

Торф и продукты его переработки

УДК 543.51-543.544

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛИПИДОВ ТИПИЧНЫХ РАСТЕНИЙ-ТОРФООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОЛИГОТРОФНЫХ БОЛОТ ЛЕСНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© *О.В. Серебренникова*^{1,2}, *Е.В. Гулая*¹, *Е.Б. Стрельникова*¹, *П.Б. Кадычагов*¹, *Ю.И. Прейс*³,
М.А. Дучко^{1*}

¹Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634021 (Россия)

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 (Россия)

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, пр. Академический, 10/3, Томск, 634055 (Россия), e-mail: maria.duchko@gmail.com

Исследован молекулярный состав и распределение углеводов и кислородсодержащих соединений в основных болотных растениях-торфообразователях – шейхцерии, осоке, пушице и сфагнуме. Показано, что все растения характеризуются наличием n-алканов, аренов, сесквитерпенов, жирных кислот, эфиров, альдегидов, спиртов и кетонов. Наиболее представительной группой углеводов (УВ) во всех болотных растениях являются алканы нормального строения. Арены представлены би-, три- и тетрациклическими структурами. Кетоны включают ациклические соединения нормального и изопреноидного строения, а также алициклические структуры с двумя (сесквитерпеноиды), четырьмя (стероиды) и пятью (тритерпеноиды) циклами. Спирты представлены изопреноидными алифатическими и моноароматическими структурами; альдегиды, жирные кислоты и их эфиры – соединениями ациклического строения.

Ключевые слова: болотные растения, хромато-масс-спектрометрия, алканы, арены, жирные кислоты, эфиры, кетоны, альдегиды, стероиды, терпеноиды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00870.

Введение

Торф представляет собой природное растительное сырье для высокотехнологических процессов термической и биотехнологии. Он содержит природные биологически активные вещества, поэтому широко используется в фармакологии, косметологии, энергетике, биохимии и сельском хозяйстве.

Одним из основных источников торфообразования являются болотные растения. Состав и свойства

торфа определяются химическими особенностями исходного растительного материала, причем растения разных видов существенно отличаются по химическому составу [1].

В процессе начальной стадии торфообразования происходят глубокие качественные изменения состава растительной биомассы, что можно проследить по изменению группового состава исходных и преобразованных растений [2]. Однако детальные данные о составе органических соединений болотных растений юга Западной Сибири в литературе отсутствуют. Поэтому исследование химического состава растений-торфообразователей является важной и актуальной задачей.

Серебренникова Ольга Викторовна – заведующая лабораторией природных превращений нефти, доктор химических наук, профессор, e-mail: ovs@ipc.tsc.ru

Гулая Елена Владимировна – младший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: egulaya@yandex.ru

Стрельникова Евгения Борисовна – младший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: seb9@yandex.ru

Кадычагов Петр Борисович – научный сотрудник, кандидат химических наук

Прейс Юлия Ивановна – старший научный сотрудник, кандидат биологических наук, тел.: (3822) 49-23-52, e-mail: preisyui@imces.ru

Дучко Мария Александровна – магистрант химического факультета, e-mail: maria.duchko@gmail.com

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны основные представители растений-торфообразователей рьяма болота Тёмное (Томская область): шейхцерия болотная (*Scheuchzeria palustris*), осока шаровидная (*Carex globularis*), пушица влагалищная (*Eriophorum vaginatum*) и сфагнум магелланикум (*Sphagnum magellanicum*). Образцы растений были отобраны в августе 2012 г.

Образцы были высушены и измельчены, перед анализом отдельные части растений (стебли, корни и листья) были объединены. Органические компоненты выделяли экстракцией раствором 7% метанола в хлороформе при 60 °С. Молекулярный состав органических соединений исследовали методом ГХ-МС с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Концентрации индивидуальных соединений определяли по площадям соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта.

Обсуждение результатов

В болотных растениях были идентифицированы следующие классы соединений: алканы, арены, сесквитерпены и кислородсодержащие соединения – карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, фосфаты, бициклические соединения, а также стероиды и тритерпеноиды. Кетоны представлены ациклическими и полициклическими алифатическими структурами, спирты – алициклическими и ароматическими. Их концентрации приведены в таблице 1.

Наиболее представительной группой углеводородов (УВ) во всех болотных растениях являются алканы, представленные преимущественно гомологами нормального строения. На рисунке 1 представлены молекулярно-массовые распределения *n*-алканов во всех исследованных растениях.

