

УДК 579.8:543.51:543.54

Н-АЛКАНЫ И Н-АЛКАН-2-ОНЫ – ЛИПИДНЫЕ БИОМАРКЕРЫ ВЕРХОВЫХ ТОРФОВ И БОЛОТНЫХ РАСТЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 г. Е. Б. Стрельникова^{1,*}, И. В. Русских^{1,**}, Ю. И. Преис^{2,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

² ФГБУН Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: seb@ipc.tsc.ru

**e-mail: rus@ipc.tsc.ru

***e-mail: preisyui@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 06.04.2021 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии проведен сравнительный анализ состава липидных биомаркеров *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в сфагновых мхах, травяных растениях, вересковых кустарничках и торфах верховых болот Западной Сибири. Показано, что различные виды растений болот отличаются соотношением длинноцепочечных *n*-алканов, что позволяет диагностировать источник этих соединений в торфе. Выявлено, что сфагновые торфа, залегающие в верховых болотах, формирующихся в разных природно-климатических условиях, отличаются распределением *n*-алкан-2-онов, что дает возможность использовать эти соединения для реконструкции палеоклиматических условий.

Ключевые слова: *торф, болотные растения, биомаркеры, n-алканы, n-алкан-2-оны*

DOI: 10.31857/S0023117721050066

Болота представляют собой естественный природный архив данных, в котором можно почерпнуть сведения об эволюции палеоэкологической среды. Данные исследований происхождения и трансформации болот используются для реконструкции изменений климата и оценки влияния человеческой деятельности на региональном и глобальном уровнях. Одним из наиболее широко используемых методов изучения истории торфяников является метод определения ботанического состава торфа. Однако в случае высокой степени разложения торфов реконструкция структуры и видового состава растительных сообществ, отложивших торфа, является сложной задачей, так как содержание остатков растений, наиболее подверженных деструкции, может значительно понизиться, вплоть до полного их исчезновения. В настоящее время для реконструкции палеофитоценозов также используется метод липидных биомаркеров, который хорошо зарекомендовал себя для верховых торфов. Верховой торф содержит широкий спектр сложных углеводородных молекул, в том числе биомаркеров, в высоких концентрациях. Биомаркеры – это устойчивые к разложению соединения, для которых известен их природный источник. Наличие и соотношение биомаркеров определя-

ется вкладом в торф той или иной группы торфообразующих растений, факторами окружающей среды, такими как температура и pH, и диагенетическими процессами, протекавшими при разложении торфа. Биомаркеры в торфяных залежах дают информацию об изменениях, происходивших с растительностью и климатом за длительный период времени, что способствует разработке на их основе ряда палеоклиматических показателей. В настоящее время для реконструкции и количественной оценки изменений климата используется широкий спектр биомаркеров, начиная от *n*-алканов до тетраэфиров глицерина и диалкилглицерина [1–5].

Западная Сибирь – один из крупнейших мировых торфяных регионов. Половина болот Западной Сибири – верховые (омбротрофные), расположенные обычно на водоразделах, питающиеся только за счет атмосферных осадков с низким содержанием минеральных веществ. Типичные растения верховых болот: олиготрофные сфагновые мхи, вересковые кустарнички, пушица, шейхцерия, сосна. Развитие верховых болот напрямую зависит от температуры окружающей среды и количества осадков, поэтому они очень чувствительны к изменению климата. Особый интерес представляет то, что западно-сибирские

болота расположены преимущественно в зоне отрицательных среднегодовых температур, гораздо менее изученной по сравнению с болотами других регионов в плане влияния палеоэкологических условий на состав и содержание липидов. Это обуславливает новизну и актуальность исследований.

Цель исследования заключалась в изучении и оценке характера взаимосвязей между молекулярным распределением *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в болотных растениях и верховых торфах Западной Сибири, формирующихся в разных природно-климатических условиях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растения из болота, включая мхи и сосудистые растения, для анализа липидов были отобраны в Томской области (ТО), а также в Ханты-Мансийском (ХМАО) и Ямало-Ненецком (ЯНАО) автономных округах (табл. 1). Данные среднегодовой температуры приведены по метеостанциям, ближайшим к местам отбора проб (<http://www.pogodaiklimat.ru>). Перед анализом растения были промыты. В пределах южной тайги исследованы образцы растений болот Томской области. Образцы мха *Sphagnum fuscum* отобраны с болот Темное, Бакcharское и Большое, мхов *Sphagnum magellanicum* и *Sphagnum balticum* – с топяных участков болот Темное и Бакcharское соответственно. Кроме того, исследованы характерные для растительности болот южной тайги Пушица влагалищная (*Eriophorum vaginatum*), Шейхцерия болотная (*Scheuchzeria palustris*), Осока шаровидная (*Carex globularis*) и вересковые кустарнички: Багульник болотный (*Ledum palustre*) и Хамедафна обыкновенная (*Chamaedaphne calyculata*). Два вида мха (топяной) *Sphagnum papillosum* и *Sphagnum subsecundum* представляют растительность болот среднетаежной зоны (Кондинский район ХМАО), а мох *Sphagnum fuscum* – северной тайги (Надымский район ЯНАО). Два вида мха, *Sphagnum fuscum* и *Sphagnum balticum*, отобраны на плоскостойном болоте лесотундры (Газ-Сале, ЯНАО), а Пушица Шейхцера (*Eriophorum scheuchzeri*), Водяника черная (*Empetrum nigrum*) и Багульник болотный (*Ledum palustre*) – в тундре полуострова Ямал, на хасырее. Проведен анализ состава липидов 9 мхов, 4 травянистых растений, 4 вересковых кустарничков.

Образцы торфа отобраны в пределах шести природно-климатических зон/подзон (ПКЗ/ПЗ) от лесостепи до тундры в Новосибирской области (НСО), ТО, ХМАО и ЯНАО (табл. 2). Керна были отобраны пробоотборочным буром БТГ-1 с диаметром челнока 5 см. КERN был разрезан на образцы толщиной 5 см. Пробы торфа для анализа взяты с глубин, не превышающих 60 см. Ботанический состав и степень разложения (*R*) образцов

торфа анализировали микроскопическим методом [6]. Перед анализом липидов образцы сушили при комнатной температуре. Анализ состава липидов проводили для 18 образцов фускум-торфа, 7 – мочажинного, 3 – пушицевого и 1 – кустарничкового.

