циклических изопреноидов: в торфах Беларуси преобладают би- и пентациклические структуры, в западносибирских торфах – три- и тетрациклические (см. табл. 2).

В составе сесквитерпенов низинных торфов преобладают изомеры кадинена: в образцах естественных торфов – γ -кадинен, в образцах осушенных и восстановленных – δ -кадинен.

Дитерпены, содержание которых резко возрастает в осушенных и восстановленных образцах торфов Беларуси, представлены трициклическими структурами – нафтеновыми, нафтеноароматическими и ароматическими углеводородами, продуктами преобразования абиетиновой кислоты, а также этерифицированными производными дегидроабиетиновой кислоты. Кислородсодержащие соединения представлены также лабденами. В максимальном количестве (почти 90 отн. %) во всех торфах присутствует насыщенный угле-

водород 18-норабиетан – продукт восстановления исходных биологических молекул.

В составе стероидов, повышенным содержанием которых отличаются западносибирские торфы, преобладают ситостерол, стигмастерол **9** ($R=CH_3$) и их производные; значительно содержание производных кампестерола и криностерола **9** ($R=H$). Холестерол, его производные, а также производные ланостерола и циклоартенола, в частности 24-метиленициклоартан-3-он **10**, присутствуют только в торфах болота Темное. Производные стеролов здесь представлены углеводородом стигмаст-3,5-диеном, насыщенными структурами (станолами и станонами) и ненасыщенными (стенонами). В торфах Беларуси станолов нет, а стероиды представлены преимущественно стенонами и станонами. В торфах болота Темное среди стероидов также преобладают станоны и стеноны, но в них высокая концентрация ситостерола.

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены тремя группами пентациклических структур – структурными аналогами гопана, олеанана и лупана с различными боковыми заместителями. В торфах болота Темное концентрации этих групп соединений сопоставимы, а в торфах Беларуси понижено содержание гопаноидов. Структурные аналоги олеанана и лупана включают кетоны и спирты с одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Производные лупана в западносибирских торфах также содержат углеводороды с одной и двумя двойными связями, а в торфах Беларуси среди производных олеанана присутствует углеводород тараксерен. Гопаноиды представлены насыщенными углеводородами и углеводородами с одной ненасыщенной связью в различных положениях молекул. Содержание структур с двойными связями существенно выше, чем насыщенных. В торфах Западной Сибири присутствуют также гопаноиды с кето- и спиртовой группами в молекулах. Среди пентациклических структур в образцах торфов Беларуси доминирует D-фрие-доолеан-14-ен-3-он (тараксерон), в образцах осушенных и восстановленных торфов в близком с ним количестве обнаружен луп-20(29)-ен-3-он, который преобладает в составе тритерпеноидов в торфах болота Темное. Отли-

чительная особенность состава циклических соединений торфов Беларуси заключается в том, что на осушенных и восстановленных участках в них содержатся тетрациклические дез-А-производные олеановых структур, которые образуются из тритерпеноидов, предположительно, в результате воздействия на растительный материал микроорганизмов [14].

Анализ образцов торфа болота Бартениха (Беларусь), отобранных на осушенных, восстанавливаемых и нативных участках, показал, что максимальное количество феофитинов зарегистрировано в образце нативного участка низинного болота. При этом суммарное содержание феофитиновых пигментов в образцах торфа восстанавливаемой части болота значительно превышает таковое в образцах торфа осушенной залежи (см. табл. 2). Это может указывать на вклад в процессы торфообразования восстанавливаемых залежей новых растительных остатков и на активно идущие в этих болотах процессы торфообразования. Интересно, что значительную долю в пигментах восстанавливаемых залежей составляет бактериофеофитин *b* (см. рис. 3). Следовательно, в торфообразование этих участков вносят вклад фотосинтезирующие бактерии.

В образцах торфа низинного участка болота Темное пигментный состав также отличается в зависимости от степени нативности участка, вида торфообразующей растительности и глубины залегания исследуемого торфа. В отличие от образца нативного участка болота Темное, в образцах осушенной экосистемы пигменты представлены каротиноидом лютеином, что может указывать на более активное протекание процессов торфообразования на этих участках. По сравнению с образцами более молодых участков осушенной территории болота образец торфа, отобранный на глубине 20–25 см, характеризуется повышенным содержанием продуктов разрушения хлорофиллов – феофитинов и феофорбида. При этом в нем отсутствуют каротиноиды, выявленные в образцах осушенного торфа с меньшей глубины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ состава органических соединений битуминозных ком-

понентов торфов ненарушенных и осушенных участков верховых и низинных болот Западной Сибири и Беларуси и восстановленных болот Беларуси.

Состав битумов торфов представлен определенными группами химических соединений, набор которых примерно одинаковый для торфов различных экосистем. В то же время состав индивидуальных компонентов в пределах этих групп соединений варьирует: в меньшей степени – для алифатических структур, в большей – для соединений циклической изопреноидной природы. Кроме того, внутри каждой экосистемы состав битумов торфов отражает вклад отдельных растений в образование данного вида торфа. Отличия, выявленные в составе битуминозных компонентов торфов Беларуси и Западной Сибири, обусловлены особенностями растительных сообществ, населяющих торфяные болота, которые связаны с климатическими различиями этих природных зон и специфическими условиями торфообразования.