Растения характеризуются различным содержанием индивидуальных *n*-алканов: в шейхцерии преобладает гомолог C₂₇, в пушице – C₃₁, в сфагнуме – C₂₃, а *n*-алканы осоки представлены близкими концентрациями гомологов C₂₁-C₃₁.

Для всех исследованных образцов наблюдается заметное преобладание *n*-алканов с нечетным количеством атомов углерода в цепочке над «четными» алканами. Такая картина характерна для живой материи и образованного из нее органического вещества осадков [3]. Постепенное сглаживание этих первичных генетических признаков до примерно одинаковой концентрации «четных» и «нечетных» *n*-алканов в органическом веществе торфа происходит по мере нарастания глубины и степени преобразования растительного материала [4]. Степень преобладания молекул с нечетным числом атомов углерода можно оценить с помощью коэффициента нечетности (CPI). Значение индекса CPI для шейхцерии составляет 9,3; для пушицы – 8,5; для сфагнума – 7,1; а для осоки – 5,3.

Среди изопреноидных алканов идентифицированы гомологи C₁₉, C₂₀ и C₁₆ с существенным преобладанием последнего. Его содержание в шейхцерии и осоке составляет 0,0005 и 0,0007 мкг/г соответственно, резко возрастает в пушице (0,28 мкг/г), а максимальная концентрация зафиксирована в сфагнуме (0,48 мкг/г).

Все исследованные растения характеризуются невысокой близкой концентрацией ароматических УВ, представленных би-, три- и тетрациклическими структурами. Среди бициклических аренов были идентифицированы нафталин, его метилзамещенные гомологи и кадален, среди трициклических – фенантрен, его метилзамещенные гомологи и ретен, а среди тетрациклических – флуорантен и пирен. На рисунке 2 показано распределение ароматических соединений в различных растениях.

Таблица 1. Содержание отдельных групп органических соединений в болотных растениях

Концентрации, мкг/г сухой биомассы	Шейхцерия	Осока	Пушица	Сфагнум
Алканы	38,09	3,04	11,69	6,27
Арены	0,25	0,25	0,21	0,22
Сесквитерпены	0,09	1,21	0,12	0,34
Кислоты	22,00	11,87	8,04	19,19
Эфиры	1,21	0,74	0,33	0,71
Альдегиды	0,65	0,20	1,41	0,60
Кетоны	5,69	5,18	3,18	4,12
Спирты	1,19	0,39	0,24	1,35
Фосфаты	0,09	0,05	0,01	0,04
Стероиды	2,98	0,87	0,78	0,91
Тритерпеноиды	0,04	0,17	0,04	0,01

