

## Станолы в донных отложениях озера Шира (юг Сибири) как палеоиндикатор фекальных поступлений в озеро в позднем голоцене

Е. К. СИННЕР<sup>1</sup>, А. Н. БОЯНДИН<sup>2</sup>, Д. Ю. РОГОЗИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, просп. Свободный, 79

<sup>2</sup>Институт биофизики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 50  
E-mail: rogozin@ibp.ru

Статья поступила 04.07.2023

После доработки 14.08.2023

Принята к печати 15.08.2023

### АННОТАЦИЯ

Исследование озерных отложений на предмет присутствия фекальных соединений является одним из новейших направлений в палеолимнологии. Некоторые станолы производятся кишечной микрофлорой животных из стеролов, содержащихся в пище. Попадая в водоемы, эти вещества сохраняются в донных отложениях в течение тысячелетий, поэтому являются биохимическими индикаторами фекальных поступлений. У человека и животных синтезируются схожие фекальные станолы, однако их процентное соотношение различается. Микрофлорой кишечника человека производится большее количество копро-станола и экикопростанола по сравнению с другими животными, поэтому эти станолы используются для реконструкции истории населения водоемов, а также для оценки антропогенной нагрузки. В настоящей работе с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием впервые исследовано вертикальное распределение фекальных станолов и их предшественника холестерина в датированных донных отложениях оз. Шира (юг Сибири, Республика Хакасия) за период около тысячи лет. Показано, что относительная доля копростанола и экикопростанола была выше в отложениях, соответствующих периодам, когда антропогенная нагрузка в водосборном бассейне озера предположительно повышалась: в период расцвета средневекового государства Енисейских кыргызов (IX–XI вв. н. э.), в период массовой колонизации русским населением (XVII–XVIII вв.), а также в XIX–XX вв. в период развития курортной деятельности. Абсолютное содержание всех фекальных станолов в период последних около ста лет выше, что может объясняться как увеличением фекальных поступлений, так и деградацией станолов, приводящей к снижению их содержания в нижележащих слоях керна. Полученные результаты могут быть полезны для мониторинга эффективности работы очистных сооружений, а также для выявления исторической динамики присутствия человека в водосборном бассейне озера.

**Ключевые слова:** фекальные станолы, донные отложения, антропогенная нагрузка, оз. Шира, Хакасия, голоцен.

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ биохимических маркеров фекальных поступлений является одним из новейших

направлений в палеолимнологии [Schroeter et al., 2020; Keenan et al., 2021; Ankit et al., 2022]. К этим веществам относятся восстановлен-

ные формы липофильных стеролов (станолы): 5 $\alpha$ -холестанол, 5 $\beta$ -стигмастанол, копростанол и др., производимые кишечной микрофлорой из стеролов, сохраняющиеся в течение тысячелетий в донных отложениях и являющиеся индикаторами фекальных поступлений в водоем [Vachula et al., 2019; White et al., 2019; Schroeter et al., 2020]. В кишечнике человека синтезируются специфические 5 $\beta$ -станолы – копростанол и эпикопростанол, используемые для реконструкции истории населения берегов водоемов и оценки антропогенной нагрузки [D'Anjou et al., 2012; Argiriadis et al., 2018]. В кишечнике других млекопитающих эти 5 $\beta$ -станолы также синтезируются, но в значительно меньших количествах [Bull et al., 2002]. Поэтому относительное содержание копростанола и эпикопростанола может служить индикатором климатически обусловленных миграций древних народов [White et al., 2019]. В частности, по содержанию копростанола и 5 $\beta$ -стигмастананола (производится домашними, связанными с человеком пасущимися животными) в сочетании с анализом годовых колец деревьев показано влияние климата на поселения и сельскохозяйственную деятельность в Северной Норвегии [D'Anjou et al., 2012]. Обнаружение одновременного присутствия биохимических фекальных маркеров человека и мамонтов говорит о том, что Аляска была заселена еще до образования сухопутного моста через Берингов пролив в эпоху последнего оледенения [Vachula et al., 2019]. Помимо человеческих популяций и некоторых групп млекопитающих, реконструирована динамика видового состава околородных птиц по соотношению 5 $\alpha$ -холестанола и  $\beta$ -ситостерола [Hargan et al., 2018].

