

УДК 543.51-543.54

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛИПИДОВ СФАГНОВЫХ И БРИЕВЫХ МХОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОН

© *О.В. Серебренникова*, Е.Б. Стрельникова, И.В. Русских*

*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634055
(Россия), e-mail: ovs49@yahoo.com*

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав липидов 16 образцов сфагновых и бриевых мхов, произрастающих при среднегодовой температуре от -9.1 °С до 1.5 °С. Определен индивидуальный состав и содержание в мхах *n*-алканов, *n*-жирных кислот и их эфиров, *n*-алкан-2-онов, альдегидов, фарнезилфуранов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), токоферолов, сквалена, стероидов, сескви-, ди- и тритерпеноидов. Бриевые мхи отличаются от сфагновых более низким содержанием *n*-алканов, *n*-алкан-2-онов, *n*-альдегидов, токоферолов и циклических терпеноидов, повышенным содержанием ПАУ. В составе стероидов бриевых мхов доминирует кампестерол, в сфагновых – стигмастерол и ситостерол с возрастанием доли последнего в зонах с отрицательной среднегодовой температурой. Увеличение температуры среды обитания приводит к снижению в бриевых мхах относительного содержания *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле, а в сфагновых – к незначительному снижению их средней длины цепи. Показано, что наиболее зависимы от природных условий обитания мхов терпеноиды: содержание сквалена, сескви- и дитерпеноидов, соотношение в составе циклических тритерпеноидов углеводородов и кислородсодержащих структур, соединений рядов пергидропицена и циклопентапергидрохризена. Повышенная влажность местообитания мха нивелирует влияние температуры. Стабильность состава *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов сфагновых мхов, развивающихся в различных условиях, позволяет рассматривать эти соединения в качестве потенциальных хемотаксономических маркеров сфагновых мхов в торфяных залежах.

Ключевые слова: сфагновые и бриевые мхи, стероиды, терпеноиды, углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, природно-климатические условия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-05-70087.

Введение

Несмотря на разнообразие и широкую распространенность мхов в растительном мире состав их липидов долгое время оставался малоизученным. Однако исследования, проведенные в последнее время, показали, что мхи содержат многочисленные соединения с высокой биологической активностью [1]. На основе состава липидов болотных мхов предложены соотношения состава *n*-алканов для распознавания основных источников торфа и реконструкции влажности во время торфообразования [2–4]. Работы, посвященные изучению состава липидов мхов, касаются ограниченного набора территорий, преимущественно Северной Европы [1, 5, 6], США [7] и Юга Сибири [8, 9]. Отсутствуют сведения о влиянии температурных условий обитания на особенности химического состава болотных мхов. Тем не менее наши исследования состава липидов торфа из разных природно-климатических зон показали существенные отличия в наборе присутствующих в них органических соединений [10–12]. Получение данных о влиянии температурного фактора внешней среды на состав липидов основных торфообразующих растений позволит разработать новые химические

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией природных превращений нефти, e-mail: ovs49@yahoo.com

Стрельникова Евгения Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: seb@ipc.tsc.ru

Русских Ирина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: rus@ipc.tsc.ru

индикаторы для проведения адекватных палеоклиматических реконструкций. Цель данного исследования – выявление особенностей индивидуального состава липидов сфагновых и бриевых мхов, произрастающих на территориях с разными природно-климатическими условиями.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Образцы сфагновых и бриевых мхов отобраны на территориях, существенно различающихся температурой окружающей среды (табл. 1).

Липиды экстрагировали из высушенных мхов раствором метанола (7%) в хлороформе при 74 °С в течение двух часов. Содержание и состав органических соединений определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы Agilent с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м и неподвижной фазой DB-35MS, газ-носитель – гелий, объем вводимого образца – 1 мкл. Исследуемые пробы ступенчато нагревались в токе гелия по температурной программе: на первой ступени при изотерме $T = 80$ °С (2 мин), далее со скоростью 4 °С/мин до 300 °С с последующей 30-минутной выдержкой при этой температуре. Масс-спектрометр: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры и интерфейса – 270 °С. Хроматограммы липидов регистрировали по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM), при этом время сканирования масс-спектра – 1 с в диапазоне 50–550 Да.

Идентификацию индивидуальных органических соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05, реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе и по литературным данным. Содержание компонентов определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтен C₁₂D₁₀).

Таблица 1. Место и условия произрастания мхов

Бриевые мхи							
Вид мха	<i>Aulacomnium palustre</i>				<i>Calliergon giganteum</i>	<i>Warnstorfia fluitans</i>	<i>Polytrichum strictum</i>
Регион	Новосибирская область	Алтай		ЯНАО	Новосибирская область	Алтай	ЯНАО
Индекс	Н-1	Ал-1	Ал-2*	Я-1	Н-2	Ал-3	Я-2
T, °C	0.3	-0.8	-0.8	-9.1	0.3	-0.8	-7

Сфагновые мхи									
Вид мха	<i>S. lindbergii</i>	<i>S. magellanicum</i>	<i>S. papillosum</i>	<i>S. subsecundum</i>	<i>S. balticum</i>	<i>S. fuscum</i>			
Регион	Архангельская область	Томская область	ХМАО	ХМАО	ЯНАО	Архангельская область	Томская область	ЯНАО	ЯНАО
Индекс	Ар-1	Т1	Х-1	Х-2	Я-3	Ар-2	Т-2	Я-4	Я-5
T, °C	0.8	0.5	-0.2	-0.2	-8.2	1.5	0.5	-6.6	-8.2

Примечание. *топь.

Обсуждение результатов

n-Алканы и насыщенные карбоновые кислоты являются наиболее представительными классами соединений, обнаруженными в бриевых мхах (табл. 2). Во мхе *Polytrichum strictum* содержание кислот почти в 3 раза больше алканов, в остальных – различие по содержанию этих классов соединений незначительно.

Среди сфагновых мхов видов *S. fuscum* и *S. balticum* преобладают *n*-алканы, при этом в *S. fuscum* концентрация кислот даже ниже содержания тритерпеноидов, в остальных видах мха доминируют кислоты (табл. 3).