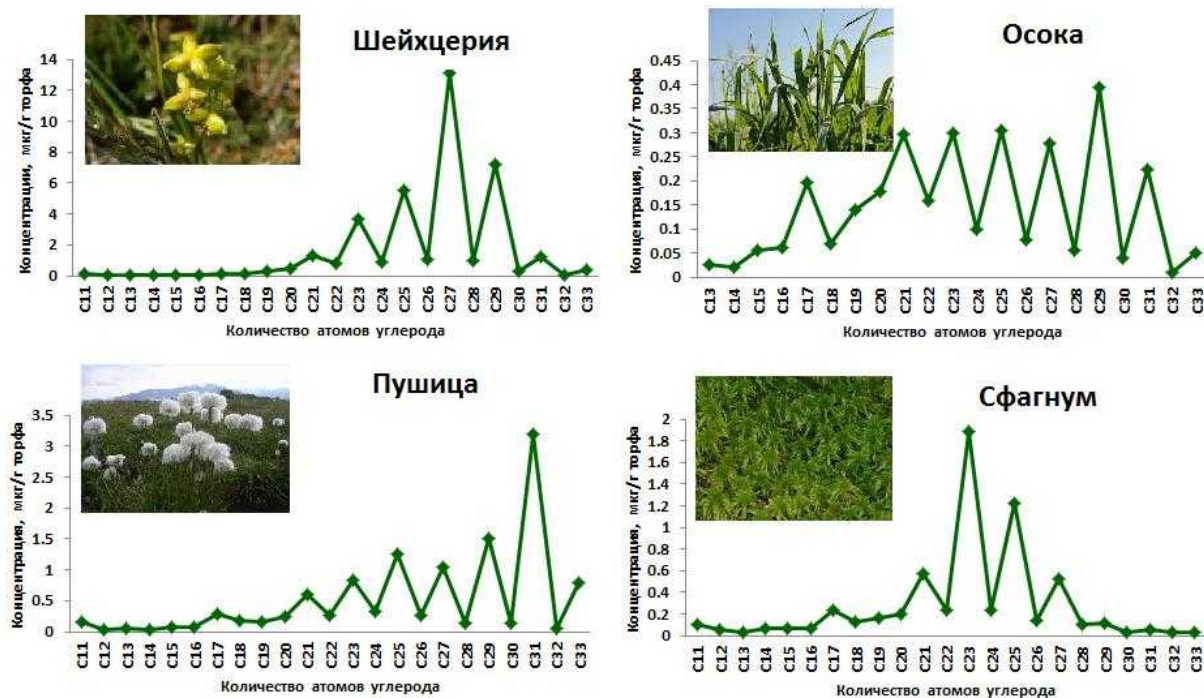
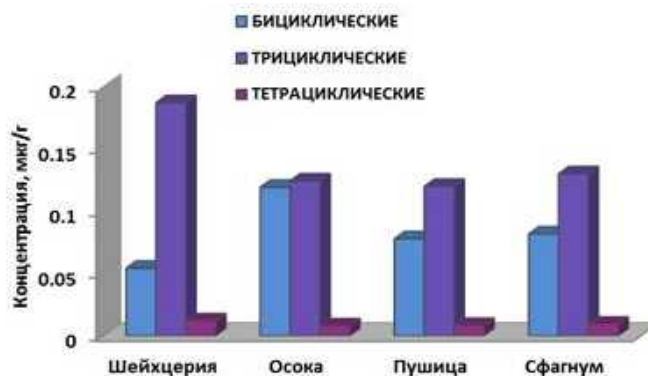
Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения *n*-алканов в болотных растениях

Рис. 2. Распределение бициклических, трициклических и тетрациклических аренов в болотных растениях



Самым высоким суммарным содержанием аренов характеризуются шейхцерия и осока. Содержание трициклических аренов во всех образцах превышает концентрацию биаренов. Для нафталинов и фенантронов характерно значительное преобладание метилзамещенных производных над незамещенными. Тетрациклические флуорантен и пирен присутствуют во всех образцах в малых количествах.

В болотных растениях было обнаружено 19 бициклических терпенов (сесквитерпенов): α - и β -кубебен, иланжен, α -копаен, изоледен, юнипен, γ -, δ - и τ -кадинен, аромадендрен, гермакрен, эпизонарен, α -аморфен, β -селинен, α -мууролен, а также некоторые производные октагидро- и гексагидронафталина.

Максимальным суммарным содержанием сесквитерпенов характеризуется осока. В шейхцерии, осоке и пушице среди сесквитерпенов доминирует β -кадинен, а в сфагнуме – 2-изопропенил-4 α ,8-диметил-октагидронафталин. При этом среди кадинов в сфагнуме преобладает δ -кадинен.

Среди кислородсодержащих соединений (КОС) в болотных растениях были идентифицированы жирные кислоты нормального строения, их метиловые эфиры, нормальные альдегиды, кетоны, спирты изопреноидного строения, фосфаты, бициклические соединения, а также стероиды и тритерпеноиды, причем во всех растениях преобладают карбоновые кислоты и кетоны. Распределение жирных кислот, их метиловых эфиров, альдегидов и кетонов нормального строения представлено на рисунке 3.