Озеро Ши́ра, расположенное на юге Сибири в степной зоне Северо-Минусинской котловины (Республика Хакасия), является популярным курортным и рекреационным объектом, испытывающим значительную антропогенную нагрузку как от неорганизованных летних стоянок отдыхающих, так и от поселка, расположенного на его берегу [Кривошеев, Хасанов, 1990]. Кроме того, в окрестностях озера присутствие человека отмечается на протяжении последних нескольких тысячелетий, здесь расположены многочисленные археологические памятники нескольких последовательно сменяющих друг друга древ-

них культур каменного, бронзового и железного веков [Вадецкая, 1986]. Таким образом, содержание фекальных станолов может дать ценную информацию о динамике населения в водосборном бассейне озера на протяжении всего периода непрерывного существования озера. Целью данной работы являлась оценка состава и содержания фекальных станолов в датированных донных отложениях оз. Ши́ра, а также оценка динамики антропогенных фекальных поступлений в это озеро на протяжении последнего тысячелетия.

## ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА

Озеро Ши́ра (54°30' с. ш., 090°11' в. д.) расположено в Ширинском районе Республики Хакасия, в 15 км от районного центра пос. Ши́ра. Озеро овальной формы, размерами 5,3 × 9,3 км, площадью 35,9 км<sup>2</sup>, максимальной глубиной 25 м (май 2023 г.). В настоящее время средняя соленость воды озера в верхних слоях составляет около 13 г·л<sup>-1</sup>, в придонной части – около 19 г·л<sup>-1</sup>. В придонной части отсутствует кислород и содержится сероводород [Rogozin et al., 2017]. Грязь и вода озера обладают бальнеологическими свойствами, на берегу озера расположен пос. Жемчужный и более ста лет функционирует курорт “Озеро Ши́ра”, к поселку примыкают дачные массивы и базы отдыха. Озеро является популярным рекреационным объектом, в летнее время на берегах озера располагаются кемпинги и многочисленные палаточные стоянки неорганизованных отдыхающих.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

**Отбор донных отложений.** Керна донных отложений длиной 80 см отбирали в центральной глубоководной части озера в октябре 2021 г. с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) с диаметром трубы 90 мм. При отборе керна использовали прозрачную трубу, чтобы граница “вода – дно” была отчетливо видна невооруженным глазом для гарантии целостности верхних слоев. Керна транспортировали в лабораторию в вертикальном положении, разделяли пополам на две продольные “D-секции”, которые затем разрезали на поперечные образцы (слайсы) с шагом 10 мм. Слайсы помещали в герметичные

полиэтиленовые пакеты с выдавленным воздухом и хранили при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Определение возраста.** Оценка возраста донных отложений оз. Ши́ра была проведена ранее по другим кернам, отобранным вблизи этой же точки, на основе измерений активности изотопов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{14}\text{C}$  в сочетании с подсчетом годичных слоев отложений (варв) [Kalugin et al., 2013]. В качестве репера для стыковки разных кернов мы использовали четко визуально различимый светлый слой, расположенный на глубине около 13 см во всех кернах. Данный слой сформирован выпадением в осадок карбонатных минералов в период минимального уровня озера, который наблюдался в период 1926–1930 гг. [Kalugin et al., 2013]. В предположении, что выпадение осадка прекратилось с началом подъема озера, верхняя граница данного слоя соответствует интервалу между 1930 и 1936 гг. и условно принята нами за 1933 год.

**Анализ станолов.** Экстракция стероидов проводилась в плотно закрытых плоскодонных колбах объемом 100 мл при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . К навеске 4 г сухого вещества добавляли 30 мл смеси этанол : хлороформ (объемное соотношение 3 : 7). Через 24 ч полученные экстракты фильтровали на фильтре Шотта (размер пор 16) в круглодонные колбы, фильтр дополнительно дважды промывали растворителем по 5 мл. Растворители удаляли отгонкой на ротаторном испарителе, после чего колбы с сухими экстрактами дополнительно выдерживали в эксикаторе в течение 6 ч.