Липидные компоненты выделены из высушенного торфа и растений (3–5 г) экстракцией 7% раствором метанола в хлороформе при 60°C в течение 2 ч. Экстракт сконцентрирован на роторном испарителе и проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *DFS* фирмы *Thermo Scientific* (Германия). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы “*Agilent*” *DB-5MS* 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, внутренний стандарт – дейтероаценафтен. Температура печи была запрограммирована от 80 до 300°C (выдержка 30 мин) при скорости 4°C/мин, а температура инжектора поддерживалась при 270°C. Компоненты были идентифицированы с помощью компьютерной программы анализа данных и библиотеки *NIST-05*.

В образцах были идентифицированы *n*-алканы и *n*-алкан-2-оны. Распределение *n*-алканов было получено из масс-фрагментограмм по характеристическому иону m/z 57, *n*-алкан-2-онов – m/z 58 + 59. По распределению *n*-алканов рассчитаны: индекс средней длины углеродной цепочки ($ACL = \sum_{odd}(C_n) \sum_{odd}(C_n), n = 21-33$) [2]; коэффициент нечетности ($CPI = [\sum_{odd}(C_{21-33}) + \sum_{odd}(C_{23-35})] / (2\sum_{even}C_{22-34}), n = 21-35$) и индекс влажности ($Paq = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$) [7]. По распределению *n*-алкан-2-онов рассчитан коэффициент $KET = (C_{23} + C_{25}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31})$ [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ботанический состав и степень разложения торфа. Фускум-торф на 70–95% сложен остатками *S. fuscum*, примесь образуют остатки вересковых кустарничков, пушицы (*Eriophorum vaginatum*), сосны, иногда гипнового мха (*Polytrichum sp.*). Мочажинный торф образован остатками *S. fallax*, *S. balticum*, *S. majus* или *S. magellanicum*, с примесью шейхцерии, клюквы, осок, а в северных регионах – и *S. lindbergii*, *S. squarrosum*, пушицы (*Eriophorum scheuchzeri*), карликовой березки (*Betula nana*), осок. Пушицевый торф на 65–85% состоит из остатков пушицы влагалищной, примесь образуют *S. magellanicum*, *S. fuscum*, *S. angustifolium*, вересковые кустарнички, кора и корешки сосны. Пушицево-сфагновый торф отличается меньшим содержанием остатков пушицы (35%). Кустарничковый торф содержит 75% остатков вересковых кустарничков и морошки (*Rubus chamaemorus*), примесь дают *S. fuscum* и пушица влага-

Таблица 1. Характеристика растений верховых болот Западной Сибири

Наименование	Группа видов	Место отбора	T, °C	ПКЗ/ПЗ	Координаты точки отбо- ра (с.ш., в.д.)	ACL	Paq	CPI	KET
<i>Sphagnum magellanicum</i>	Сфагновые мхи	ТО (болото Темное)	0.3	Южная тайга	56°49', 84°38'	24.59	0.94	5.80	0.82
<i>Scheuchzeria palustris</i>	Травяные					26.91	0.51	7.86	1.01
<i>Eriophorum vaginatum</i>	Травяные					28.61	0.32	7.96	0.69
<i>Carex globularis</i>	Травяные					27.02	0.51	3.71	0.84
<i>Sphagnum fuscum</i>	Сфагновые мхи	ТО (болото Бакчарское)	−0.3		56°58', 82°37'	25.60	0.82	6.50	0.27
<i>Sphagnum balticum</i>	Сфагновые мхи					25.01	0.84	5.77	0.59
<i>Ledum palustre</i>	Вересковые кустарнички					30.52	0.02	22.24	0.22
<i>Chamaedaphne calyculata</i>	Вересковые кустарнички					28.88	0.10	10.73	0.16
<i>Sphagnum fuscum</i>	Сфагновые мхи	ТО (болото Большое)	−1.1		Средняя тайга	58°47', 81°11'	25.31	0.88	7.54
<i>Sphagnum papillosum</i>	Сфагновые мхи	ХМАО, Кондин- ский район	−0.7	60°53', 63°38'		25.09	0.85	3.62	0.64
<i>Sphagnum subsecundum</i>	Сфагновые мхи					26.32	0.63	3.34	0.69
<i>Sphagnum fuscum</i>	Сфагновые мхи	ЯНАО, Надым (плоскобугристое болото)	−5.4	Северная тайга	65°17', 72°53'	25.88	0.76	6.02	0.42
<i>Sphagnum fuscum</i>	Сфагновые мхи	ЯНАО, Газ-Сале (плоскобугристое болото)	−8.4	Лесо- тундра	67°20', 78°45'	25.79	0.81	6.32	0.70
<i>Sphagnum balticum</i>	Сфагновые мхи					25.47	0.78	5.47	0.75
<i>Eriophorum scheuchzeri</i>	Травяные	ЯНАО, Ямал, оз. Сохонто (хасырей)	−7.7	Тундра	69°08', 70°15'	26.86	0.51	8.12	0.33
<i>Ledum palustre</i>	Вересковые кустарнички					30.06	0.02	19.27	1.14
<i>Empetrum nigrum</i>	Вересковые кустарнички					29.73	0.01	35.96	0.96

лишняя. Степень разложения торфа для большинства образцов составляет 5–10%.

Биомаркеры в болотных растениях. Как известно, *n*-алканы являются одними из наиболее представительных классов соединений, обнаруженных в торфе. Они синтезируются высшими растениями и мхами в составе их эпикутикулярных восков [9, 10]. Распределение *n*-алканов часто используется для определения источника органического вещества в отложениях — из водорослей, водных или наземных растений, каждый из которых характеризуется преобладанием структур с определенной молекулярной массой.

Среди торфообразующих растений распределение *n*-алканов у сфагновых мхов, которые обычно связаны с более влажными условиями, и у других видов, не относящихся к *Sphagnum*, явно различается. Согласно литературным данным, в большинстве сфагновых мхов преобладает *n*-алкан C₂₃, в то время как у других растений, таких как злаки, ситниковые и вересковые, самым распространенным является гомолог C₃₁ [1–3, 11–13,

16]. Есть данные [14, 15], что в пушице, шейхцерии, некоторых видах осок среди *n*-алканов преобладают гомологи C₂₇–C₂₉, в древесных растениях — C₂₇. Другие (например, бриевые) мхи, в максимальном количестве содержат длинноцепочечные *n*-алканы C₂₇–C₃₁ [16, 17]. Кроме того, у некоторых видов *Sphagnum* (например, *S. capillifolium*, *S. magellanicum*, *S. cuspidatum*) наблюдалось бимодальное распределение: наряду с первым максимумом на C₂₃ присутствовал второй на C₃₁ [1, 2, 11].