В ряду жирных кислот C₆–C₂₂ в составе всех мхов доминируют четные гомологи с преобладанием пальмитиновой кислоты (30–50% отн.). Их метиловые эфиры, независимо от среднегодовой температуры произрастания, представлены соединениями ряда C₁₃–C₃₁ с доминированием метилпальмитата и субмаксимумом, приходящимся на нечетные гомологи C₂₃–C₂₉, в большинстве – на C₂₃ и C₂₅. В ряду *n*-альдегидов C₂₂–C₃₀ доминируют четные гомологи с преобладанием C₂₆ или C₂₈. Токоферолы включают α-, β-, γ- и δ-формы, из них около 90% представлено α-токоферолом. Максимальным содержанием *n*-альдегидов и токоферолов характеризуются мхи *S. fuscum*. В бриевых мхах повышенной концентрацией токоферолов отличаются мхи, произраставшие на территориях с отрицательной среднегодовой температурой. Исключение представляет мох Ал-2, развивавшийся на топяном участке болота. Концентрация фитола, фитона, 4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олида и 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фурана, независимо от вида мха и температуры окружающей среды, находится в большинстве на одном уровне. Последний отсутствует в некоторых образцах бриевых мхов.

Таблица 2. Содержание групп органических соединений в бриевых мхах (мкг/г сухого мха)

Ин-декс мха	ГЦ	С	СТ	ДТ	ТТ	А	Ск	КК	МЭКК	Фн	Фл	Альд	Алк	ПАУ
Н-1	1.03	5.23	0	0.290	11.37	22.25	2.47	36.50	2.16	1.37	2.14	1.26	22.25	0.55
Ал-1	2.17	3.47	0.01	0.004	2.48	9.20	0.90	20.03	1.55	0.72	2.62	0.34	9.20	0.07
Ал-2	0.49	5.45	0	0.002	1.42	9.79	3.17	7.47	1.10	0.52	0.93	0.45	9.79	0.13
Я-1	2.35	4.69	0	0.070	6.65	11.45	4.12	8.51	1.03	0.21	0.67	0.16	11.45	0.24
Н-2	0.97	3.54	0	0.010	0.60	10.70	0.19	16.48	1.04	1.33	5.96	0.70	10.70	0.09
Ал-3	2.46	4.74	0	0.002	0.48	29.51	0.98	26.09	2.82	1.32	5.60	2.55	29.51	0.03
Я-2	2.52	23.88	0.03	0.060	7.01	6.18	8.35	21.14	1.11	0.39	1.93	0.08	6.18	1.42

Примечание. ГЦ – гетероциклические: токоферолы, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран, 4,8,12,16-тетраметил-гептадекан-4-олид, С – стероиды, СТ – сесквитерпеноиды, ДТ – дитерпеноиды, ТТ – тритерпеноиды, А – *n*-алканы, Ск – сквален, КК – карбоновые кислоты, МЭКК – метиловые эфиры КК, Фн – фитон, Фл – фитол, Альд – *n*-альдегиды, Алк – *n*-алкан-2-оны, ПАУ – полициклические ароматические углеводороды.

Таблица 3. Содержание групп органических соединений в сфагновых мхах (мкг/г сухого мха)

Ин-декс мха	ГЦ	С	СТ	ДТ	ТТ	А	Ск	КК	МЭКК	Фн	Фл	Альд	Алк	ПАУ
Ар-1	1.55	7.48	1.73	0.19	4.01	16.46	0.80	18.75	0.68	0.92	2.50	0.95	2.09	0.60
Т-1	0.50	1.01	0.35	0.07	0.16	7.60	0	19.19	0.50	2.01	0.77	0.60	0.45	0.02
Х-1	0.35	0.65	0.02	0.004	4.95	14.59	0.32	29.84	0.70	0.87	4.62	0.06	0.55	0.04
Х-2	0.33	1.06	0	0.002	0.61	11.50	0.08	15.76	0.57	0.52	1.90	0.16	0.41	0.05
Я-3	2.04	11.56	1.24	0.02	3.17	20.51	0.97	18.31	1.66	0.71	11.05	0.36	1.24	0.18
Ар-2	13.83	18.50	3.82	4.66	35.88	35.99	2.94	24.88	0.93	1.15	3.49	4.85	2.57	0.04
Т-2	1.38	7.54	4.42	3.00	17.30	46.79	0.81	15.63	0.90	2.05	1.24	4.91	5.54	0.08
Я-4	21.01	7.72	1.53	1.06	23.87	28.23	5.94	15.55	1.97	0.90	3.53	10.81	3.04	0.08
Я-5	2.39	6.90	0.28	0.007	27.70	28.43	6.96	11.54	1.20	0.73	1.79	1.91	1.71	0.13

В составе *n*-алкан-2-онов, представленных преимущественно нечетными структурами C₂₁-C₃₃, в бриевых мхах преобладают гомологи C₂₅-C₂₉ (рис. 1), в сфагновых – гомолог C₂₇ (рис. 2). Подобное распределение *n*-алкан-2-онов с преобладанием C₂₅ и C₂₇ гомологов было обнаружено в сфагнумах Нидерландов и Норвегии [2], а также Среднего Запада США и штата Нью-Йорк [7]. У всех видов сфагнумов в ряду *n*-алкан-2-онов C₂₃-C₃₁ наиболее распространенным был C₂₇ (кроме *S. girgensohnii*, где в максимальной концентрации присутствовал C₂₅). Полученные нами, а также литературные данные свидетельствуют о достаточной стабильности состава *n*-алкан-2-онов в различных климатических условиях, что позволяет рассматривать эти соединения как потенциальные хемотаксономические маркеры рода *Sphagnum* в пресноводных торфяных системах.