Для пробоподготовки использовалась модифицированная методика [Andaluri et al., 2017], основанная на получении триметилсилильных производных стероидов, имеющих в своем составе гидроксильные группы. Стероиды, имеющие только кетогруппы, в этих условиях не изменяются. К образцу добавляли 200 мкл силилирующего агента, представляющего собой смесь 99 % N, O-бис(триметилсилил)трифторацетамида и 1 % триметилхлорсилана, и 200 мкл пиридина, после чего выдерживали в сушильной камере при  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Затем добавляли еще 200 мкл силилирующего агента, выдерживая еще 20 мин при  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Остатки силилирующего агента и пиридина удаляли выпариванием при температуре  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . К сухому остатку добавляли 400 мкл додекана, выдерживали смесь в течение по-

лучаса, после чего переносили додекановую фракцию в вials для хроматографии.

Для идентификации станолов и расчета концентраций использовали внешние стандарты копростанола (5 $\beta$ -холестан-3 $\beta$ -ол, производство EFEBIO, Китай), экикопростанола (5 $\beta$ -холестан-3 $\alpha$ -ол, USP, США), холестеранола (5 $\alpha$ -холестан-3 $\beta$ -ол, Roth, Германия), холестеранола (5 $\alpha$ -холестан-3-он, AlfaAesar, Великобритания) и холестерина (HPC Standards GmbH, Германия). Навески указанных соединений с массой от 1 до 3 мг, определенной с точностью до 0,01 мг, подвергали силированию по той же методике, что и опытные образцы, растворяя затем в додекане до концентрации 1 мг/мл и смешивая для получения многокомпонентных стандартов с концентрацией компонентов 0,1, 0,01 и 0,001 мг/мл.

Анализ силированных производных станолов проводили на газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-спектрометром Agilent 5975C, используя колонку Agilent VF-200ms (длина 60 м, внутренний диаметр 250 мкм, толщина пленки неподвижной фазы 0,10 мкм, состав сорбирующего слоя – политрифторпропилметилсилоксан). Для управления прибором использовалось программное обеспечение MSD Chemstation версии E.02.02.1431. В качестве газа-носителя применялся гелий при скорости потока  $1,0\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ; проба вводилась в количестве 1 мкл с разделением потока 30 : 1. Температуры устройства ввода и интерфейса были установлены на  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно. Температурный режим работы печи:  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 мин; нагрев до  $265\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , выдержка температуры в течение 8 мин; нагрев до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ; нагрев до  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Для ионизации образцов использовали электронный удар (70 эВ). Использовалось два режима регистрации масс-спектров. Для первоначальной идентификации соединений и их времени выхода в образцах внешних стандартов регистрировался спектр ионов с отношением массы к заряду ( $m/z$ ) от 15 до 500. Для построения калибровочных кривых с помощью внешних стандартов и определения концентраций станолов в пробах селективно регистрировались ионы, характерные для идентифицируемых соединений, с  $m/z$  368 (для триметилсилилхолестерола), 370 (для триме-

тилсилилкопростанола и триметилсилилэпикопростанола), 386 (для холестанона) и 445 (для триметилсилил-холестанола). Содержание органики в донных отложениях определяли по потере массы сухого образца после прокалывания при 550 °C в течение 1 ч (loss on ignition, LOI550) [Santisteban et al., 2004].

Для сравнительной оценки состава стеролов и относительного вклада человека использовались индексы  $R_1$  [Bull et al., 1999] и  $R_2$ . Отношение копростанол/холестерол, которое являлось основой для индекса  $R_2$ , рассматривалось в работе [Takada et al., 1994]. Однако для компенсации эффекта раннего диагенеза в индексе  $R_2$  рассматривается сумма копростанола с эпикопростанолом (по аналогии с  $R_1$ ), который является продуктом диагенетической трансформации копростанола (Bull et al., 1999):

$$R_1 = (\text{copr} + \text{epicopr})/(\text{copr} + \text{epicopr} + \text{chol-a}),$$

$$R_2 = (\text{copr} + \text{epicopr})/(\text{copr} + \text{epicopr} + \text{chol-e}),$$

где  $\text{copr}$ ,  $\text{epicopr}$ ,  $\text{chol-a}$ ,  $\text{chol-e}$  – содержание копростанола, эпикопростанола, 5 $\alpha$ -холестанола, холестерина соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В донных отложениях оз. Шира выявлено наличие фекальных станолов: копростанола, эпикопростанола, 5 $\alpha$ -холестанола, 5 $\alpha$ -холестанона, а также холестерина, и оценены их содержания (рис. 1).