Распределение *n*-алканов торфообразующих растений приведено в табл. 3. Во всех образцах преобладают нечетные *n*-алканы в основном от C₁₅ до C₃₃ с унимодальным распределением, максимальным либо при C₂₃–C₂₅, либо C₂₇–C₃₃. Среди вересковых кустарничков у хамедафны максимальное содержание приходится на *n*-алкан C₂₉, у багульника на C₃₁, тогда как у травяных растений наиболее распространены гомологи C₃₁ и C₂₇. У мха вида *S. fuscum* максимум приходится на

Таблица 2. Характеристика верховых торфов

Глубина отбора, см	R, %	Место отбора	T, °C	ПКЗ/ПЗ	Вид торфа	Координаты точки отбора (с.ш., в.д.)	ACL	Raq	CPI	KET
24	7	НСО (болото Убинское)	0	Лесостепь	Фускум	55°19', 79°42'	27.31	0.54	4.62	0.16
13–20	3				Мочажинный		26.61	0.60	3.69	0.15
10	12				Пушицевый		27.59	0.44	7.30	0.20
6	22	ТО (болото Темное)	0.3	Южная тайга	Фускум	56°49', 84°38'	27.26	0.52	2.09	0.39
10–15	5				Фускум		28.26	0.32	2.45	0.26
40–60	7	ТО (болото Бакчарское)	–0.3		Фускум	57°01', 82°04'	27.67	0.47	2.99	0.29
30–60	5				Фускум	56°58', 82°36'	28.05	0.40	10.09	0.22
30–60	10				Мочажинный	56°58', 82°37'	26.36	0.62	8.69	0.30
16	5				Мочажинный	56°51', 82°41'	26.45	0.60	5.18	0.27
30–60	5	ТО (болото Центральное)	–0.4		Фускум	58°18', 84°55'	26.94	0.59	8.84	0.22
36	5	ТО (болото Небига)			Фускум	58°20', 85°01'	27.07	0.58	3.35	0.23
24	5				Пушицево-сфагновый		28.39	0.34	6.22	0.23
30–60	10	ТО (болото Большое)	–1.1			Фускум	58°47', 81°11'	26.80	0.59	7.68
2	0	ТО (Средне-Васюганское)	–0.9	Средняя тайга	Фускум	59°13', 78°14'	26.73	0.59	6.11	0.41
57	10				Фускум		27.05	0.58	2.48	0.32
18	5				Пушицевый	59°15', 78°16'	28.05	0.38	6.20	0.18
20	5	ХМАО (Кондинские озера)	–0.7		Фускум	60°51', 63°31'	29.17	0.16	3.71	0.27
24	7				Мочажинный		27.43	0.41	4.77	0.28
40–50	5	ХМАО (Мухрино)	–1.1		Фускум	60°53', 68°42'	28.48	0.38	8.21	0.33
40–50	5				Фускум		26.80	0.62	3.59	0.36
30–40	7	ХМАО/ЯНАО (Тету-Мамонтотай)	–5.4	Северная тайга	Фускум	63°07', 75°41'	26.30	0.70	6.28	0.48
10–20	7	ЯНАО (Надым)	–5.4		Мочажинный	65°17', 72°53'	25.28	0.79	5.54	0.47
10–20	8				Кустарничковый		28.07	0.30	4.73	0.33
10–20	0	ЯНАО (Пангоды)	–5.6	Лесо-тундра	Фускум	65°50', 74°29'	27.63	0.49	7.00	0.39
30–40	10				Фускум		28.23	0.33	6.16	0.32
15–20	15	ЯНАО (Газ-Сале)	–8.4		Фускум	67°20', 78°45'	26.48	0.64	6.67	0.57
15–20	10				Мочажинный		25.32	0.79	5.32	0.61
10–14	20	ЯНАО (Ямбург)	–8.0	Тундра	Фускум	67°55', 74°51'	26.84	0.58	2.39	0.57
4–8	5	ЯНАО (Ямал, оз. Сохонто)	–7.7		Мочажинный	69°08', 70°15'	26.37	0.68	4.79	0.68

n-алкан C_{25} , у *S. subsecundum* доля C_{23} и C_{25} равны, у остальных сфагновых мхов преобладает гомолог C_{23} , что совпадает с результатами предыдущих исследований [17]. Таким образом, наши данные по изучению торфообразующих растений Западной Сибири показывают, что преобладающими *n*-алканами у мхов *Sphagnum* являются C_{23} и C_{25} , тогда как у других растений наиболее распространены *n*-алканы с более длинной цепью.

Распределение *n*-алкан-2-онов в болотных растениях приведено в табл. 4. Концентрация *n*-алкан-2-онов во мхах Западной Сибири существенно ниже, чем *n*-алканов (от 2 до 20 раз), а их

ряд простирается в основном от C_{21} до C_{33} с преобладанием нечетных гомологов (табл. 3). У всех видов сфагновых мхов максимум в распределении *n*-алкан-2-онов приходится на C_{27} . Такое распределение *n*-алкан-2-онов зафиксировано у различных видов сфагновых мхов, произрастающих в таких странах, как Великобритания, США, Испания, Китай [11, 12, 18, 19].

Сведения о присутствии *n*-алкан-2-онов ряда C_{21} – C_{33} в составе других торфообразующих растений ограничены. Так, эти соединения с преобладанием гомологов C_{27} и C_{29} были обнаружены в травяных растениях Китая [19]. В вересковых ку-

Таблица 3. Содержание *n*-алканов в растениях болот (максимальные значения выделены жирным шрифтом)