Состав *n*-алканов бриевых мхов включает соединения ряда C₁₁-C₃₃ с преобладанием нечетных гомологов C₂₃-C₂₉, и максимальной концентрацией C₂₇ и C₂₉ (рис. 1А). Ряд *n*-алканов сфагновых мхов простирается до C₃₅. Во мхах вида *S. fuscum* максимум приходится на C₂₅, в *S. subsecundum* доля гомологов C₂₃ и C₂₅ равна, в остальных сфагновых мхах преобладает гомолог C₂₃ (рис. 1Б). Ранее для дифференциации групп болотных растений были предложены: величина средней длины углеродной цепочки *n*-алканов в ряду C₂₁-C₃₃ (ACL), и индекс, отражающий преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода в молекулах в ряду C₂₁-C₃₅ (CPI) [8]:

$$ACL = \sum (C_n \cdot n) / \sum (C_n),$$

где *n* – число атомов углерода в молекулах «нечетных» гомологов *n*-алканов от 21 до 33.

$$CPI = [\sum_{\text{odd}}(C_{21-33}) + \sum_{\text{odd}}(C_{23-35})] / (2\sum_{\text{even}}C_{22-34})$$

Индекс ACL обычно используется для характеристики длины цепи *n*-алканов в восках растений. Исследования современных растений показывают в основном положительные корреляции между ACL и температурой [4, 13–16], но сообщалось также и об отсутствии значительных корреляций [17, 18]. В исследованных нами бриевых мхах значение индекса ACL меняется в пределах 26.1–28.1, в среднем составляет 27.05, в сфагновых – 24.2–25.8, в среднем – 25.2. Значение индекса CPI, как и ACL, в бриевых мхах выше,

чем в сфагновых, и составляет в среднем 5.9 и 4.0, соответственно. Наблюдается незначительное снижение ACL в сфагновых мхах при переходе из зоны положительной в зону отрицательной среднегодовой температуры окружающей среды в среднем от 25.4 до 25.0, в случае *S. fuscum* – от 25.8 до 25.3. Для бриевых мхов такой тенденции не прослеживается, но при снижении температуры окружающей среды в этих мхах происходит снижение величины CPI от 6.5 до 5.6, в сфагновых мхах – величина CPI меняется незначительно.

В бриевых мхах родов *Aulacomnium*, *Calliergon* и *Warnstorfia*, независимо от среднегодовой температуры, при которой они произрастали (от -9.1 до +0.3 °C), сесквитерпеноиды в большинстве отсутствуют, только один из образцов Аулакомниевых мхов Алтая и мох рода *Polytrichum* (-7 °C) содержат невысокое (табл. 2) количество δ -кадинена (структура 1, рис. 2).

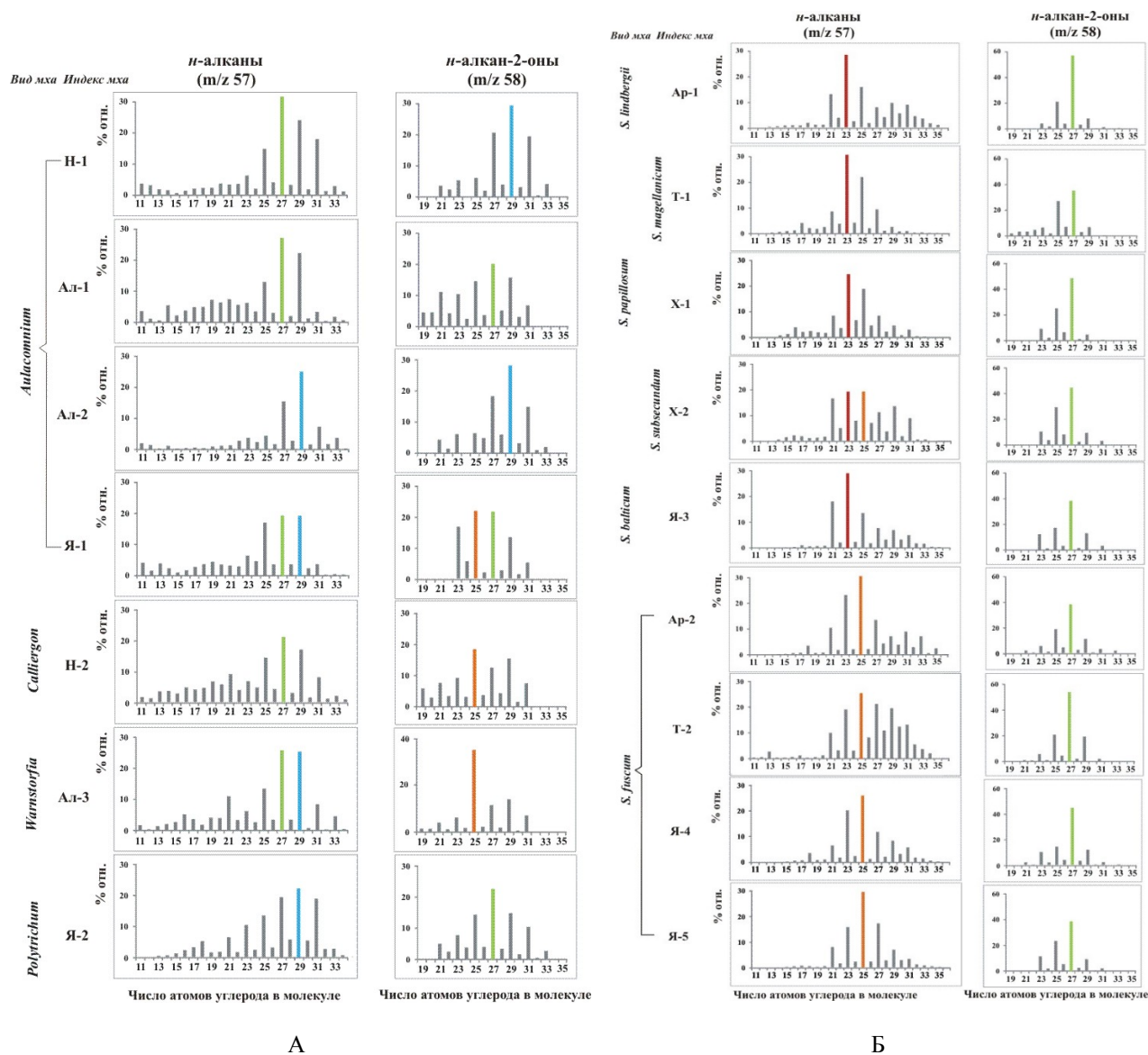


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в бриевых (А) и сфагновых (Б) мхах

В сфагновых мхах содержание и состав сесквитерпеноидов различается в зависимости от вида мха и от температурных условий его местообитания. Наблюдается увеличение содержания и существенного расширения набора сесквитерпеноидов во мхах вида *S. fuscum* от 0.3 до 4 мкг/г при увеличении температуры окружающей среды от -8.2 до +0.5–1.5 °C. При температуре -8.2 °C сесквитерпеноиды представлены единственным соединением (структура 2), в районе со среднегодовой температурой -6.6 °C во мхе присутствуют 2 сесквитерпеноида (структуры 1 и 2). При переходе к району с положительной среднегодовой температурой (+0.5 °C) выявлено резкое расширение набора до 8 структурных разновидностей углеводородов (УВ) и появлению трех спиртовых производных кадиненовых структур. В составе сесквитерпеноидов преобладают

УВ γ -кадинен (3) и калакорен (4). Соотношение спирты : УВ составляет 14 : 86. Дальнейшее повышение температуры окружающей среды до 1.5 °С, наряду с общим расширением набора сесквитерпеноидов (9 представителей УВ и 6 спиртов), сопровождается повышением доли спиртов (36 : 64). В максимальном количестве присутствуют палустрол (5) и δ -кадинен.

