

УДК 553.971: 547.9

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИТУМИНОЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ НИЗИННЫХ ТОРФОВ ДВУХ БОЛОТНЫХ ЭКОСИСТЕМ

^{1,2}Серебренникова О.В., ¹Стрельникова Е.Б., ¹Дучко М.А., ³Аверина Н.Г., ³Козел Н.В.¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, e-mail: seb@ipc.tsc.ru;²ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: ovs49@yahoo.com;³Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Минск, e-mail: averina_ng@tut.by

Для определения влияния природно-климатических условий на формирование химического состава торфа проведен анализ особенностей индивидуального состава битумов низинных торфов двух болотных экосистем – болота Темное (Западная Сибирь) и торфяного месторождения Бартениха (Беларусь). Методом ГХ-МС определен состав и содержание н-алканов, н-алканонов, н-альдегидов, жирных кислот и их эфиров, стероидов, сескви-, ди- и тритерпеноидов, методом ЖХ-СФ – каротиноидов и тетрапиррольных пигментов. Во всех образцах в составе битуминозных компонентов доминируют н-алканы, основную часть которых составляют нечетные гомологи C_{19} - C_{31} . Распределение и содержание н-алканонов, жирных кислот и их эфиров в торфах болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири схоже. Наибольшие различия среди битуминозных компонентов торфов обнаружены в составе и содержании циклических изопреноидов. В торфах, в исходной биомассе которых высока доля хвойных растений, наблюдается повышенное содержание дитерпеноидов, доминирует норбиетан. Содержание сквалена и стероидов, среди которых преобладают C_{29} , повышено в торфах болота Темное. Во всех исследованных образцах торфа тритерпеноиды представлены структурными аналогами гопана, олеанана и лупана. Отношение содержания стероидов к тритерпеноидам варьирует в небольших пределах, за исключением образца осоково-гипнового торфа, в котором тритерпеноиды в несколько раз преобладают над стероидами. В составе пигментов всех торфов зафиксировано наличие феофитинов а и b, в западносибирских и одном из торфов Беларуси присутствует также феофорбид, свидетельствующий о более активной трансформации хлорофилла в этих залежах. Наличие в одном из образцов торфа Беларуси бактериофеофитина b указывает на вклад в торфообразование на этом участке болота фотосинтезирующих бактерий. В целом 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.

Ключевые слова: битуминозные компоненты торфа, ГХ-МС, н-алканы, н-алканоны, жирные кислоты и их эфиры, сескви-, ди и тритерпеноиды, стероиды

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF BITUMINOUS COMPOUNDS CHEMICAL COMPOSITION OF TWO BOG ECOSYSTEMS LOWLAND PEAT

^{1,2}Serebrennikova O.V., ¹Strelnikova E.B., ¹Duchko M.A., ³Averina N.G., ³Kozel N.V.¹Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Tomsk, e-mail: seb@ipc.tsc.ru;²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ovs49@yahoo.com;³Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, e-mail: averina_ng@tut.by

The study determined the chemical compounds specific for lowland peat bitumen of Belarus and Western Siberia. The peat bitumen composition is characterized by the presence of special chemical compounds groups, which are similar for peat from different indigenous zones, the content of individual compounds varies. n-Alkanes predominate among bituminous compounds in all samples, the major part of them is composed by odd homologues C_{19} - C_{31} . According to the composition of n-alkanes were calculated TAR and Paq indices, which reflect the contribution of plant individual species in peat formation. The greatest differences were found in the composition and the content of cyclic isoprenoids: bi- and pentacyclic isoprenoids prevail in Belarus peat, tri- and tetracyclic – in West Siberia peat. In all studied peat samples triterpenoids are presented by structural analogues of hopane, oleanane and lupane, steroids are characterized by the domination of the C_{29} homologue. The content of squalene and steroids is increased in the bog Temnoye peat. Among plant pigments were identified pheophytins a and b in all samples and also pheophorbide in all West Siberian and one of the Belarus peat samples. The content of pigments varies greatly between different peat samples. In general, the differences in bitumen composition of Belarus and Western Siberia peat are determined by the peculiarities of bog vegetation and climate pattern of these indigenous zones.

Keywords: peat bituminous compounds, GC-MS, n-alkanes, n-alkanones, fatty acids and their esters, sesqui-, di- and triterpenoids, steroids

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, обусловли-

вающих торфонакопление. Таким образом, изучение состава битумов, имеет большое значение для понимания механизма торфообразования.

До недавнего времени изучение битумов различных видов торфа ограничива-

лось, главным образом, определением общей битуминозности, однако современный уровень развития науки и техники позволяет провести детальный анализ состава индивидуальных химических соединений, образующих торфяной битум.