Вид растения	<i>n</i> -Алкан (мкг/г сухого растительного материала)															
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	Сум- ма
<i>S. magellanicum</i>	0.14	0.24	0.77	0.32	2.62	0.33	1.79	0.14	0.75	0.09	0.21	0.06	0.08	0.02	0.03	7.59
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0.31	0.48	2.14	1.16	4.79	1.11	7.53	1.35	17.84	1.39	9.76	0.29	1.90	0.12	0.56	50.71
<i>Eriophorum vaginatum</i>	0.14	0.16	0.58	0.21	0.72	0.26	1.10	0.16	0.97	0.10	1.31	0.10	2.63	0.04	0.63	9.08
<i>Carex globularis</i>	0.16	0.25	0.32	0.18	0.47	0.13	0.40	0.11	0.37	0.06	0.52	0.04	0.32	0.01	0.07	3.41
<i>S. fuscum</i>	0.03	0.06	1.02	0.29	2.46	0.36	3.38	0.45	1.67	0.22	0.70	0.13	0.54	0.03	0.10	11.46
<i>S. balticum</i>	0.04	0.07	1.35	0.26	2.99	0.49	1.64	0.37	0.94	0.14	0.70	0.05	0.16	0.01	0.05	9.27
<i>Ledum palustre</i>	0	0	0.12	0.14	0.35	0.21	0.86	0.31	2.13	0.65	19.99	1.02	38.93	0.96	10.64	78.80
<i>Chamaedaphne calyculata</i>	0	0	0.12	0.11	1.09	0.22	1.07	0.17	2.88	0.78	13.28	0.92	5.97	0.16	0.40	27.17
<i>S. fuscum</i>	0.04	0.06	2.00	0.35	4.77	0.70	6.49	0.70	3.01	0.31	0.79	0.25	0.70	0.04	0.14	20.36
<i>S. papillosum</i>	0.28	0.23	1.23	0.52	3.59	0.96	2.76	0.67	1.23	0.32	0.66	0.12	0.43	0.05	0.03	13.09
<i>S. subsecundum</i>	0.11	0.15	1.52	0.46	1.76	0.72	1.77	0.65	1.03	0.34	1.24	0.17	0.81	0.05	0.05	10.84
<i>S. fuscum</i>	0.27	0.32	1.81	0.53	5.52	0.69	7.09	0.39	3.25	0.63	2.31	0.91	1.61	0.53	0.44	26.30
<i>S. fuscum</i>	0.07	0.17	2.31	0.46	4.54	0.67	8.52	0.68	4.98	0.80	2.01	0.83	0.98	0.36	0.24	27.61
<i>S. balticum</i>	0.17	0.19	3.60	0.44	5.77	0.49	2.70	0.38	1.55	0.66	1.40	0.68	1.01	0.37	0.34	19.76
<i>Eriophorum scheuchzeri</i>	1.24	0.57	0.99	0.46	1.99	0.57	2.68	0.50	7.64	0.27	3.83	0.09	0.75	0.02	0.06	21.67
<i>Ledum palustre</i>	1.96	1.00	0.84	0.58	0.91	0.43	0.97	0.39	2.41	1.05	38.88	1.05	44.76	1.21	6.07	102.52
<i>Empetrum nigrum</i>	1.90	1.15	0.90	0.43	0.63	0.42	0.79	0.25	3.51	0.37	60.81	0.68	39.73	0.49	3.49	1.90

старничках [12] и злаковых растениях [16] северной Испании максимум в распределении *n*-алкан-2-онов приходился на $C_{27}(C_{29})$ и $C_{27}(C_{31})$ соответственно. В составе *n*-алкан-2-онов стеблей бобовых и ситниковых *U. europaeus* и *J. effusus* северной Испании преобладали структуры C_{27} и C_{29} [12], а в этих же растениях, отобранных и проанализированных в другое время, был наиболее распространен гомолог C_{31} [16]. Такие различия могут быть связаны с сезонными изменениями температуры и/или влажности, которые влияют на распределение липидов у растений, что зафиксировано, по крайней мере, у *n*-алканов [20].

Концентрация *n*-алкан-2-онов в вересковых кустарничках и травяных растениях болот Западной Сибири значительно ниже, чем *n*-алканов (в 20–200 раз). В составе *n*-алкан-2-онов вересковых кустарничков южной тайги преобладают гомологи C_{27} , C_{29} , тундры – C_{25} , C_{27} (табл. 4). У Пушицы влажалищной из южной тайги преобладает гомолог C_{33} , в то время как у Пушицы Шейхера в тундре максимальные значения у C_{29} , C_{31} . Гомологи *n*-алкан-2-онов C_{25} и C_{27} наиболее распространены в шейхцерии.

Распределение *n*-алканов традиционно используется для реконструкции условий торфообразования, таких как температура и влажность [2]. Некоторые исследователи (например, [20]) показали, что современные растения синтезируют со-

единения с более длинными углеродными цепочками в более теплом климате. Индекс средней длины углеродной цепочки *ACL* был предложен как показатель для различия преобладания *n*-алканов с низкой и высокой молекулярной массой [2].

Коэффициент нечетности *CPI* отражает преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода в молекулах. Индекс *CPI* в растениях имеет высокие значения, но в захороненном в осадке органическом веществе вследствие диагенеза и микробного поступления со временем снижается, приближаясь к единице в зрелых породах и нефтях [21].

Индекс средней длины углеродной цепочки (*ACL*) для всех образцов растений колеблется от 24.6 до 30.5 (табл. 1, рис. 1, а), тогда как индекс нечетности (*CPI*) находится в пределах от 3.3 до 36.0 (табл. 1, рис. 1, в). Сфагновые мхи имеют минимальные значения *ACL* и *CPI*, причем распределенные в узком диапазоне – от 25 до 26 и от 4.3 до 6.9 для большинства образцов соответственно. Коэффициент *CPI* у травяных растений (4.8–9.0) чуть выше, чем у мхов, в то время как у вересковых кустарничков этот показатель характеризуется высокими значениями и широким диапазоном данных (от 10.7 у хамедафны до 36.0 у водяники), т.е., различия в значениях *CPI* значимы между вересковыми и двумя другими группами растений. Таким образом, невысокие значения *CPI* могут

Таблица 4. Содержание *n*-алкан-2-онов в болотных растениях Западной Сибири (максимальные значения выделены жирным шрифтом)

Вид растения	<i>n</i> -Алкан-2-он (мкг/г сухого растительного материала)															
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	сум- ма
<i>S. magellanicum</i>	0.02	0.01	0.02	0	0.03	0.01	0.14	0.03	0.17	0.01	0.03	0	0	0	0	0.47
<i>Scheuchzeria palustris</i>	0.03	0.01	0.11	0.01	0.14	0.02	0.20	0.03	0.19	0.02	0.11	0.01	0.03	0	0.01	0.91
<i>Eriophorum vaginatum</i>	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.04	0	0.02	0	0.04	0	0.11	0.35
<i>Carex globularis</i>	0.01	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01	0.05	0	0.05	0	0.03	0	0.02	0.35
<i>S. fuscum</i>	0.03	0	0.08	0	0.28	0.06	1.09	0.39	2.97	0.24	0.60	0.03	0.09	0	0	5.86
<i>S. balticum</i>	0.02	0	0.05	0	0.07	0.02	0.26	0.09	0.45	0.04	0.09	0	0.01	0	0	1.10
<i>Ledum palustre</i>	0	0	0.03	0	0.08	0.01	0.45	0.01	0.82	0.05	1.40	0.01	0.22	0.01	0.04	3.13
<i>Chamaedaphne calyculata</i>	0	0	0.01	0	0.01	0	0.14	0.01	0.67	0.02	0.21	0.02	0.09	0.01	0.03	1.21
<i>S. fuscum</i>	0.11	0	0.07	0	0.35	0.11	1.66	0.70	6.16	0.48	0.98	0.05	0.09	0	0	10.76
<i>S. papillosum</i>	0	0	0.02	0	0.05	0.01	0.14	0.04	0.26	0.01	0.03	0	0.01	0	0	0.57
<i>S. subsecundum</i>	0	0	0.02	0	0.04	0.01	0.11	0.03	0.17	0.01	0.03	0	0.01	0	0	0.43
<i>S. fuscum</i>	0	0	0.06	0.01	0.32	0.06	0.46	0.12	1.43	0.10	0.38	0.01	0.07	0	0.01	3.04
<i>S. fuscum</i>	0	0.	0.01	0	0.21	0.04	0.42	0.10	0.69	0.05	0.17	0.01	0.04	0	0	1.72
<i>S. balticum</i>	0	0	0.05	0	0.17	0.02	0.23	0.05	0.37	0.03	0.12	0.01	0.04	0	0.01	1.09
<i>Eriophorum scheuchzeri</i>	0	0	0.02	0	0.02	0	0.02	0	0.03	0	0.05	0	0.05	0.	0.01	0.20
<i>Ledum palustre</i>	0	0	0.06	0.02	0.21	0.02	0.49	0.05	0.38	0.03	0.21	0.01	0.03	0	0.01	1.52
<i>Empetrum nigrum</i>	0.03	0	0.11	0	0.39	0	0.47	0	0.45	0	0.45	0	0.14	0	0.01	0.03