Содержание органики в отложениях было выше в верхних слоях, затем снижалось до глубины около 10 см и далее оставалось почти постоянным, однако в интервале глубин 12–17 см выявлено локальное снижение содержания органики (см. рис. 1).

Все выявленные станолы и холестерол значимо коррелировали друг с другом и с содержанием органики. В верхних слоях содержание всех веществ на единицу органики было существенно выше, затем снижалось (см. рис. 1). Вертикальные распределения содержания анализируемых веществ были практически синхронными, однако различия все же наблюдались. А именно, пики холестерина и 5 $\alpha$ -холестанола наблюдались в районе глубины 30 см, но были практически незаметны у копростанола и эпикопростанола (см. рис. 1). На глубине около 70 см был выявлен пик со-

держания 5 $\alpha$ -холестанона, тогда как прочие вещества не демонстрировали заметных неоднородностей в этой части керна (см. рис. 1).

Индексы  $R_1$  и  $R_2$ , отражающие долю копростанола и эпикопростанола в общей сумме фекальных станолов, демонстрировали резкое увеличение в нижней части керна (XI в.), затем в интервале глубин 25–15 см (XVII–XIX вв.), а также в самой верхней части керна, соответствующей современному периоду (рис. 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что анаэробные условия в придонных водах озер препятствуют микробной деградации станолов, что способствует их сохранению на протяжении тысячелетий [Vachula et al., 2019; White et al., 2019]. Однако повышенное содержание всех станолов в органическом веществе в верхних слоях оз. Шира и их резкое снижение глубже 5 см свидетельствуют, вероятно, о процессах деградации станолов в толще отложений (см. рис. 1).

Синхронное изменение всех станолов свидетельствует о том, что их содержание определялось главным образом условиями осадконакопления в озере, тогда как основные источники поступления были схожими на протяжении всего исследуемого периода.

Известно, что копростанол (5 $\beta$ -холестан-3 $\beta$ -ол) является основным 5 $\beta$ -станолом в фекалиях человека, составляя около 60 % от общего содержания стеролов [Leeming et al., 1996]. Часть копростанола с помощью бактерий превращается в эпикопростанол (5 $\beta$ -холестан-3 $\alpha$ -ол) [McCalley et al., 1981]. Поэтому для оценки человеческого вклада в концентрацию 5 $\beta$ -станолов в донных отложениях рассматривается сумма копростанола с эпикопростанолом, тем самым компенсируя эффект раннего диагенеза [Bull et al., 1999]. Концентрация копростанола в фекалиях некоторых животных намного ниже.

Также известно, что в птичьей гуано более низкая концентрация копростанола, чем в человеческих фекалиях [Hargan et al., 2018]. Промежуточными продуктами образования копростанола из холестерина являются 5 $\alpha$ -холестанол и 5 $\alpha$ -холестанон. Помимо фекального происхождения, 5 $\alpha$ -холестанол может образовываться во время протекания диагенетических процессов [Hasset, Lee,