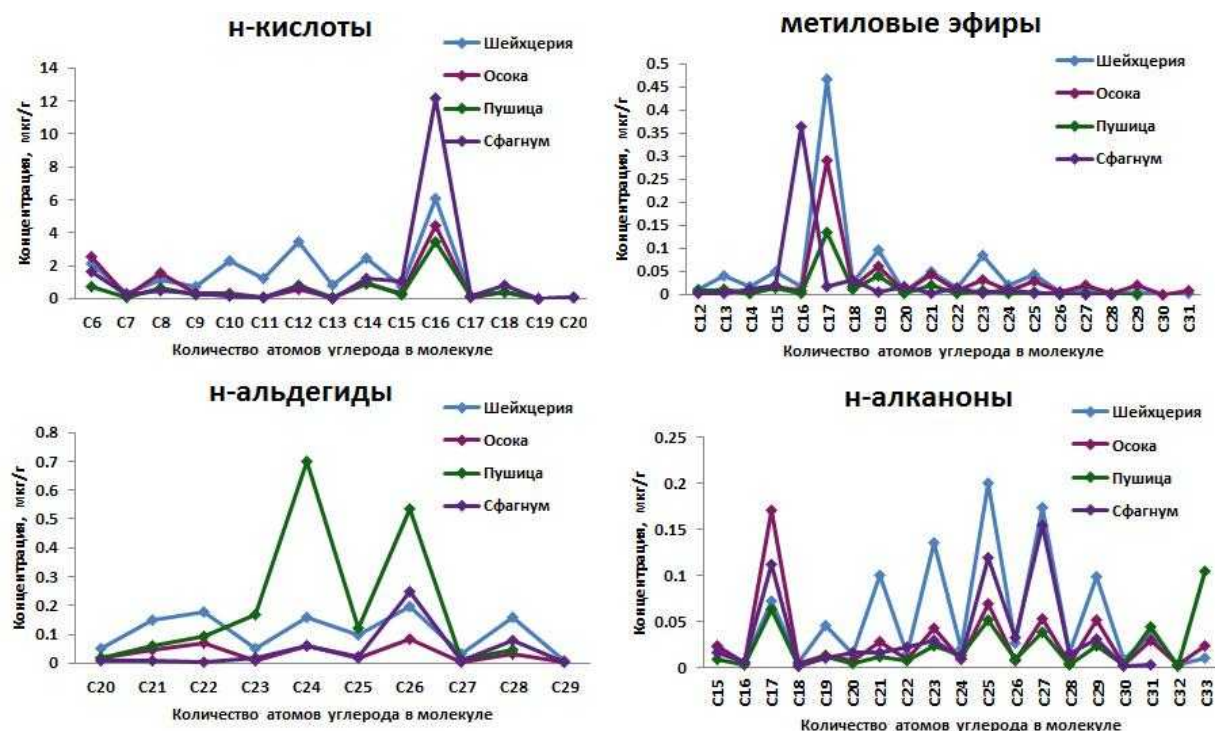


Рис. 3. Содержание отдельных гомологов алифатических (ациклических) КОС в болотных растениях

Самыми высокими концентрациями карбоновых кислот характеризуются шейхцерия и сфагнум. Среди кислот доминируют гомологи с четным числом атомом углерода состава C_6 – C_{20} , что согласуется с данными [3]. Максимум в распределении кислот во всех исследованных болотных растениях приходится на пальмитиновую кислоту (C_{16}). Метилловые эфиры карбоновых кислот представлены соединениями ряда C_{12} – C_{31} с преобладанием нечетных гомологов.

В болотных растениях были обнаружены альдегиды нормального строения состава C_{20} – C_{29} с преобладанием четных компонентов над нечетными. Максимум распределения альдегидов приходится на гомологи C_{24} и C_{26} , причем в пушице и сфагнуме они составляют около 70% всех альдегидов.

Длинноцепочечные кетоны обычно содержатся в воске листьев высших растений [5]. Кетоны, обнаруженные в болотных растениях, включают ациклические соединения нормального и изопреноидного строения, а также алициклические структуры с двумя, четырьмя и пятью циклами. В образцах были обнаружены кетоны ряда *n*-алкан-2-она состава C_{15} – C_{33} со значительным преобладанием гомологов с нечетным числом атомов углерода. Распределение *n*-алканонов бимодально, для них характерно наличие двух максимумов – C_{25} (C_{27} для сфагнума, C_{33} для пушицы) и C_{17} .

Концентрации изопреноидных кетонов – 6,10,14-триметилпента-декан-2-она и 6,10-диметилундекан-2-она в несколько раз превышают содержание *n*-алканонов. В образцах растений наблюдается сходство в распределении *n*-алканов и длинноцепочечных *n*-алканонов, однако максимум в распределении кетонов для сфагнума и пушицы сдвинут по сравнению с *n*-алканами в сторону увеличения молекулярной массы.

Среди спиртов, наряду с алифатическими, идентифицированы соединения с ароматическими циклами. Максимальные концентрации спиртов зафиксированы в сфагнуме и в шейхцерии.