являться не только следствием эффекта микробной дегградации органического вещества в отложениях, но и определяться видовой принадлежностью растений. Индекс *ACL* также максимален у вересковых кустарничков (29–35), травяные растения показывают промежуточные значения (26.5–28.2). Различия в значениях *ACL* у разных видов растений, возможно, в большей мере являются следствием их разной видовой принадлежности, чем воздействия факторов окружающей среды [13, 22].

Индекс влажности *Paq*, разработанный [7] для оценки вклада водных и наземных растений в формирование озерных осадков на основе соотношения типичных для этих групп растений *n*-алканов C_{23} , C_{25} и C_{29} , C_{31} , соответственно, успешно применяется и для реконструкции водных условий болот. Было предложено [3] использовать его для определения относительной распространенности видов *Sphagnum* по сравнению с другими торфообразующими растениями.

Большинство образцов сфагновых мхов, собранных в этом исследовании, имеют высокие значения *Paq* (0.72–0.90; рис. 1, б). В предыдущих исследованиях было показано, что значения *Paq* сильно различались у одного вида *Sphagnum*, произрастающего в разных условиях [23], а также у сфагновых мхов разных видов [11, 24]. Межвидовые и внутривидовые различия распределения *n*-

алканов в сфагновых мхах могут быть ответом на различную влажность участков в пределах торфяника [3]. У травяных растений значения *Paq* ниже, чем у сфагновых мхов, и находятся в пределах (0.36–0.56), у кустарничков они минимальны и не превышают 0.1 (рис. 1, б). Таким образом, значения *Paq* мхов, травяных растений и кустарничков исследуемых нами болот Западной Сибири имеют существенные отличия и потенциально могут использоваться для определения доли *n*-алканов сфагновых мхов и других растений в верхних торфах.

n-Алкан-2-оны, преимущественно нечетные структуры C_{21} – C_{33} с преобладанием гомологов C_{27} – C_{29} , широко распространены в торфе и мхах [18, 24–26]. Полученные нами результаты, а также литературные данные свидетельствуют о достаточной стабильности *n*-алкан-2-онов в различных климатических условиях. Предложено рассматривать эти соединения как индикаторы палеоклимата, для этого авторы работы [8] ввели коэффициент *KET*. Значения *KET* находились в соответствии со значениями коэффициента пыльности *Abies/Cyperaceae*, на основе которого определены периоды более влажного/менее влажного климата в голоцене. Повышенные коэффициенты *KET* зафиксированы в торфянике *Hongyuan* (Китай) в периоды более теплого/влажного климата из-за усиления муссона [8].

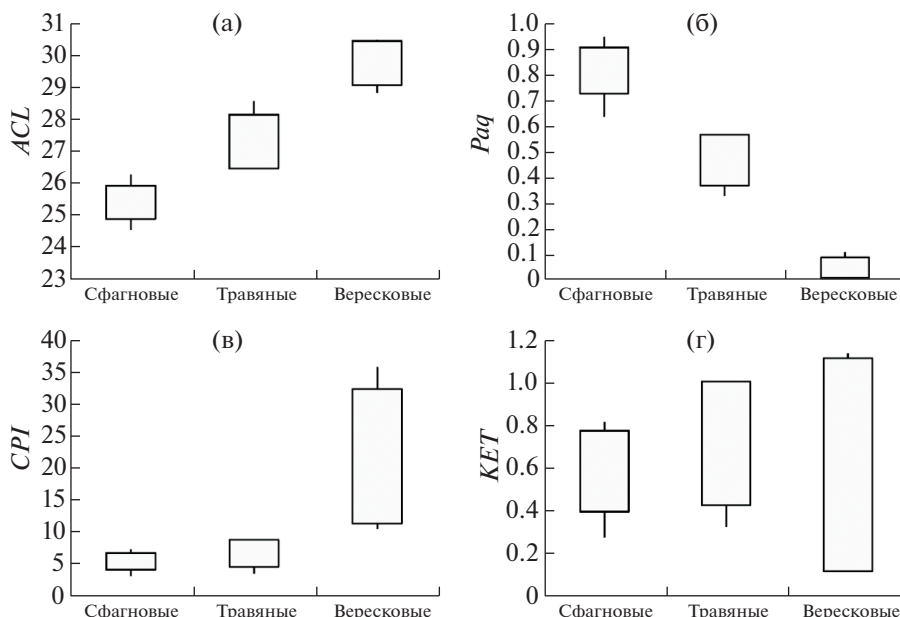


Рис. 1. Значения индексов *ACL* (а), *Paq* (б), *CPI* (в) и *KET* (г) в растениях-торфообразователях. Количество образцов: сфагновые мхи (9), травяные растения (4), вересковые кустарнички (4).

В большинстве западно-сибирских сфагновых мхов значения коэффициента *KET* находятся в пределах 0.4–0.8 (рис. 1, г). Для вида *S. fuscum* отмечена тенденция роста коэффициента со снижением среднегодовой температуры окружающей среды и увеличением влажности климата или обводненности болотных экотопов. В других растениях наблюдается более широкий разброс в значении *KET*: в травяных растениях — от 0.4 до 1.0, в вересковых кустарничках — от 0.1 до 1.1. Поскольку в других растениях *n*-алкан-2-оны гораздо менее распространены, чем во мхах, ожидается, что они не вносят значительный вклад в органическое вещество верхового торфа. Следовательно, в сфагновых торфах коэффициент *KET* можно потенциально рассматривать как индикатор условий их образования.