Цель исследования

Определение основных химических соединений, свойственных битумам низинных торфов Беларуси и Западной Сибири,

и влияния на их состав региональных различий в природно-климатических условиях торфообразования.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны несколько видов репрезентативных низинных торфов близкой степени разложения (табл. 1). Торфа были отобраны из разных объектов: болота Темное (Томская область, Россия) и торфяного месторождения Бартениха (Минская область, Беларусь).

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов низинных торфов

Индекс образца	Глубина отбора, м	Вид торфа	R, %	pH	БИТ, %
Торфа месторождения Бартениха, Беларусь					
1156	0,0–0,1	Древесно-тростниковый	35	5,2	0,7
122*	0,0–0,1	Осоково-гипновый	20–25	6,5	2,1
128*	0,0–0,1	Ольховый	40	6,2	2,9
Торфа болота Темное, Западная Сибирь					
1	0,1–0,15	Древесно-осоковый	25	5,1	3,4
3	–	Древесный	35	4,5	5,1

Примечание. *участки осушенного болота.

Битуминозные компоненты (БИТ) выделяли из торфа экстракцией 7%-ым раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Анализ состава экстрактивных веществ осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ХМС) с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Качественную и количественную оценку содержания тетрапирролов и каротиноидов в ацетоновых экстрактах торфов проводили с помощью жидкостного хроматографа высокого давления Shimadzu Prominence LC 20 (Япония). Пигменты регистрировали спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей Shimadzu SPD-M20A

(Япония) в диапазоне 200–700 нм. Более детальное описание методов выделения и анализа экстрактов приведены в [1, 2].

Результаты исследования и их обсуждение

В исследованных образцах торфов методом ХМС идентифицированы представители *n*-алканов, аренов, жирных кислот и их эфиров, токоферолов, *n*-алканолов, *n*-альдегидов, ациклических, а также би-, три-, тетра- и пентациклических изопреноидов (табл. 2).

Таблица 2

Содержание отдельных групп органических соединений в низинных торфах

Участок отбора	Бартениха, Минская область	Темное, Томская область
Класс соединений	Среднее значение, % отн.	Среднее значение, % отн.
<i>n</i> -Алканы	47,4 ± 9,4	42,7 ± 0,2
Арены	0,7 ± 0,3	0,1 ± 0,1
Жирные кислоты	8,4 ± 5,2	3,1 ± 2,9
Эфиры жирных кислот	6,3 ± 4,9	10,7 ± 3,1
Токоферолы	0,9 ± 0,2	2,5 ± 0,7
<i>n</i> -Алкан-2-оны	12,3 ± 2,4	10,7 ± 0,7
<i>n</i> -Альдегиды	5,5 ± 0,9	3,1 ± 0,4
<i>n</i> -Алканолы	0,7 ± 0,1	3,7 ± 0,3
Ациклические изопреноиды	7,3 ± 4,6	1,7 ± 0,5
Сесквитерпены	3,0 ± 2,0	1,6 ± 1,2
Дитерпены	1,6 ± 1,2	9,9 ± 2,8
Стероиды	2,1 ± 1,1	5,9 ± 3,6
Тритерпены	3,9 ± 1,2	4,3 ± 0,8