Сопоставление сфагновых мхов *S. fuscum* и *S. balticum*, растущих при одинаковой низкой температуре (-8.2 °С), показывает существенно более высокое содержание сесквитерпеноидов в гидрофитном мхе *S. balticum*, наличие, кроме преобладающего соединения (2), трех изомеров селинена (структуры 6-8) и аромандрена (9) и в то же время отсутствие, как и в *S. fuscum*, соединений с кислородными группами. Такие соединения не обнаружены и в сфагновых мхах *S. papillosum* и *S. subsecundum*, отобранных в зоне со среднегодовой температурой -2 °С. Но в отличие от *S. papillosum*, содержащего δ -кадинен, в *S. subsecundum* сесквитерпеноиды отсутствуют. Сопоставление мхов *S. fuscum* и *S. magellanicum*, развивавшихся при температуре +0.5 °С, показывает меньшее общее содержание сесквитерпеноидов в *S. magellanicum* (0.35 мкг/г) и иной индивидуальный состав с преобладанием туйопсена (10) и кубенола (11). Соотношение спиртов к УВ в *S. magellanicum* выше и составляет 24 : 66. Во мхе *S. lindbergii*, отобранном в районе со среднегодовой температурой +0.8 °С, концентрация сесквитерпеноидов (1.7 мкг/г) больше, чем во мхе *S. magellanicum*. Последний содержит только следы спиртовых производных, а среди УВ (идентифицировано 7 представителей) доминирует химачален (12).

Состав дитерпеноидов всех исследованных видов бриевых мхов довольно однообразен. Они представлены набором стереоизомеров окиси маноила (структура 13, рис. 4), метиловым эфиром дегидроабиединовой кислоты (14) и изредка ретеном (15). В высокогорной зоне Алтая, где мхи родов *Aulacomnium* и *Warnstorfia* растут при среднегодовой температуре -0.8 °С, суммарное содержание в них дитерпеноидов очень низкое (0.002–0.004) мкг/г. Во мхах, отобранных на равнине (*Aulacomnium*, *Calliergon* и *Polytrichum*) и произрастающих при температуре от 0.3 до -9.1 °С, содержание дитерпеноидов выше (0.03–0.29 мкг/г). Аналогичный состав дитерпеноидов в концентрации 0.014–0.025 мкг/г зафиксирован также в нескольких видах сфагновых мхов: *S. papillosum*, *S. subsecundum* и *S. balticum*, развивавшихся на участках Западной Сибири со среднегодовой температурой -0.2 и -8.2 °С. В сфагновом мхе *S. magellanicum* (+0.5 °С) в составе дитерпеноидов присутствует еще и склареол (16), а в *S. lindbergii* (+0.8 °С) – 18-норабиета-8,11,13-триен (17).

Максимальным содержанием дитерпеноидов (4.7 мкг/г) отличается *S. fuscum*, растущий в районе с наиболее высокой среднегодовой температурой (+1.5 °С). В составе дитерпеноидов, наряду с кислородсодержащими молекулами, характерными для остальных исследованных мхов, присутствует метиловый эфир тетрадегидроабиединовой кислоты (18) и доминирующая среди дитерпеноидов дегидроабиединовая кислота (19). Около 9% дитерпеноидов представлены УВ, среди которых, наряду с соединением (17), присутствуют 18-норабиетан (20) и абиета-8,11,13-триен (21). Снижение температуры до +0.5 °С выразилось в уменьшении в *S. fuscum* общего содержания дитерпеноидов (до 3.0 мкг/г), исчезновении дегидроабиединовой кислоты, появлении склареола (16) и ретена (15). В районе с отрицательной среднегодовой температурой (-6.6 °С) концентрация дитерпеноидов в *S. fuscum* составляет 1.1 мкг/г, исчезают окись маноила (13), а среди УВ – соединения (17) и (20). Дальнейшее снижение температуры до -8.2 °С выражается в резком снижении концентрации дитерпеноидов (0.007 мкг/г), представленных соединениями (14) и (15).

Ациклический тритерпеноид сквален отсутствует в *S. magellanicum*, в остальных исследованных мхах его концентрация варьирует от 0.1 до 8.3 мкг/г. Максимальные концентрации зафиксированы в бриевых мхах, а также во всех мхах вида *S. fuscum*, произрастающих при низких (от -6.6 до -9.1 °С) температурах. В пределах одного вида с повышением температуры окружающей среды содержание сквалена снижается.

Циклические тритерпеноиды (ТТ), включающие пять сопряженных циклов, присутствуют во мхах в виде двух разновидностей. Это соединения рядов пергидропицена и циклопентапергидрохризена с различным положением заместителей и ненасыщенных связей в молекулах. По положению изопропильной группы в циклопентановом кольце последние подразделяются на производные гопена и лупена.

В бриевых мхах *Aulacomnium*, *Calliergon* и *Warnstorfia*, произрастающих при отрицательных температурах, преобладают производные гопена (64–89% от суммы ТТ), среди которых доминирует диплоптен (соединение 22, рис. 4), представляя от 82 до 100% гопенов.