Биомаркеры в торфах. Типичное распределение *n*-алканов в липидах торфа показано на рис. 2. Во всех образцах преобладали нечетные *n*-алканы с распределением в основном от C_{12} (C_{13}) до C_{33} (C_{35}) и максимумом либо при C_{25} (C_{23}) (рис. 2, а), либо C_{31} (C_{29}) (рис. 2, б). Подобное распределение *n*-алканов в составе сфагновых мхов-гидрофитов и мочажинного торфа, а также в составе *S. fuscum* и фускум-торфе отмечено в работах [2, 17, 24, 27, 28]. В пушицевых и кустарничковом торфах преобладали гомологи C_{27} – C_{31} , что характерно для рассмотренных нами трав и кустарничков верховых болот (рис. 2, в, г). Большинство (13) образцов фускум-торфа показали максимум на C_{25} , что отчетливо указывает на мох *S. fuscum* как основной источник ОВ этих торфов.

Однако для трех образцов фускум-торфа наиболее распространенным *n*-алканом был C_{31} , еще для одного — C_{29} . В 5 мочажинных торфах максимум распределения *n*-алканов приходился на C_{23} , доминирующий в топяных мхах, еще в двух образцах — на C_{27} и C_{29} .

Смещение распределения *n*-алканов в торфе в высокомолекулярную область по сравнению со мхами может служить индикатором изменений в составе растительности и условиях окружающей среды в процессе торфообразования. Иногда, даже в сфагновом торфе, на распределение *n*-алканов может влиять присутствие остатков других видов растений, поэтому в этом случае распределение алканов может не соответствовать ботаническому составу торфа [14, 29]. Кроме того, вклад *n*-алканов в состав органического вещества торфа у разных видов растений различается, что видно, например, по более высокому содержанию *n*-алканов в вересковых кустарничках по сравнению с другими торфообразующими растениями [2, 12, 30]. В большинстве западно-сибирских сфагновых торфов вклад растений, не относящихся к сфагновым мхам, довольно ограничен, т.е. преобладание *n*-алканов C_{23} (C_{25}) свидетельствует о том, что другие виды не вносят значительный вклад в формирование торфа. Только в формировании некоторых образцов торфа, в которых преобладают гомологи C_{27} – C_{31} , другие растения, а именно травы, вересковые кустарнички, некоторые древесные растения, по-видимому, вносили больший вклад в исходные растительные сообщества в сравнении с результатами, полученными

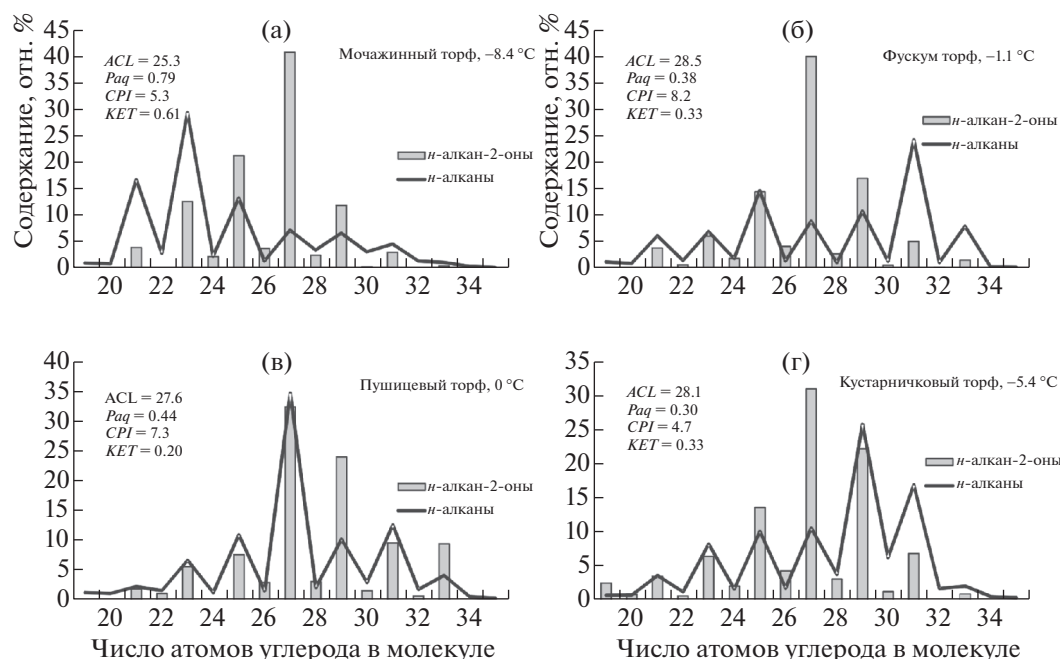


Рис. 2. Параметры состава *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в мочажинном торфе лесотундры (а), фускум-торфе средней тайги (б), пушицевом торфе лесостепи (в) и кустарничковом торфе северной тайги (г).

при определении ботанического состава, где их количество незначительно [16]. Эти растения более активно разлагаются в торфе по сравнению со сфагновыми мхами. Поскольку интенсивная гумификация растений происходит преимущественно в верхнем аэробном слое торфяной залежи, то более высокое содержание высокомолекулярных алканов C_{27} – C_{31} свидетельствует о более теплом и/или сухом климате во время отложения этого торфа. Следовательно, по распределению высокомолекулярных *n*-алканов в торфе можно проводить более качественную реконструкцию исходных растительных сообществ и климатических условий.

Ряд *n*-алкан-2-онов в торфах простирался в основном от C_{19} до C_{33} , со значительным преобладанием нечетных гомологов. В целом было явное преобладание C_{27} , в сфагновых торфах на втором месте по содержанию были гомологи C_{25} и C_{29} (рис. 2, а, б), в пушицевых и кустарничковом – C_{29} (рис. 2, в, г).