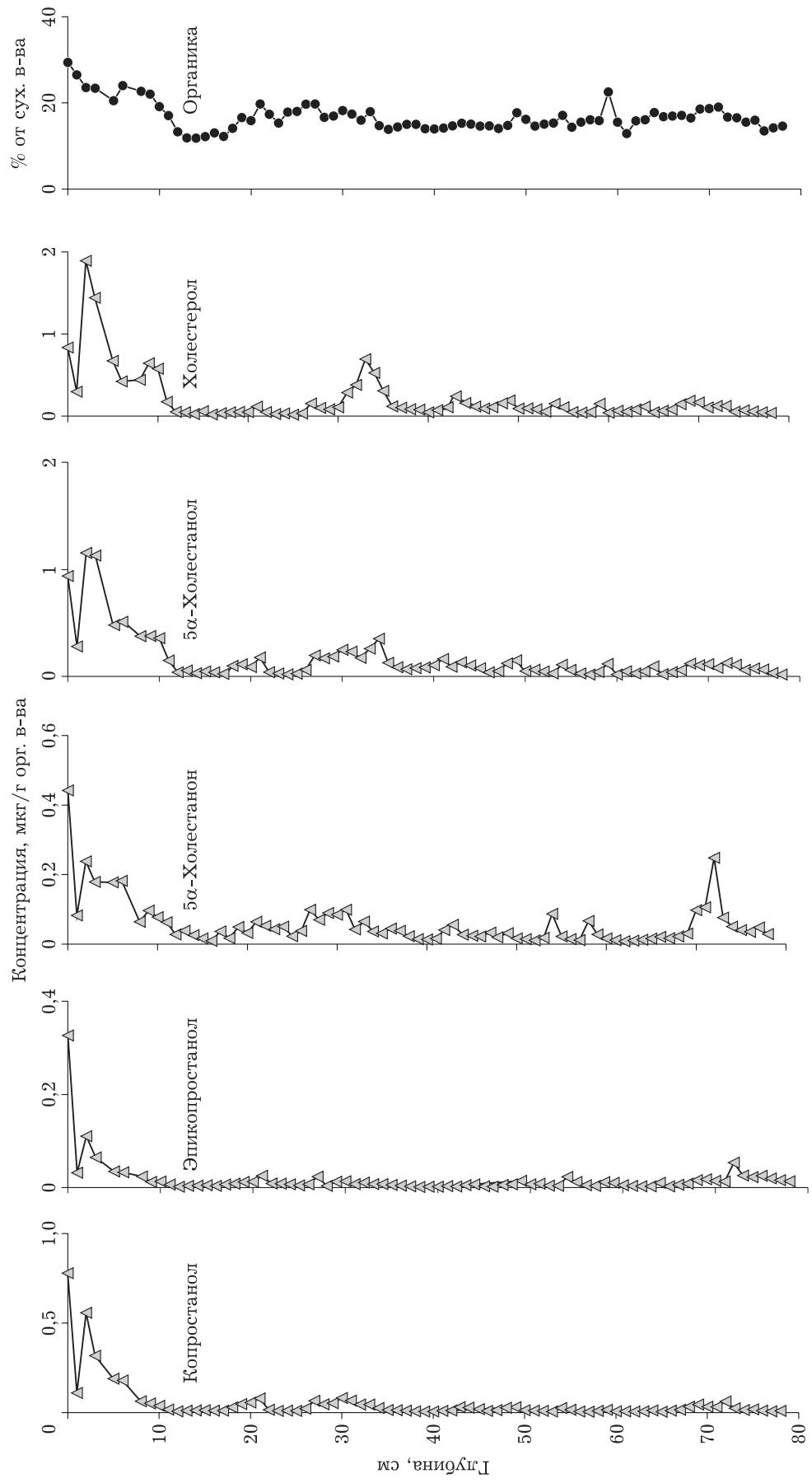


Рис. 1. Содержание станолов в органическом веществе донных отложений оз. Шира



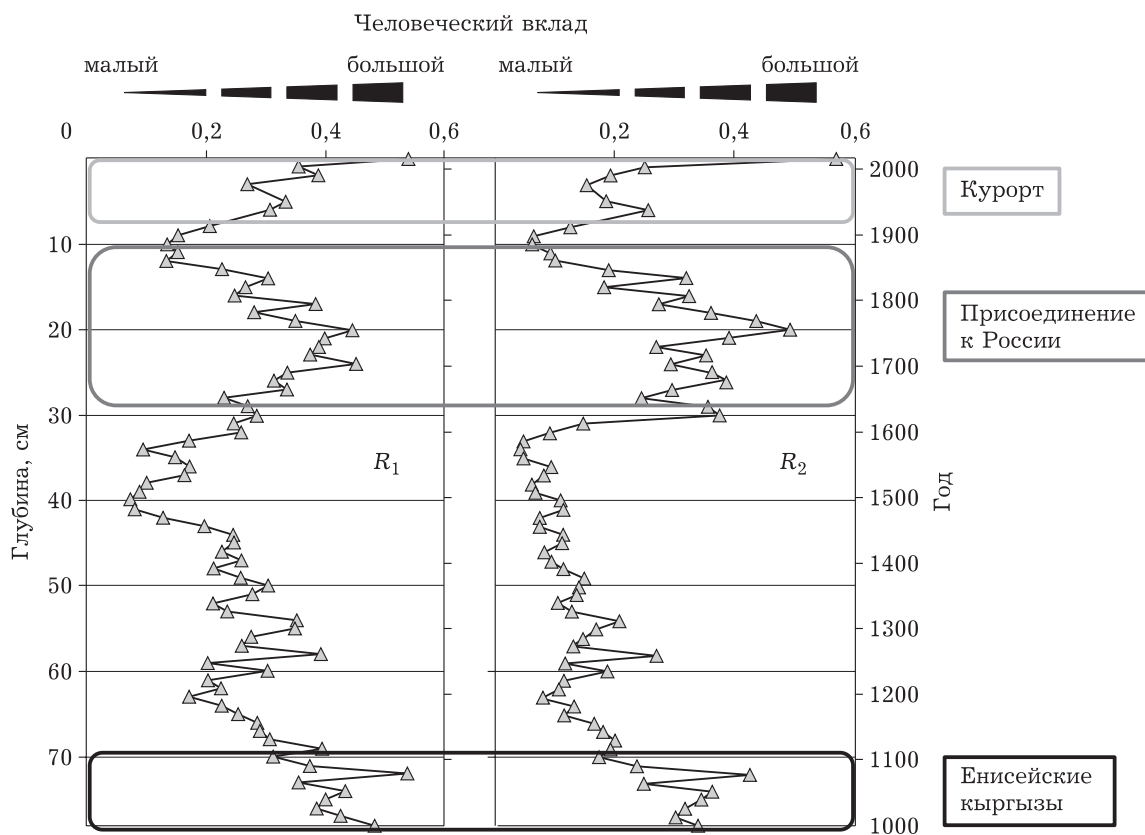


Рис. 2. Индексы  $R_1$  и  $R_2$ , отражающие относительное содержание станолов в донных отложениях оз. Ши́ра

1977], а 5 $\alpha$ -холестанол может иметь биогенное (не фекальное) происхождение [Puerari et al., 2012]. Поэтому для более надежной оценки фекального загрязнения антропогенного характера рассматривают долю копростанола, например, от его суммарного значения с 5 $\alpha$ -холестанолом [Bull et al., 1999].

Таким образом, увеличение относительно содержания копростанола и эпикопростанола в общей массе станолов (см. рис. 2) может быть интерпретировано как усиление присутствия человека в окрестностях озера. В нашем случае увеличение доли этих веществ и соответствующих индексов, регистрируемое в самой нижней части керна, соответствует времени существования государства енисейских кыргызов, достигшего наибольшего расцвета в IX–XI вв. н. э. [Вадецкая, 1986]. Вероятно, в этот период численность населения могла быть выше, чем в последующие века, когда на данной территории наблюдался упадок после монгольского нашествия в начале XIII в.

Следующий всплеск присутствия человека, регистрируемый по фекальным станолам,

вероятно, можно объяснить увеличением количества населения в период активного освоения данной территории Российским государством (XVII–XIX вв.).

Современное увеличение содержания фекальных станолов может быть связано с развитием курортной деятельности в XX и XXI вв. Однако не исключено, что наблюдаемый максимум в верхнем слое обусловлен более низкой степенью деградации свежевывпавших в осадок станолов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насколько нам известно, данная работа является первым палеоолимонологическим исследованием фекальных загрязнений на территории Сибири. Нами впервые проведена оценка состава и содержания фекальных станолов в отложениях оз. Ши́ра и получены биохимические свидетельства присутствия человека в водосборном бассейне озера на протяжении последнего тысячелетия. В дальнейшем более детально выявленное распределение

содержания станолов в верхних слоях и оценка скорости их разложения позволят более точно оценить динамику современной антропогенной нагрузки, а также могут быть полезны для оценки эффективности работы очистных сооружений.