Торфа Беларуси

Торфа Западной Сибири

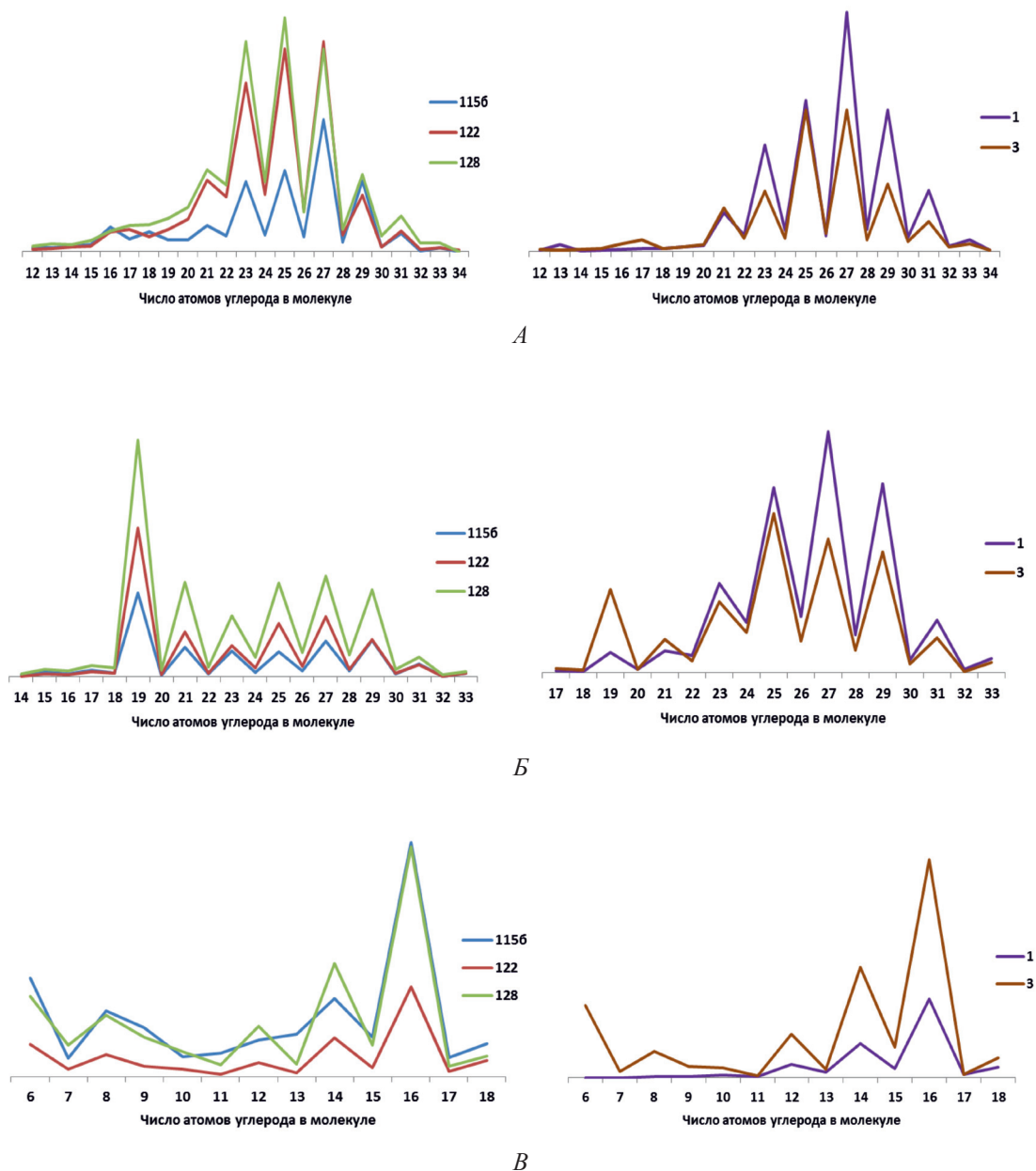


Рис. 1. Распределение *n*-алканов (А), *n*-алкан-2-онов (Б) и жирных кислот (В) в торфах низинных болот Беларуси и Западной Сибири

Согласно полученным данным, среди органических соединений в низинных торфах Беларуси и Западной Сибири преобладают *n*-алканы (табл. 2), в то время как содержание ароматических углеводородов (аренов) во всех изученных образцах торфа не превышает 1% от общего содержания идентифицированных соединений. Основную массу *n*-алканов образцов торфов составляют нечетные гомологи C_{21} – C_{31} (рис. 1, А).

По составу *n*-алканов были рассчитаны коэффициенты, отражающие вклад отдельных видов торфообразующих растений в состав органического вещества (ОВ) торфов. Для отражения вклада наземного и водорослевого материала в ОВ был рассчитан индекс *TAR* [3] и относительное процентное содержание C_{27} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов [6]. Вклад водных макрофитов и наземных растений определяли по индексу *Paq* [4]. Согласно

полученным данным вклад макрофитов, фитопланктона и цианобактерий в формирование торфа повышен в торфяной залежи месторождения Бартениха. Значение Paq для торфов этого месторождения составляет 0,79–0,83, обратная величина TAR – 0,2–0,3. Для торфов болота Темное эти величины ниже (0,56–0,67 и 0,02–0,09 соответственно), но зафиксирован повышенный вклад травянистой растительности (C_{31}).

Близкое распределение к n -алканам имеют n -алкан-2-оны (рис 1, Б). В ряду гомологов C_{19} – C_{33} в торфах болота Темное преобладают нечетные гомологи C_{25} – C_{29} , а в торфах месторождения Бартениха наряду с нечетными гомологами C_{25} – C_{29} отмечено повышенное содержание низкомолекулярного гомолога C_{19} , нехарактерного для распределения n -алканов в образцах торфов.