В исследованных растениях также были обнаружены бициклические КОС – спирты ряда кадинола, а также кубенол и ледол. В пушице, кроме того, был обнаружен один из представителей химачаленов. Во всех растениях доминирует кубенол, а в осоке, наряду с ним – кадинолы. Ароматические КОС представлены ар-химачаленолом, α , β и γ -токоферолами с преобладанием α -формы и фосфатами. Структуры некоторых бициклических КОС представлены на рисунке 4.

Тetra- и пентациклические КОС включают спирты и кетоны стероидного и тритерпеноидного строения. Их концентрации представлены в таблице 2.

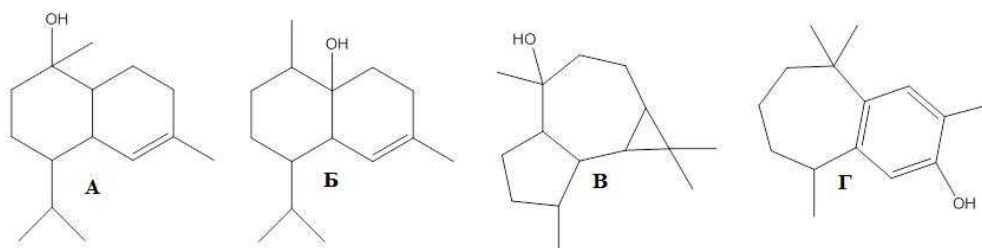


Рис. 4. Структуры бициклических спиртов: А – кадинол, Б – кубенол, В – ледол, Г – ар-химачален-2-ол

Таблица 2. Содержание тетра- и пентациклических изопреноидов в высушенных растениях

Соединения		Шейхцерия	Осока	Пушица	Сфагнум
		Содержание, мкг/г сухой биомассы			
Стероиды (сумма)		2,98	0,87	0,78	0,91
I	Эргост-4,6-диен-3-ол	0,33	0,03	0,05	0,09
II	Эргост-5,12-диен-3-ол	0	0	0	0,19
III	Эргост-5-ен-3-ол	0,65	0,03	0,07	0,17
IV	Эргост-4-ен-3-он	0,18	0,05	0,02	0
V	Эргост-4,6-диен-3-он	0,04	0	0	0
VI	Эргост-4-ен-3,-дион	0,02	0	0	0
VII	Эргост-3,6-дион	0,03	0	0	0
VIII	Стигмаст-5,22-диен-3ол	0,84	0	0	0,40
IX	Стигмаст-5-ен-3ол	0	0,02	0	0,01
X	Стигмаст-4,22-диен-3он	0,25	0	0	0
XI	Стигмаст-3,5-диен-7он	0,05	0,11	0,10	0,03
XII	Стигмаст-4-ен-3он	0,30	0,44	0,26	0,02
XIII	Стигмаст-4,6-диен-3он	0,10	0,03	0,06	0
XIV	Стигмаст-22-ен-4-метил-3он	0,06	0	0	0
XV	Стигмаст-4-ен-3,6-дион	0,04	0,03	0,07	0
XVI	Стигмаст-3,6-дион	0,06	0,05	0,08	0
XVII	Стигмастан-3-он	0	0,04	0,02	0
XVIII	Циклопропа[5,6]стигмаст-22-ен-3-он	0,04	0	0	0
XIX	24-метиленициклоартран-3он	0	0,04	0,06	0
Тритерпеноиды (сумма)		0,04	0,17	0,04	0,01
XX	Д-Фриедоолеан-14-ен-3-он	0,04	0,03	0,02	0
XXI	Олеан-12-ен-3-он	0	0,004	0	0
XII	Урс-12-ен-3-он	0,003	0,075	0,02	0,01
XIII	Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол	0	0,06	0	0

Во всех растениях преобладают стероиды, представленные преимущественно эрго- (C_{28}) и стигма- (C_{29}) стенолами и стенонами (I–XVI). Кроме них были идентифицированы стигмастанон (XVII) – насыщенный аналог стенонов и два соединения состава C_{30} и C_{31} , содержащих дополнительное циклопропановое кольцо (XVIII–XIX). Содержание стероидов снижается в ряду шейхцерия – сфагнум – осока – пушица. В осоке и пушице доминируют стероиды состава C_{29} , в шейхцерии их концентрация лишь незначительно превышает содержание C_{28} , а сфагнум содержит практически одинаковое количество стероидов состава C_{28} и C_{29} .