Авторы благодарны анонимному рецензенту за ценные замечания. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-00185, <https://rscf.ru/project/22-17-00185/>

## ЛИТЕРАТУРА

- Вадеецкая Э. Б. Археологические памятники в степях Среднего Енисея. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1986. 169 с.
- Кривошеев А. С., Хасанов А. П. Лечебные озера Красноярского края. Красноярск: Краснояр. кн. изд-во, 1990. 144 с.
- Andaluri G., Suri R. P. S., Graham K. Steroid hormones in environmental matrices: extraction method comparison // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. Vol. 12 (189). doi: 10.1007/s10661-017-6345-0
- Ankit Y., Chirakkal A., Kataria V., Anoop A., Mishra P. K. From biomass to fossil fuels: A contemporaneous transition to anthropogenic driven environmental changes recorded in a Central Himalayan Lake // *J. Hazardous Materials Advan.* 2022. N 8. P. 100186. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100186
- Argiriadis E., Battistel D., McWethy D. B., Vecchiato M., Kirchgeorg T., Kehrwald N. M., Whitlock C., Wilms-hurst J. M., Barbante C. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand // *Sci. Rep.* 2018. Aug 14; Vol. 8, N 1. P. 12113.
- Bull I. D., Lockheart M. J., Elhmmali M. M., Roberts D. J., Evershed R. P. The origin of faeces by means of biomarker detection // *Environment International*. 2002. Vol. 27, N 8. P. 647–654.
- Bull I. D., Simpson I. A., van Bergen P. F., Evershed R. P. Muck “n” molecules: Organic geochemical methods for detecting ancient manuring // *Antiquity*. 1999. N 279 (73). P. 86–96. doi: 10.1017/S0003598X0008786X
- D’Anjou R. M., Bradley R. S., Balascio N. L., Finkelstein D. B. Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2012. Dec 11; Vol. 109, N 50. P. 20332–20337.
- Hargan K. E., Emily M., Stewart E. M., Michelutti N., Grooms C., Kimpe L. E., Mallory M. L., Smol J. P., Blais J. M. Sterols and stanols as novel tracers of waterbird population dynamics in freshwater ponds // *Proc. Royal Soc. B.* 2018. Vol. 285. 20180631. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2018.0631>
- Hasset J. P., Lee G. F. Sterols in natural water and sediment // *Water Res.* 1977. Vol. 11. P. 983–989. doi: 10.1016/0043-1354(77)90156-7
- Kalugin I., Darin A., Rogozin D., Tretyakov G. Seasonal and centennial cycles of carbonate mineralisation during the past 2500 years from varved sediment in Lake Shira, South Siberia // *Quater. Intern.* 2013. Vol. 290–291. C. 245–252. doi: 10.1016/j.quaint.2012.09.016
- Keenan B., Imfeld A., Johnston K., Breckenridge A., Gélina Y., Douglas P. M. J. Molecular evidence for human population change associated with climate events in the Maya lowlands // *Quater. Sci. Rev.* 2021. Vol. 258. doi: 10.1016/j.quascirev.2021.106904
- Leeming R., Ball A., Ashbolt N., Nichols P. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters // *Water Res.* 1996. Vol. 12, N 30. C. 2893–2900. doi: 10.1016/S0043-1354(96)00011-5
- McCalley D. V., Cooke M., Nickless G. Effect of sewage treatment on faecal sterols // *Water Res.* 1981. Vol. 8, N 15. C. 1019–1025. doi: 10.1016/0043-1354(81)90211-6
- Puerari L., Carreira R. S., Neto A. C. B., Albarello L. C., Gallotta F. D. C. Regional assessment of sewage contamination in sediments of the Iguazu and the barigui Rivers (Curitiba City, Parana, southern Brazil) using fecal steroids // *J. Brazilian Chem. Soc.* 2012. Vol. 23, N 11. P. 2027–2034. doi: 10.1590/S0103-50532012005000078
- Rogozin D. Y., Tarnovsky M. O., Belolipetskii V. M., Zykov V. V., Zadereev E. S., Tolomeev A. P., Drobotov A. V., Barkhatov Y. V., Gaevsky N. A., Gorbaneva T. B., Kolmakova A. A., Degermendzhi A. G. Disturbance of meromixis in saline Lake Shira (Siberia, Russia): possible reasons and ecosystem response // *Limnologia*. 2017. Vol. 66. P. 12–23. doi: 10.1016/j.limno.2017.06.004
- Santisteban J. I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., Dabrio C. J., Ruiz Zapata M. B., Gil Garcia M. J., Castano S., Martinez-Alfaro P. E. Loss on ignition: qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? // *J. Paleolimnol.* 2004. Vol. 32. P. 287–299.
- Schroeter N., Lauterbach S., Stebich M., Kalanke J., Mingram J., Yildiz C., Schouten S., Gleixner G. Biomolecular Evidence of Early Human Occupation of a High-Altitude Site in Western Central Asia During the Holocene // *Front. Earth Sci.* 2020. Vol. 8. P. 20.
- Takada H., Farrington J. W., Bothner M. H., Johnson C. G., Tripp B. W. Transport of Sludge-Derived Organic Pollutants to Deep-Sea Sediments at Deep Water Dump Site 106 // *Environmen. Sci. Technol.* 1994. Vol. 6, N 28. P. 1062–1072. doi: 10.1021/es00055a015
- Vachula R. S., Huang Y., Longo W. L., Dee S. G., Daniels W. C., Russell J. M. Evidence of Ice Age humans in eastern Beringia suggests early migration to North America // *Quater. Sci. Rev.* 2019. Vol. 205. P. 35–44.
- White A. J., Stevens L. R., Lorenzi V., Samuel E., Munoz S. E., Schroeder S., Cao A., Bogdanovich T. Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2019. Mar 19. Vol. 116, N 12. P. 5461–5466.