Суммарное содержание идентифицированных органических соединений в битуминозных компонентах верховых и низинных торфов Беларуси и Западной Сибири при осушении и последующем восстановлении изменяется не более чем в два раза, однако при этом количество соединений разных классов варьирует в широких пределах. Содержание *n*-алканов – доминирующего класса органических соединений – понижено в осушенных и восстановленных верховых торфах и не изменяется в образцах низинных торфов. Наибольшим изменениям подвержено содержание циклических изопреноидов. При этом содержание сескви-, ди-, тритерпенов и стероидов в торфах Сибири и Беларуси изменяется разнонаправленно, за исключением роста содержания стероидов в осушенных верховых торфах Сибири и Беларуси и дитерпенов – в низинных. Следует отметить, что относительное содержание циклических изопреноидов в смеси соединений в верховых торфах Беларуси и Западной Сибири существенно выше, чем в низинных. Возможно, поэтому изменение состава органических соединений низинных торфов при осушении и последующем заводнении выражено слабее.

В отличие от ненарушенных залежей, во всех исследованных верховых и низинных торфах осушенных и восстановленных участков среди сесквитерпенов доминирует δ -кадинен, в составе стероидов присутствуют производные ланостерола, в осушенных и восстановленных низинных торфах Беларуси – дез-А-производные олеановых структур и ароматизированное производное 18-норабиетана, а среди тритерпеноидов осушенных торфов Западной Сибири – кислородсодержащие гопаноиды. В осушенных и восстановленных верховых торфах Беларуси исчезают диеновые пентациклические структуры и возрастает суммарная доля гопаноидов.

Состав и содержание ациклических соединений (*n*-алканов, жирных кислот и их эфиров, а также *n*-алкан-2-онов и *n*-альдегидов, изопреноидов) в торфах Беларуси и Западной Сибири несколько различается, главным образом вследствие состава исходного растительного сырья, но не подвержено значительным изменениям под влиянием процессов осушения–восстановления.

В результате повторного заводнения осушенных участков верховых болот Беларуси среди пентациклических изопреноидов появляются бетулин и β -амирин. Как и в нативном торфе, обнаруживаются кетопроизводные гопена и олеанена (гоп-22(29)-ен-3-он и олеан-12-ен-3-он), которых нет в осушенном торфе. В составе органических соединений низинного торфа заметных изменений не зафиксировано.

Следует отметить, что в целом состав и содержание битуминозных компонентов торфов Западной Сибири в процессах осушения подверглись менее значительным изменениям по сравнению с торфами Беларуси, что, вероятно, связано с региональными особенностями климата. Повышенная влажность, более поздние сроки оттаивания (особенно осушенных участков болот) и сброса талых вод обуславливают менее благоприятные условия для осушения и, следовательно, низкую скорость происходящих биохимических процессов.

Для оценки стадии восстановления болот наиболее информативны данные о составе циклических изопреноидов, которые подвергаются наибольшей трансформации в процессах осушения.

Новые данные, полученные при анализе пигментов растительного и бактериального происхождения в торфах естественной, нарушенной и восстанавливаемой болотных экосистем, свидетельствуют о том, что в повторно заболачиваемых участках активно формируются молодые торфы. Количественный и качественный состав пигментов порфириновой природы и каротиноидов может служить хорошим индикатором процессов торфообразования в болотных экосистемах. Отличия, выявленные в пигментном составе торфа Беларуси и Западной Сибири, демонстрируют вклад в процесс торфообразования климатических факторов, а также типа растительности, населяющей торфяные болота. Эти особенности необходимо учитывать при использовании пигментов растительного и бактериального происхождения в качестве индикаторов функционального состояния болотных экосистем.

Работа выполнена в рамках совместного проекта фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН и при поддержке РФФИ (проект № 15-05-3910).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бамбалов Н. Н., Ракович В. А. Роль болот в биосфере. Минск: Беларус. наука, 2005. 287 с.
- 2 Belyea L., Clymo R. S. // *Proc. R. Soc. Lond. B*. 2001. Vol. 268. P. 1315–1321.
- 3 Malmer N., Wallen B. // *Ecography*. 1999. Vol. 22. P. 736–750.
- 4 Зверева А. В., Писарева С. И., Юдина Н. В. // *Химия раст. сырья*. 1999. № 4. С. 31–34.
- 5 Инструкция по разведке торфяных месторождений. М.: Мин-во геологии СССР, 1984. 193 с.
- 6 Тюремнов С. Н., Ларгин И. Ф., Ефимова С. Ф., Скобеева Е. И. Торфяные месторождения и их разведка: руководство по лабораторно-практическим занятиям: учебное пособие для вузов. М.: Недра, 1977. 264 с.
- 7 Dark E., Schoefs B., Lemoine Y. // *J. Chromatogr.* 2000. Vol. 876. P. 111–116.
- 8 Milenković S. M., Zvezdanović J. B., Anpelković T. D., Marković D. Z. // *Advanc. Technol.* 2012. Vol. 1. P. 16–24.
- 9 Boo H.-O., Hwang S.-J., Bae C.-S., Park S.-H., Heo B.-G., Gorinstein S. // *Ind. Crops and Prod.* 2012. Vol. 40. P. 129–135.
- 10 Lozano V. A., Pena A. M., Duran-Meras I. // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2013. Vol. 125. P. 121–131.
- 11 Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Прейс Ю. И., Аверина Н. Г., Козел Н. В., Бамбалов Н. Н., Ракович В. А. // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2014. Т. 325, № 3. С. 31–45.
- 12 Толстикова Г. А., Флехтер О. Б., Шульц Э. Э., Балтина Л. А., Толстикова А. Г. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 1. С. 1–30.
- 13 Trytek M., Janik E., Maksymiec W. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2011. Vol. 223. P. 14–24.
- 14 Regnery J., Puttmann W., Koutsodendris A., Mulch A., Pross J. // *Organ. Geochem.* 2013. Vol. 61. P. 73–84.