Во мхе *Aulacomnium* из зоны с положительной среднегодовой температурой гопены на 100% представлены диплоптенем, но основной группой (87% ТТ) являются пергидропицены с преобладанием соединений с кетонным заместителем (23), (24). Эти же соединения преобладают среди пергидропиценов, нахо-

дящихся в подчиненном количестве в большинстве бриевых мхов, растущих при отрицательной температуре. Исключением является мох рода *Polytrichum* (среднегодовая температура окружающей среды -7°C), в котором на долю производных гопена приходится 10% ТТ, а в наибольшей концентрации присутствуют спиртовые производные урсена (25) и лупена (26), а также углеводород Д-фридеолеан-14-ен (27).

В большинстве исследованных сфагновых мхов в составе ТТ доминируют пергидропицены (62–96%). Только во мхе *S. magellanicum* основным является производное лупена (26). В большинстве исследованных сфагновых мхов в составе производных гопена преобладают неогоп-12-ен (28), или неогоп-13(18)-ен (29). Диплоптен (22) доминирует в *S. lindbergii* ($+0.8^{\circ}\text{C}$) и *S. fuscum* ($+0.5^{\circ}\text{C}$). Во мхе *S. magellanicum* ($+0.5^{\circ}\text{C}$) производные гопена отсутствуют. В составе пергидропиценов для мхов одного вида (*S. fuscum*) по мере снижения температуры окружающей среды увеличивается доля УВ с преобладанием Д-фридеолеан-14-ена (27). С увеличением температуры его содержание падает, увеличивается концентрация кетопроизводного (30). Во всех исследованных мхах отсутствуют насыщенные представители циклопентапергидрохризен, широко представленные во многих торфах [10, 19, 20].

Стероиды в исследованных мхах представлены большим разнообразием структурных форм, но основными в большинстве являются стеролы C_{28} и C_{29} с двойной связью в положении 5, или с двумя двойными связями в положениях 5 и 22 (рис. 5). Наряду с ними высока доля многочисленных C_{27} – C_{31} кетозамещенных стенонов и станонов. В бриевых мхах родов *Aulacomnium*, *Calliergon* и *Warnstorfia* из районов с положительной и близкой к нулю температурой окружающей среды среди стероидов доминирует кампестерол (31). При низкой температуре (-9.1°C) во мхе рода *Aulacomnium* повышено содержание ситостерола (32), а во мхе рода *Polytrichum* (-7°C) – стигмастерола (33). В бриевых мхах производные ланостерола отсутствуют, за исключением *Polytrichum*, в котором обнаружены незначительные количества ланостенона (34) и ацетата ланостерола (35). Наличие заметного количества эргостерола (36) зафиксировано только во мхе *Aulacomnium*, растущем в зоне с положительной среднегодовой температурой, и в *Polytrichum* (-7°C). В этих же мхах в невысокой концентрации присутствует холестерол (37). В целом для всех исследованных бриевых мхов 64–85% стероидов представлено соединениями с одной двойной связью в молекуле. В сфагновых мхах доля этих соединений ниже (16–61%), а в *S. fuscum* и *S. papillosum* преобладают стероиды с двумя двойными связями (46–76%).

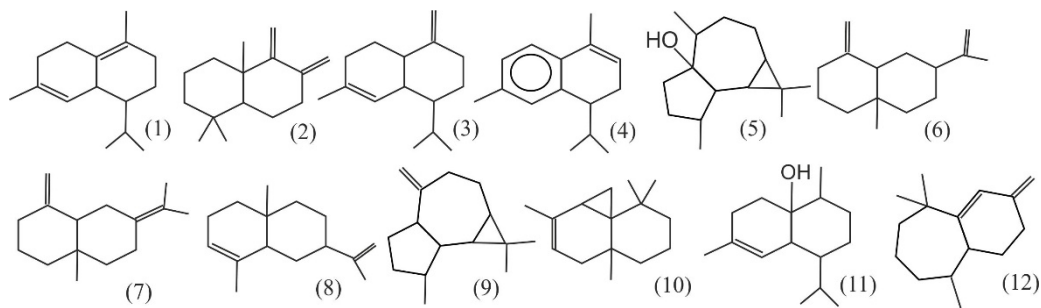


Рис. 2. Структура основных представителей сесквитерпеноидов сфагновых мхов: 1 – δ -кадинен, 2 – 1,1,4а-триметил-5,6-диметиленедекагидронафталин, 3 – γ -кадинен, 4 – калакорен, 5 – палустрол, 6 – β -селинен, 7 – γ -селинен, 8 – α -селинен, 9 – аромадендрен, 10 – туйопсен, 11 – кубенол, 12 – химачала-3(12),4-диен

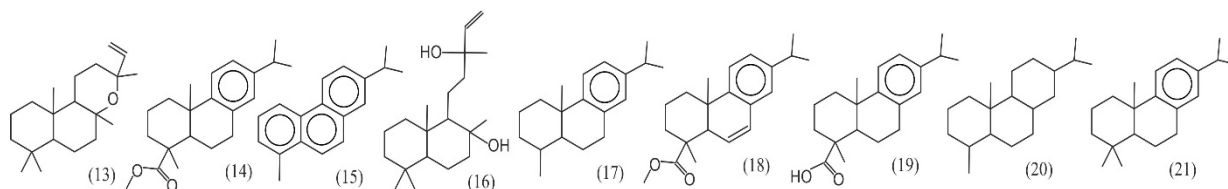


Рис. 3. Структура основных представителей дитерпеноидов бриевых и сфагновых мхов: 13 – окись манойла, 14 – метиловый эфир дегидроабиединовой кислоты, 15 – ретен, 16 – склареол, 17 – 18-норабиета-8,11,13-триен, 18 – метиловый эфир тетрадегидроабиединовой кислоты, 19 – дегидроабиединовая кислота, 20 – 18-норабиетан, 21 – абиета-8,11,13-триен