# Stanols in the sediments of Lake Shira (southern Siberia) as an indicator of fecal influx into the lake in the late Holocene

E. K. SINNER<sup>1</sup>, A. N. BOYANDIN<sup>2</sup>, D. Yu. ROGOZIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Siberian Federal University  
660041, Krasnoyarsk, Svobodny av., 79*

<sup>2</sup>*Institute of Biophysics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/50  
E-mail: rogozin@ibp.ru*

The study of fecal compounds in lake sediments is one of the newest trends in paleo-limnology. Some stanols are produced by the intestinal microflora of animals from sterols found in food. Once in water bodies, these substances remain in bottom sediments for millennia, therefore they are biochemical indicators of fecal intake. In humans and animals, similar  $5\beta$ -stanols are synthesized, but their percentages differ. The human intestinal microflora produces more coprostanol and epicoprostanol compared to other animals, so these  $5\beta$ -stanols are used to reconstruct the history of the population of water bodies, as well as to assess the anthropogenic load. In the present work, using gas chromatography with mass spectrometric detection, the vertical distribution of fecal stanols and their precursor cholesterol in dated bottom sediments of Lake Shira (southern Siberia, Republic of Khakassia) for a period of about 2000 years was studied for the first time. It is shown that the relative share of coprostanol and epicoprostanol was higher in sediments corresponding to the periods when the anthropogenic load in the lake's drainage basin was supposedly increased: during the heyday of the medieval state of the Yenisei Kyrgyz (9–11 centuries AD), during the period of mass colonization by the Russian population (17–18 centuries), as well as in the 19–20 centuries during the development of resort activities. The absolute content of all fecal stanols during the last hundred years is higher, which can be explained both by an increase in fecal inflows and by degradation of stanols, leading to a decrease in the content of fecal stanols in the underlying core layers. The results obtained can be useful for monitoring the efficiency of treatment facilities, as well as for identifying the historical dynamics of human presence in the lake's catchment area.

**Key words:** fecal stanols, lake sediments, anthropogenic load, Lake Shira, Khakassia, Holocene.