Схожим набором соединений во всех изученных образцах представлены также другие алифатические структуры: гексадециловые, метиловые, этиловые и изопропиловые эфиры жирных кислот, n -альдегиды и n -алканола.

Среди жирных кислот доминирует гексадекановая (пальмитиновая) кислота, в значительных концентрациях присутствует также тетрадекановая (миристиновая) кислота (рис. 1, В).

Повышенное содержание ациклических изопреноидных кетонов и спиртов ряда фитола характерно для исследованных торфов Беларуси, в то время как в торфах болота Темное в значительных количествах присутствуют сквален и токоферолы, среди которых доминирует α -форма.

Исследованные низинные торфа существенно различаются по содержанию циклических изопреноидов: в торфах Беларуси преобладают би- и пентациклические структуры, в западносибирских торфах – три- и тетрациклические (табл. 2). В образцах торфа болота Темное, где среди древесных остатков высока доля хвойных, доминируют дитерпеноиды. Это согласуется с общепринятым взглядом на происхождение дитерпеноидов в осадках, которое связывают преимущественно со смолой хвойных растений.

Сесквитерпеноиды в торфах представлены разнообразными бициклическими структурами: частично ненасыщенными, среди которых преобладает δ -кадинен, нафтоароматическими (каламененом, α - и β - калакоренами), а также биароматическим соединением – кадаленом. Присутствие этих сесквитерпеноидов характерно для широкого круга растений и большинства хвойных пород.

Дитерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены трициклическими

структурами – нафтоновыми, нафтоароматическими и ароматическими углеводородами, продуктами преобразования абиетиновой кислоты, а также этерифицированными производными дегидроабиетиновой кислоты. Кислородсодержащие соединения представлены, кроме того, лабденами (маноилоксидами). В максимальном количестве (около 90 % отн.) во всех торфах, кроме осоково-гипнового, доминирует насыщенный углеводород – 18-норабиетан – продукт восстановления исходных биологических молекул.

В составе стероидов, повышенным содержанием которых отличаются западносибирские торфа, преобладают стероиды C_{29} (рис. 2, А). – сито- и стигмастеролы и их производные, на втором месте по распространенности – производные кампе- и криностеролов (C_{28}). Производные холестерина (C_{27}), ланостерола и циклоартенола (C_{30}), как и собственно холестерол, присутствуют только в торфах болота Темное.

Производные стеролов в торфах болота Темное представлены углеводородом стигмаст-3,5-диеном, насыщенными структурами – станолами и станонами и ненасыщенными стенонами. В торфах Беларуси станолаы отсутствуют, а единственный стерол – ситостерол в невысокой концентрации зафиксирован только в торфе ненарушенной залежи. К исчезновению стеролов и образованию стенонов и станонов – основных представителей стероидов в торфах Беларуси, могло привести активное окисление ОВ с образованием стигмаст-4-ен-3-она и его преобразование в станоны путем гидрирования [5]. В торфах болота Темное среди стероидов также преобладают станоны и стеноны, но концентрация ситостерола в них весьма значительна.

В исследованных торфах отношение содержания стероидов к тритерпеноидам варьирует от 0,7 до 1,8, за исключением образца осоково-гипнового торфа месторождения Бартениха, где тритерпеноиды преобладают над стероидами в 6,5 раза.

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены тремя группами пентациклических структур. Это структурные аналоги гопана, олеанана и лупана с различными боковыми заместителями. В торфах болота Темное эти группы соединений присутствуют в близких концентрациях, а в торфах Беларуси – понижено содержание гопаноидов (рис. 2, Б). Структурные аналоги олеанана и лупана включают кетоны и спирты с одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Производные лупана в западносибирских торфах, кроме того, содержат углеводороды с одной и двумя двойными связями, а в торфах Беларуси среди производных

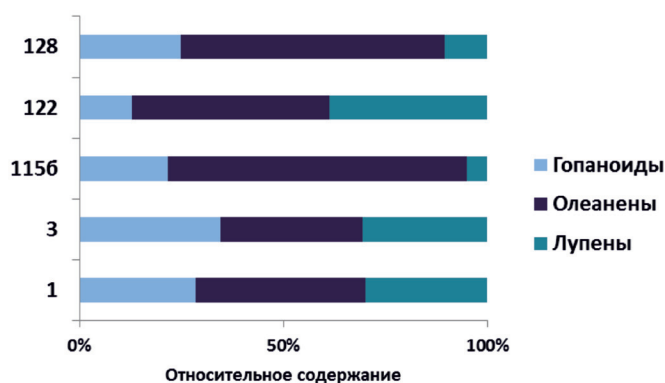
олеанана присутствует углеводород тараксерен. Гопаноиды представлены насыщенными углеводородами и углеводородами с одной ненасыщенной связью в различных положениях молекул. Содержание структур, содержащих двойные связи, существенно выше, чем насыщенных. В торфах Западной Сибири присутствуют также гопаноиды с кето- и спиртовой группами в молекулах. Среди пентациклических структур

в образцах торфов Беларуси доминирует D-Фриедоолеан-14-ен-3-он (тараксерон), в образце осоково-гипнового торфа в близком количестве обнаружен также луп-20(29)-ен-3-он, который преобладает в составе три-терпеноидов в торфах болота Темное.