Сравнительный анализ состава биомаркеров в растениях и торфах верховых болот Западной Сибири. Результаты исследования состава *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в растениях верховых болот могут быть использованы для интерпретации источников этих соединений в торфе. В образцах торфа средние значения индекса ACL (26.3–28.1) (табл. 2, рис. 3, а) близки к средним значениям этого показателя для травяных растений (26.5–28.2) (табл. 1, рис. 1, а). Среднее значение Paq (0.37–0.67) в по-

верхностных торфах также сходно с таковым у травяных растений (0.36–0.56). Значения коэффициента KET (0.3–0.6) в сфагновом торфе (рис. 3, г) несколько ниже, чем у мхов (0.4–0.8) (рис. 1, г). Таким образом, сфагновый торф имеет более высокое значение коэффициентов ACL и низкое – Paq и KET по сравнению со мхами. Авторы работы [23], получившие подобные результаты при изучении растений и торфа Китая, предложили другое объяснение. Они предположили, что *n*-алканы C_{23} и C_{25} , доминирующие во мхах, могут подвергаться преимущественной деградации по сравнению с их гомологами с более длинными цепями, что маскирует ведущий вклад в торф *n*-алканов сфагновых мхов. По нашему мнению, смещение распределения *n*-алканов в высокомолекулярную область в сфагновых торфах по сравнению со мхами, вероятнее всего, обусловлено тем, что для западносибирских олиготрофных сообществ со *S. fuscum* типичны присутствие и даже значительное участие сосны, вересковых кустарничков и пушицы, а для топяных – шейхцерии, осок, иногда пушицы. В связи со значительной подверженностью этих растений деструкции в процессе торфообразования [31, 32] содержание их остатков в торфах резко понижается, а остатков сфагновых мхов соответственно возрастает, обычно до 90–95%. Однако продукты распада органического вещества, в том числе *n*-алканы, сохраняются в торфе. Сфагновый торф имеет более низкие значения индекса нечетности CPI (5.4–7.4) (рис. 3, в), чем травяные и особенно кустарнич-

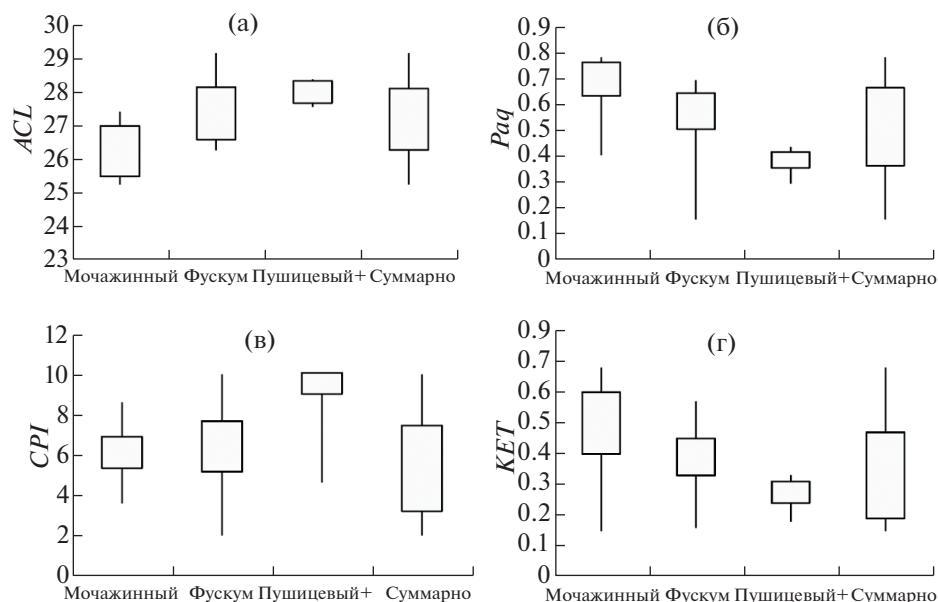


Рис. 3. Значения индексов *ACL* (а), *Paq* (б), *CPI* (в) и *KET* (г) в верховых торфах. Количество образцов: мочажинный торф (7), фускум-торф (18), пушицевый + кустарничковый (4), суммарно (29).

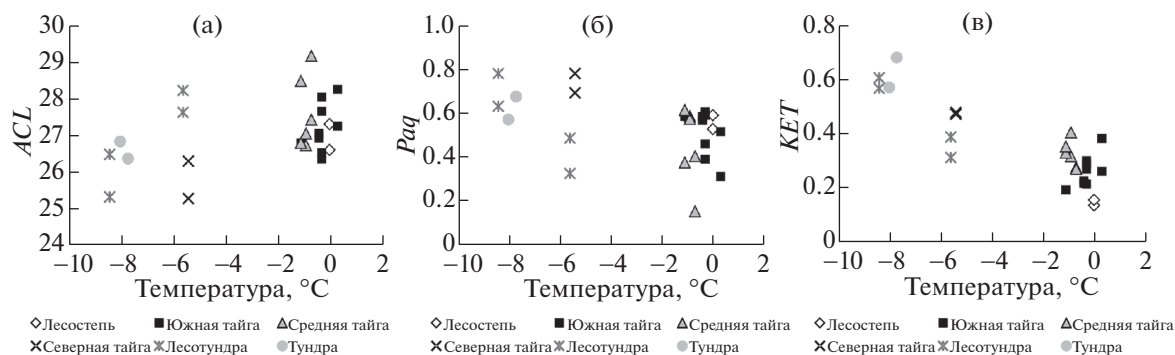


Рис. 4. Параметры состава *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в верховых торфах разных природно-климатических зон Западной Сибири.

ковые растения (рис. 1, в), что подтверждает влияние разложения этих групп растений на состав *n*-алканов в торфах.

Состав торфа и в том числе его липидной части помимо вида преобладающего растительного источника определяется еще и другими факторами, прежде всего гидротермическими условиями болотных экотопов и климата во время отложения торфа. Низкие величины индекса *ACL* и высокие значения индекса влажности *Paq* зафиксированы для образцов верхового торфа северной тайги, лесотундры и тундры Западной Сибири – районов с наиболее низкой среднегодовой температурой воздуха (рис. 4, а, б).

Согласно полученным нами данным, наиболее выраженная связь со средней температурой окружающей среды зафиксирована для коэффициента *KET* (рис. 4, в): его значения увеличива-

ются в образцах торфа в направлении от юга к северу параллельно снижению температуры и увеличению влажности климата или обводненности болотных экотопов. Коэффициенты *KET* для *n*-алкан-2-онов и *Paq* для *n*-алканов меняются однонаправленно от южных природно-климатических зон к северным, однако, степень корреляции для *KET* существенно выше. Таким образом, для верховых торфов коэффициент *KET*, рассчитанный по составу *n*-алкан-2-онов, потенциально может быть полезным маркером гидротермических условий торфообразования, но необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

ВЫВОДЫ

1. Изучены возможные взаимосвязи между молекулярным составом липидных биомаркеров,

таких как *n*-алканы и *n*-алкан-2-оны, и различными видами растений (сфагновых мхов, травяных растений, вересковых кустарничков) и торфов верховых болот, произрастающих в разных природно-климатических зонах Западной Сибири.