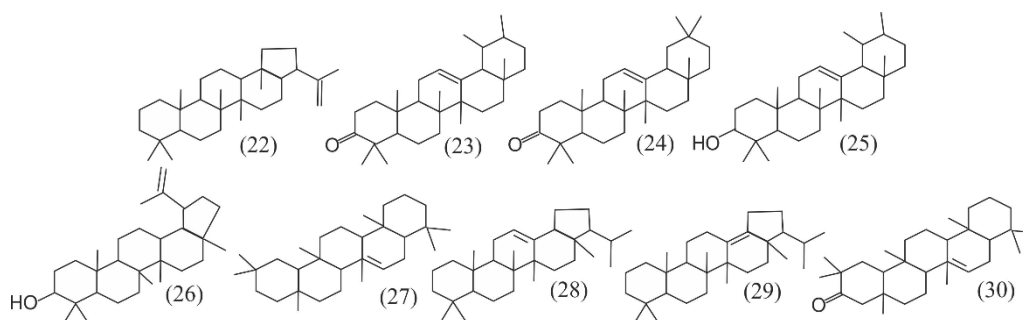


Рис. 4. Структуры основных представителей ТТ бриевых и сфагновых мхов: 22 – диплоптен, 23 – урс-12-ен-3-он, 24 – олеан-12-ен-3-он, 25 – урс-12-ен-3-ол, 26 – луп-20(29)-ен-3-ол, 27 – Д-фридеолеан-14-ен, 28 – неогоп-12-ен, 29 – неогоп-13(18)-ен, 30 – Д-фридеолеан-14-ен-3-он

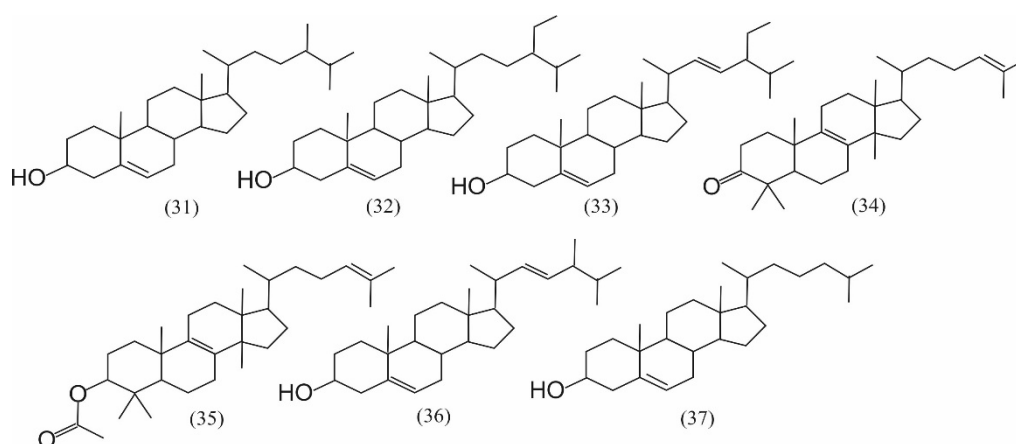


Рис. 5. Структуры основных представителей стероидов бриевых и сфагновых мхов: 31 – кампестерол, 32 – ситостерол, 33 – стигмастерол, 34 – ланоста-8,24-диен-3-он, 35 – ацетат ланостерола, 36 – эргостерол, 37 – холестерол

В пределах одного вида (*S. fuscum*) изменение температурных условий с положительных на отрицательные сопровождается снижением доли соединений с двумя ненасыщенными связями. Величина отношения содержания стигмастерола к ситостеролу меняется от 1.6–9.9 в зонах с положительной до 0.6–0.8 в зонах с отрицательной среднегодовой температурой. Насыщенные структуры присутствуют во всех исследованных мхах в близкой низкой относительной концентрации (5–10%). В составе стеролов сфагновых мхов *S. lindbergii*, *S. magellanicum* и *S. fuscum*, произрастающих при положительной среднегодовой температуре (0.5–1.5 °C), а также во мхе *S. balticum* (–8.2 °C) преобладает стигмастерол (33). Мхи *S. fuscum* (–6.6 и –8.2 °C), *S. papillosum* (–0.2 °C) и *S. subsecundum* (–0.2 °C) обогащены ситостеролом (32). Видимо, отрицательные температуры при развитии сфагновых мхов тормозят биосинтез стигмастерола. Его высокое содержание в гидрофитном мхе *S. balticum*, растущем в зоне низкой среднегодовой температуры, может быть связано с постоянной избыточной влажностью местообитания. Производные ланостерола в сфагновых мхах присутствуют только в *S. fuscum*, растущих при среднегодовых температурах от –6.6 до 1.5 °C, а в *S. fuscum* из зоны с температурой –8.2 °C, а также *S. lindbergii*, *S. magellanicum*, *S. papillosum* и *S. subsecundum* они отсутствуют.

Суммарное содержание ПАУ, представленных нафталинами, фенантренами, пиреном, флуорантеном и в ряде образцов – бифенилами, в бриевых мхах выше, чем в сфагновых (в среднем 0.36 и 0.13 мкг/г соответственно). В бриевых мхах, произрастающих в Новосибирской области в условиях с близкой температурой окружающей среды (0.3 °C), род *Aulacomnium* характеризуется существенно более высокой концентрацией ПАУ, чем род *Calliergon* (табл. 1). Во мхах Алтая (–0.8 °C) содержание ПАУ в *Aulacomnium* выше, чем в *Warnstorfia*, а на Севере Западной Сибири во мхе *Polytrichum* (–7 °C) зафиксирована максимальная концентрация ПАУ, почти на порядок большая, чем в *Aulacomnium* (–9.1 °C). Для всей совокупности исследованных

мхов отмечена взаимосвязь содержания би- и триароматических соединений ($R^2 = 0.73$), еще выше коэффициент корреляции между этими величинами для группы бриевых мхов ($R^2 = 0.97$). Содержание тетрациклических аренов в большинстве также возрастает с увеличением общего содержания ПАУ. Это может быть следствием одинакового природного источника, но различной восприимчивости отдельных видов мха к поглощению, или сорбции ПАУ. Резким увеличением содержания пирена и флуорантена характеризуется мох *Aulacomnium* горелого яра Убинского района Новосибирской области (Н-1). Это согласуется с утверждением [21], что пирен и флуорантен относятся к пирогенным ПАУ и, следовательно, обогащение ими мха произошло за счет продуктов горения торфа.