Анализ содержания в торфах растительных пигментов показал существенные качественные и количественные различия между отдельными образцами (табл. 3).



А



Б

Рис. 2. Распределение структурных групп стероидов (А) и тритерпеноидов (Б) в образцах торфов

Таблица 3

Содержание тетрапирролов и каротиноидов в низинных торфах

Индекс образца	Феофитин <i>a</i>	Феофитин <i>b</i>	Бактериофеофитин <i>b</i>	Феофорбид <i>a</i>	Неоксантин
	мкг/г сухого веса				
Бартениха, Минская область					
1156	6,2	4,8	н.о.*	н.о.	н.о.
122	1,0	0,4	н.о.	н.о.	н.о.
128	0,8	0,3	следы	0,07	н.о.
Темное, Томская область					
1	3,30	1,39	н.о.	1,18	0,71
3	7,82	3,91	н.о.	3,60	0,16

Примечание. * н.о. – не обнаружено.

Во всех торфах зафиксировано наличие феофитина *a* и феофитина *b*, причем наименьшее количество этих пигментов было выявлено в образцах № 122 и 128, взятых из осушенного болота, а наличие в одном из них следов бактериофеофитина *b* указывает на вклад в торфообразование на этом участке болота фотосинтезирующих видов бактерий. В торфах Западной Сибири и в меньшем количестве в образце № 128 из осушенного болота Беларуси был выявлен еще один пигмент растительного происхождения – феофорбид, наличие которого может свидетельствовать о более активной трансформации хлорофилла в этих залежах. Кроме пигментов хлорофильной природы в образцах торфов Западной Сибири, в отличие от белорусских, присутствует каротиноид неоксантин.

Заключение

Состав битумов низинных торфов характеризуется наличием определенных групп химических соединений, набор которых примерно одинаков для торфов различных экосистем. В то же время состав индивидуальных компонентов в пределах рассматриваемых групп соединений подвержен изменениям: меньшим – для соединений, представляющих собой алифатические структуры, и большим – для соединений циклической изопреноидной природы. Кроме того, внутри каждой экосистемы состав битумоидов 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.

Список литературы

1. Серебrenникова О.В., Стрельникова Е.Б., Преис Ю.И., Аверина Н.Г., Козел Н.В., Бамбалов Н.Н., Ракович В.А.

Состав экстрактивных веществ торфов осушенных и ненарушенных верховых болот Беларуси и Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325, № 3. – С. 31–45.

2. Стрельникова Е.Б., Серебrenникова О.В., Преис Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18.

3. Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles // Progress in Lipid Research. – 1982. – Vol. 21. – P. 271–308.

4. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. – 2000. – Vol. 31. – P. 745–749.

5. Hebling Y., Schaeffer P., Behrens A., Adam P., Schmitt G., Schneckenburger P., Bernasconi S.M., Albrecht P. Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon // Science. – 2006. – Vol. 312. – P. 1627–1631.

6. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario // Organic Geochemistry. – 1996. – Vol. 24. – P. 463–472.

References

1. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I., Averina N.G., Kozel N.V., Bambalov N.N., Rakovich V.A. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 3, pp. 31–45.

2. Strelnikova E.B., Serebrennikova O.V., Preys Yu.I. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2014, no. 2, pp. 12–18.

3. Cranwell P. *Progress in Lipid Research*, 1982, vol. 21, pp. 271–308.

4. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, pp. 745–749.

5. Hebling Y., Schaeffer P., Behrens A., Adam P., Schmitt G., Schneckenburger P., Bernasconi S.M., Albrecht P. *Science*, 2006, vol. 312, pp. 1627–1631.

6. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. *Organic Geochemistry*, 1996, vol. 24, pp. 463–472.

Рецензенты:

Девятков В.П., д.г.-м.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геологии нефти и газа ФГУП «СНИИГГиМС» МПР РФ, г. Новосибирск;

Черкасова Т.Г., д.х.н., профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово.

Работа поступила в редакцию 05.12.2014.