Тритерпеноиды в болотных растениях присутствуют в очень низких концентрациях с максимальным количеством – в осоке. Они представлены ограниченным числом пентациклических соединений ряда олеана с различным положением двойной связи и метильных заместителей в молекулах. В осоке и сфагнуме преобладает урс-12-ен-3-он, причем в сфагнуме он является единственным представителем тритерпеноидов. В пушице в равной с ним концентрации присутствует D-фриедоолеан-14-ен-3-он, а в шейхцерии концентрация фриедоолеанена существенно превышает содержание урсенона.

Выводы

Исследованные болотные растения содержат большой набор соединений нормального, изопреноидного и циклического строения: алканы, арены, сесквитерпены и различные кислородсодержащие соединения, в том числе стероиды, сескви- и тритерпеноиды.

Шейхцерия, осока, пушица и сфагнум различаются как по содержанию различных классов веществ, так и по распределению индивидуальных соединений внутри каждого класса.

Полученные данные о составе липидов болотных растений могут быть использованы в дальнейшем для изучения путей биохимической трансформации органических соединений после захоронения растительного материала, определения возможных источников торфообразования.

Список литературы

1. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
2. Савельева А. В., Юдина Н. В. Изменение химического состава болотных растений в процессе торфообразования // Химия растительного сырья. 2003. №3. С. 17–20.
3. Del Rio J. C., Gonzalez-Vila F. J., Martin F. Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits // *Org. Geochemistry*. G. B., 1992. Vol. 18, N1. Pp. 67–78.
4. Раковский В.Е., Лукошко Е.С. Изменение химического состава растений торфообразователей в течение вегетационного периода // Комплексное использование торфа. М.; Л., 1965. С. 24–31.
5. Volkman J. K., Maxwell J. R. Acyclic isoprenoids as biological markers // *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam. 1986. Pp. 1–42.

Поступило в редакцию 11 марта 2013 г.

После переработки 19 сентября 2013 г.

Serebrennikova O.V.^{1,2}, Gulaya E.V.¹, Strelnikova E.B.¹, Kadychagov P.B.¹, Preis Y.I.³, Duchko M.A.^{4*} THE CHEMICAL COMPOSITION OF TYPICAL PEAT-FORMING PLANTS LIPIDS OF WEST SIBERIA FOREST ZONE OLIGOTROPIC BOGS

¹Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634021 (Russia)

²National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050 (Russia)

³Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Akademicheskii ave., Tomsk, 634055 (Russia), e-mail: maria.duchko@gmail.com

The paper describes the molecular composition and distribution of hydrocarbons and oxygen-containing compounds in the main bog peat-forming plants – scheuchzeria, sedge, cotton grass and sphagnum moss. It is shown that all plants contain n-alkanes, arenes, sesquiterpenes, fatty acids, esters, aldehydes, alcohols and ketones. The most representative group of hydrocarbons (HC) in all bog plants are n-alkanes. Arenes are presented by bi-, tri- and tetracyclic structures. Ketones include acyclic compounds with normal and isoprenoid structure and alicyclic compounds with two, four and five cycles. Alcohols are presented by aliphatic and monoaromatic structures, aldehydes, fatty acids and esters – by compounds with acyclic structure. Tetra- and pentacyclic oxygen-containing substances includes steroid and triterpenoid alcohols and ketones.

Keywords: bog plants, gas chromatography-mass spectrometry, alkanes, arenes, sesquiterpenes, oxygen-containing compounds, steroids, triterpenoids.

References

1. Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamaiunov N.I., Terent'ev A.A. *Fizika i khimiia torfa*. [Physics and chemistry of peat]. Moscow, 1989, 304 p. (in Russ.).
2. Savel'eva A.V., Iudina N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 3, pp. 17–20. (in Russ.).
3. Del Rio J. C., Gonzalez-Vila F. J., Martin F. *Org. Geochemistry*. G.B., 1992, vol. 18, no. 1, pp. 67–78.
4. Rakovskii V.E., Lukoshko E.S. *Kompleksnoe ispol'zovanie torfa*. [Integrated use of peat]. Moscow, Leningrad, 1965, pp. 24–31. (in Russ.).
5. Volkman J.K., Maxwell J.R. *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 1–42.

Received March 11, 2013

Revised September 19, 2013

* Corresponding author.