Выводы

1. Исследован качественный и количественный состав липидов 16 образцов сфагновых и бриевых мхов, произрастающих в разных природно-климатических условиях.
2. Показано, что увеличение температуры среды обитания бриевых и сфагновых мхов приводит к снижению содержания в них сквалена и ПАУ (за исключением образца *S. lindbergii*), увеличению – сескви- и дитерпеноидов, а также повышению доли кислородсодержащих структур и соединений ряда пергидропицена в составе пентациклических тритерпеноидов.
3. Бриевые мхи отличаются доминированием в составе стероидов кампестерола, в составе циклических тритерпеноидов – диплоптена, среди *n*-алканов – C_{27} , C_{29} , среди *n*-алкан-2-онов – C_{25} , C_{27} , C_{29} , отсутствием или следовыми количествами сескви- и дитерпеноидов, повышенным содержанием ПАУ, ростом с увеличением температуры окружающей среды количества карбоновых кислот, их метиловых эфиров, фитона и фитола, снижением содержания токоферолов и относительного содержания *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле.
4. В составе стероидов сфагновых мхов преобладают стигмастерол и ситостерол с возрастанием доли последнего в зонах отрицательной среднегодовой температуры. Среди циклопентапергидрохризен в максимальном количестве присутствуют гоп-13(18)-ен и гоп-12-ен, среди *n*-алканов – гомологи C_{23} , C_{25} , в ряду *n*-алкан-2-онов – C_{27} . Смена отрицательной среднегодовой температуры окружающей среды на положительную сопровождается увеличением содержания в сфагновых мхах сескви- и дитерпеноидов.
5. Показано, что состав *n*-алканов и *n*-алкан-2-онов в сфагновых мхах при разных температурах среды остается практически неизменным, что позволяет рассматривать эти соединения как потенциальные хемотаксономические маркеры сфагновых мхов в торфяных залежах.

Список литературы

1. Klavina L., Springe G., Nikolajeva V., Martsinkevich I., Nakurte I., Dzabijeva D., Steinberga I. Chemical Composition Analysis, Antimicrobial Activity and Cytotoxicity Screening of Moss Extracts (Moss Phytochemistry) // *Molecules*. 2015. Vol. 20. Pp. 17221–17243. DOI: 10.3390/molecules200917221.
2. Bingham E.M., McClymont E.L., Valiranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs // *Organic Geochemistry*. 2010. Vol. 41(2). Pp. 214–220. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.06.010.
3. Bush R.T., McInerney F.A. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 117. Pp. 161–179.
4. Sachse D., Radke J., Gleixner G. ΔD values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climate gradient – implications for the sedimentary // *Organic Geochemistry*. 2006. Vol. 37. N4. Pp. 469–483. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00037-1.
5. Baas M., Pancost R., van Geel B., Sinningh Damste J.S. A comparative study of lipids in Sphagnum species // *Organic Geochemistry*. 2000. Vol. 31. N6. Pp. 535–541. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00037-1.
6. Ronkainen T., McClymont E.L., Valiranta M., Tuittila E.-S. The *n*-alkane and sterol composition of living fen plants as a potential tool for palaeoecological studies // *Organic Geochemistry*. 2013. Vol. 59. Pp. 1–9.
7. Nichols J.E., Huang Y. C_{23} – C_{31} *n*-alkane-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands // *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38. N11. Pp. 1972–1976. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.07.002.
8. Серебрянникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Преис Ю.И., Духко М.А. Chemical composition of lipids from peat-forming leafy mosses of eutrophic swamps of Western Siberia and Altai // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2017. Vol. 43. N7. Pp. 70–75. DOI: 10.1134/S1068162017070159.

9. Серебренникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Преис Ю.И., Дучко М.А. Химический состав липидов типичных растений-торфообразователей олиготрофных болот лесной зоны Западной Сибири // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 257–262. DOI: 10.14258/jcprm.1401257
10. Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Koronatova N.G., Strel'nikova E.B. Concentrations and Composition of Sphagnum Peat Lipids Depending on Temperature in the Climatic Zones of Western Siberia // Solid Fuel Chemistry. 2018. Vol. 52. N1. Pp. 36–43. DOI: 10.7868/S0023117718010085.
11. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V., Duchko M.A. Composition of the Lipids of the Sphagnum and Cotton Grass Peats in the Forest Steppe and Southern and Middle Taigas of West Siberia // Solid Fuel Chemistry. 2017. Vol. 51. N4. Pp. 195–204. DOI 10.3103/S0361521917040097.
12. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Duchko M.A., Preis Y.I. Influence of north climatic conditions on the peat lipids composition // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 138(1). 012016. DOI: 10.1088/1755-1315/138/1/012016.
13. Tipple B.J., Pagani M. Environmental control on eastern broadleaf forest species' leaf wax distributions and D/H ratios // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 111. Pp. 64–77. DOI: 10.1016/j.gca.2012.10.042.
14. Badewien T., Vogts A., Rullkötter J. n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C₃ and C₄ plants from Angola // Organic Geochemistry. 2015. Vol. 89–90. Pp. 71–79. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.09.002.
15. Bush R.T., McInerney F.A. Influence of temperature and C₄ abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA // Organic Geochemistry. 2015. Vol. 79. Pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2014.12.003.
16. Feakins S.J., Peters T., Wu M.S., Shenkin A., Salinas N., Girardin C.A.J., Bentley L.P., Blonder B., Enquist B.J., Martin R.E., Asner G.P., Malhi Y. Production of leaf wax n-alkanes across a tropical forest elevation transect // Organic Geochemistry. 2016. Vol. 100. Pp. 89–100. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.07.004.
17. Hoffmann B., Kahmen A., Cernusak L.A., Arndt S.K., Sachse D. Abundance and distribution of leaf wax n-alkanes in leaves of Acacia and Eucalyptus trees along a strong humidity gradient in northern Australia // Organic Geochemistry. 2013. Vol. 62. Pp. 62–67. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.003.
18. Carr A.S., Boom A., Grimes H.L., Chase B.M., Meadows M.E. Leaf wax n-alkane distributions in arid zone South African flora: environmental controls, chemotaxonomy and palaeoecological implications // Organic Geochemistry. 2014. Vol. 67. Pp. 72–84. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.12.004.
19. Serebrennikova O.V., Preis Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. Hydrocarbon composition of the organic matter of peats in the south of Western Siberia // Solid Fuel Chemistry. 2010. Vol. 44. N5. Pp. 324–334. DOI: 10.3103/S0361521910050083.
20. Gordon N., Inglis, B. Naafs D.A., Zheng Y., McClymont E.L., Evershed R.P., Pancost R.D. Distributions of geohopanoids in peat: implications for the use of hopanoid-based proxies in natural archives // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. Vol. 224. Pp. 249–261. DOI: 10.1016/j.gca.2017.12.029.
21. Ильницкий А.П., Королев А.А., Худолей В.В. Канцерогенные вещества в водной среде. М.: Наука, 1993. 220 с.