2. Для исследованных растений значения коэффициента *ACL* понижаются, а *Paq* повышаются от вересковых кустарничков к травяным растениям и далее к сфагновым мхам, что соответствует экологическим требованиям этих групп растений к степени обводненности болотных экотопов. Существенные отличия *Paq* разных групп растений потенциально могут использоваться для определения доли их *n*-алканов в верховых торфах.

3. Виды торфа при низкой степени разложения наследуют распределение *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов, характерное для исходных растительных сообществ. Так, преобладающим гомологом *n*-алканов в большинстве видов топяных сфагновых мхов и мочажинном торфе является C_{23} , у мха *S. fuscum* и фускум-торфа доминирует гомолог C_{25} . Максимум в распределении *n*-алкан-2-онов всех мхов и сфагновых торфов приходится на гомолог C_{27} .

4. Средние значения коэффициента *ACL* в сфагновых торфах выше, а *Paq* ниже, по сравнению со мхами, однако это не исключает ведущего вклада в торф *n*-алканов из сфагновых мхов, так как более низкомолекулярные соединения могут подвергаться преимущественной деградации по сравнению с высокомолекулярными.

5. Средние значения коэффициента *Paq* в сфагновых торфах выше по сравнению с кустарничковыми и пушицевыми, что соответствует водным режимам их формирования. Незначительное снижение показателей *Paq* для некоторых сфагновых торфов по сравнению со средним значением свидетельствует о вторичном изменении их свойств, возможно, в связи с возрастанием дренированности участка болота или влиянием пожаров.

6. Установленная тенденция увеличения значений коэффициента *KET* в образцах торфа при понижении средней температуры окружающей среды, вероятнее всего связанная со снижением микробиологической активности при деструкции торфа в более холодных климатических условиях, свидетельствует о возможности использования этого коэффициента как индикатора температурного режима болотных палеоэкотопов и палеоклимата.

7. Существенное варьирование показателей *Paq*, *KET* и *CPI* в торфах одного вида, формирующихся в сходных природно-климатических условиях, также может быть обусловлено вторичным изменением их свойств из-за резких смен водного режима болотных экотопов в условиях континентального климата Западной Сибири.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7) и ИМКЭС СО РАН (НИОКТР 121031300155-8), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nott C.J., Xie S., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M., Evershed R.P. // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 231.
2. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. // Org. Geochem. 2002. V. 33. P. 675.
3. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendall E.G., Huang Y. // Org. Geochem. 2006. V. 37. P. 1505.
4. Ortiz J.E., Gallego J.L.R., Torres T., Díaz-Bautista A., Sierra C. // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 454. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.02.003>
5. Naafs B.D.A., Inglis G.N., Blewett J., McClymont E.L., Lauretano V., Xie S., Evershed R.P., Pancost R.D. // Glob. Planet. Chang. 2019. V. 179. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.05.006>
6. Тюремнов С.Н., Ларгин И.Ф., Ефимова С.Ф., Скобеева Е.И. Торфяные месторождения и их разведка. М., Недра, 1977. 264 с.
7. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 745.
8. Zheng Y., Zhou W., Liu X., Zhang C.L. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.003>
9. Eglinton G., Hamilton R.J. // Science. 1967. V. 156. P. 1322.
10. Freeman K.H., Pancost R.D. Biomarkers for Terrestrial Plants and Climate. In Treatise on Geochemistry: Second Edition. Elsevier Inc, 2013. V. 12. P. 395. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01028-7>
11. Baas M., Pancost R., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. // Org. Geochem. 2000. P. 31. № 6. P. 535. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00037-1)
12. Ortiz J.E., Díaz-Bautista A., Aldasoro J.J., Torres T., Gallego J.L.R., Moreno L., Estébanez B. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 586. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.04.009>
13. Bush R.T., McInerney F.A. // Geochim. Cosmochim. Acta 2013. V. 117. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>
14. Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Möhr M. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 1065. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.020>
15. Ronkainen T., McClymont E.L., Väiliranta M., Tuittila E.-S. // Org. Geochem. 2013. V. 59. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.03.005>
16. Ortiz J.E., Borrego Á.G., Gallego J.L.R., Sánchez-Palencia Y., Urbanczyk J., Torres T., Domingo L., Estébanez B. // Org. Geochem. 2016. V. 95. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.009>
17. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 225. [Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya, 2019. № 3. P. 225]. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034558>

18. *Nichols J.E., Huang Y.* // *Org. Geochem.* 2007. V. 38. P. 1972.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.07.002>
19. *Zhang Y., Huang X., Wang R., Naafs B.D.A.* // *Chem. Geol.* 2020. V. 544. P. 119622.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119622>
20. *Bush R.T., McInerney F.A.* // *Org. Geochem.* 2015. V. 79. P. 65.
21. *Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A.* // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 1167.
22. *Diefendorf A., Freimuth E.* // *Org. Geochem.* 2017. V. 103. P. 1.
23. *Zhao B., Zhang Y., Huang X., Qiu R., Zhang Z., Meyers P.A.* // *Org. Geochem.* 2018. V. 124. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.07.008>
24. *Bingham E.M., McClymont E.L., Väiliranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P.* // *Org. Geochem.* 2010. V. 41. P. 214.
25. *Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S.* // *Org. Geochem.* 2007. V. 38. P. 1927.
26. *Andersson R.A., Meyers P.A.* // *Org. Geochem.* 2012. V. 53. P. 63.
27. *Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Дучко М.А.* // *ХТТ.* 2017. № 4. С. 3. [*Solid Fuel Chemistry*, 2017. № 51. P. 195.
<https://doi.org/10.3103/S0361521917040097>].
<https://doi.org/10.7868/S0023117717040016>
28. *Серебренникова О.В., Дучко М.А., Коронатова Н.Г., Стрельникова Е.Б.* // *ХТТ.* 2018. № 1. С. 38. [*Solid-Fuel Chemistry*, 2018. № 52. P. 36.
<https://doi.org/10.3103/S0361521918010081>].
<https://doi.org/10.7868/S0023117718010085>
29. *Schellekens J., Buurman P.* // *Geoderma.* 2011. V. 164. P. 112.
30. *Huang X., Xue J., Zhang J., Qin Y., Meyers P.A., Wang H.* // *Org. Geochem.* 2012. V. 44. P. 1.
<https://doi.org/10.1177/0959683612450202>
31. *Vishnyakova E.K., Koronatova N.G., Kosykh N.P.* // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* 2018. С. 012025.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/201/1/012025>
32. *Никонова Л.Г., Головацкая Е.А., Курьина И.В., Курганова И.Н.* // *Почвоведение.* 2019. № 9. С. 1092. [*Eurasian Soil Science*, 2019. V. 52. № 9. P. 1101.
<https://doi.org/10.1134/S1064229319090060>].
<https://doi.org/10.1134/S0032180X19090065>