Поступила в редакцию 6 ноября 2018 г.

После переработки 11 апреля 2019 г.

Принята к публикации 12 апреля 2019 г.

Для цитирования: Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. Особенности состава липидов сфагновых и бриевых мхов из различных природно-климатических зон // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 225–234. DOI: 10.14258/jcprm.2019034558.

*Serebrennikova O.V.**, *Strel'nikova E.B.*, *Russkikh I.V.* FEATURES OF LIPID COMPOSITION OF SPHAGNUM AND TRUE MOSSES FROM VARIOUS NATURAL CLIMATIC ZONES

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademicheskyy, 4, Tomsk, 634055 (Russia), e-mail: ovs49@yahoo.com

A composition of 16 lipid samples of sphagnum and true mosses (Bryales) growing at an average annual temperature ranging from -9.1 °C to 1.5 °C is investigated by gas chromatography-mass spectrometry. The individual composition and content of n-alkanes, fatty n-acids and their esters, n-alkane-2-ones, aldehydes, farnesylfurans, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), tocopherols, squalene, steroids, sesqui-, di- and triterpenoids of these mosses are determined. True mosses differ from sphagnum mosses in their lower content of n-alkanes, n-alkan-2-ones, n-aldehydes, tocopherols and cyclic terpenoids, and a

* Corresponding author.

higher content of PAHs. Campesterol prevails among steroids of true mosses, while stigmaterol and sitosterol dominate in sphagnum mosses. Sitosterol prevails in sphagnum mosses growing in areas with a negative average annual temperature. An increase in the temperature of the habitat results in a decrease in the relative content of n-alkanes with odd number of carbon atoms in the molecule in true mosses, and a slight decrease in their average chain length in sphagnum mosses. It is shown that terpenoids are the most dependent on natural habitat conditions of mosses. This is indicated by the content of squalene, sesqui- and diterpenoids, the ratio of hydrocarbons to oxygen-containing structures of cyclic triterpenoids, and that of compounds from series of perhydropicene and cyclopentapeperhydrochryzene. The increased humidity of habitat of a moss eliminates the effect of temperature. The stability of composition of n-alkanes and n-alkan-2-ones of sphagnum mosses developing under various conditions makes it possible to consider these compounds as potential chemotaxonomic markers of sphagnum mosses in peat deposits.

Keywords: sphagnum and true mosses (Bryales), steroids, terpenoids, hydrocarbons, oxygen-containing organic compounds, natural and climatic conditions.

References

1. Klavina L., Springe G., Nikolajeva V., Martsinkevich I., Nakurte I., Dzabijeva D., Steinberga I. *Molecules*, 2015, vol. 20, pp. 17221–17243. DOI: 10.3390/molecules200917221.
2. Bingham E.M., McClymont E.L., Valiranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. *Organic Geochemistry*, 2010, vol. 41(2), pp. 214–220. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.06.010.
3. Bush R.T., McInerney F.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 117, pp. 161–179.
4. Sachse D., Radke J., Gleixner G. *Organic Geochemistry*, 2006, vol. 37, no. 4, pp. 469–483. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00037-1.
5. Baas M., Pancost R., van Geel B., Sinningh Damste J.S. *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, no. 6, pp. 535–541. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00037-1.
6. Ronkainen T., McClymont E.L., Valiranta M., Tuittila E.-S. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 59, pp. 1–9.
7. Nichols J. E., Huang Y. *Organic Geochemistry*, 2007, vol. 38, no. 11, pp. 1972–1976. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.07.002.
8. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V., Preis Ju.I., Duchko M.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 70–75. DOI: 10.1134/S1068162017070159.
9. Serebrennikova O.V., Gulaya Ye.V., Strel'nikova Ye.B., Kadychagov P.B., Preys Yu.I., Duchko M.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 1, pp. 257–262. DOI: 10.14258/jcprm.1401257 (in Russ.).
10. Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Koronatova N.G., Strel'nikova E.B. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 1, pp. 36–43. DOI: 10.7868/S0023117718010085.
11. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V., Duchko M.A. *Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 195–204. DOI: 10.3103/S0361521917040097.
12. Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Duchko M.A., Preis Y.I. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 138(1), 012016. DOI: 10.1088/1755-1315/138/1/012016.
13. Tipple B.J., Pagani M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 64–77. DOI: 10.1016/j.gca.2012.10.042.
14. Badewien T., Vogts A., Rullkötter J. *Organic Geochemistry*, 2015, vol. 89–90, pp. 71–79. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.09.002.
15. Bush R.T., McInerney F.A. *Organic Geochemistry*, 2015, vol. 79, pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2014.12.003.
16. Feakins S.J., Peters T., Wu M.S., Shenkin A., Salinas N., Girardin C.A.J., Bentley L.P., Blonder B., Enquist B.J., Martin R.E., Asner G.P., Malhi Y. *Organic Geochemistry*, 2016, vol. 100, pp. 89–100. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.07.004.
17. Hoffmann B., Kahmen A., Cernusak L.A., Arndt S.K., Sachse D. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 62, pp. 62–67. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.003.
18. Carr A.S., Boom A., Grimes H.L., Chase B.M., Meadows M.E. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 67, pp. 72–84. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.12.004.
19. Serebrennikova O.V., Preis Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol. 44, no. 5, pp. 324–334. DOI: 10.3103/S0361521910050083.
20. Gordon N., Inglis, B., Naafs D.A., Zheng Y., McClymont E.L., Evershed R.P., Pancost R.D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, vol. 224, pp. 249–261. DOI: 10.1016/j.gca.2017.12.029.
21. Il'nit'skiy A.P., Korolev A.A., Khudoley V.V. *Kantserogennyye veshchestva v vodnoy srede*. [Carcinogenic substances in the aquatic environment]. Moscow, 1993, 220 p. (in Russ.).

Received November 6, 2018

Revised April 11, 2019

Accepted April 12, 2019

For citing: Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 225–234. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034558.