

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнгарц В.Д. Фторуглероды. Химия // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 5. – С. 27–32.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Толубинский В.И. Теплообмен при кипении. – Киев: Наукова думка, 1980. – 316 с.
4. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. Т. 1. – М: Изд-во ИЛ, 1953. – 512 с.
5. Berenblyum A.S. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. P. I. Acid soluble oil composition and its poisoning effect // Applied Catalysis A: General. – 2002. – № 232. – P. 51–58.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. – М.: Наука, 2001. – 333 с.

Поступила 11.01.2013 г.

УДК 553.97+547.91

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛИПИДОВ ВЕРХОВЫХ И НИЗИННЫХ ТОРФОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

О.В. Серебренникова^{1,2}, Е.Б. Стрельникова², Ю.И. Прейс³

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Изучен состав липидов верховых и низинного торфов, сформированных в трех болотах юга Томской области. Выявлены особенности молекулярного состава и распределения углеводов, включая n-алканы, алкены, моно-, би-, три- и тетрациклические ароматические структуры, би-, три- и пентациклические терпаны и терпены, а также кислородорганические соединения, такие как жирные кислоты, их эфиры, n- и изоалканоны, токоферолы, стероиды, терпеноиды, дибензо- и бензонафтофураны. По совокупности полученных данных наиболее вероятными причинами различий в наборе и количестве отдельных органических соединений в исследованных торфах являются состав торфообразующей растительности, а также водный и водно-минеральный режимы питания болот.

Ключевые слова:

Торф, липиды, углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, стероиды, терпеноиды.

Key words:

Peat, lipids, hydrocarbons, oxygen-containing organic compounds, steroids, terpenoids.

Суммарный объем запасов торфа в мире оценивается специалистами в 500 млрд тонн, до 40 % которых сосредоточены в России. Торф относится к возобновляемым ресурсам. Ежегодно в мире образуется почти 3 млрд м³ торфа, что примерно в 120 раз больше, чем используется. При проведении сравнительного анализа битуминозности сибирских и европейских торфов было установлено [1], что средний выход битумов по верховым торфам месторождений Томской области составляет 6,2 %, переходным – 6,6 %, низинным – 4,9 % (для европейской части страны соответственно – 7,0; 6,6; 4,2 %). Вследствие этого торф может рассматриваться наряду с решением проблем местной энергетики, повышения плодородия почв и экологических задач в качестве альтернативного источника углеводородного сырья. Тем не менее, данные о составе битуминозных компонентов торфов немногочисленны. Так, имеются сведения о составе липидов торфов юга Испании [2], полициклических ароматических углеводов торфов Польши [3]. Определен состав тетрапиррольных пигментов [4] и углеводов [5] торфов некоторых болот Западной Сибири, но отсутствуют сведения о составе присутствующих

в них кислородсодержащих соединений, не выявлены особенности состава битуминозных компонентов торфов различного генезиса.

Целью работы является выявление сходства и различий в характеристиках состава углеводов (УВ) и кислородсодержащих органических соединений (КОС) торфов юга Томской области, связанных с условиями их формирования.

Для достижения поставленной цели нами исследован состав липидов верховых и низинных торфов болот юга Томской области (рис. 1). Верховые торфа отобраны из трех пробуренных скважин на двух участках болота Темное и болоте Цыганово, низинный торф – на болоте Кирек.

Первый участок болота Темное, на котором находится пункт отбора (п. о. 1), представляет собой облесенное моховое болото – средний рям (олиготрофный сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз со *Sphagnum fuscum*). Верхняя часть торфяной залежи, характеризующаяся переменным режимом увлажнения, имеет глубину 2,6 м, степень разложения торфа (R) варьирует от 3 до 35 %, зольность (A) – 1,2...4,8 %, pH – 3,0...3,9, плотность (P) – 24...136 г/дм³.

Второй участок болота Темное (п. о. 2) представлен сплавиной озера Мурашка и образован олиготрофным шейхцерицево-осоково-сфагновым фитоценозом с низкими кочками из *Sphagnum fuscum*. Торфяная залежь озерного генезиса сформирована в режиме постоянно высокого увлажнения, имеет глубину 6,3 м и до 3,0 м сложена слаборазложившимся (R_{cp} 5 %) низкозольным (A_{cp} 2,0 %) кислым (рН 3,5...4,0) фускум-торфом. Подробное описание этого участка приведено в [5].



Рис. 1. Схема расположения болот, с которых отобраны образцы торфа

На болоте Цыганово, на берегу озера Цыганово, находится третий участок (п. о. 3), который также является олиготрофной шейхцерицево-осоково-сфагновой сплавиной. Глубина торфяной залежи озерного генезиса составляет 4,05 м, R_{cp} – 21,4 %, A_{cp} – 10,8 %, P_{cp} – 35 г/дм³. До 1,5 м она сложена фускум- и кустарничково-сфагновым торфами: слаборазложившимися (R_{cp} 6 %), низкозольными (A_{cp} 2,6 %), кислыми и с низкой плотностью (P_{cp} 32 г/дм³).

Таблица 1. Характеристика исследованных торфов

Индекс образца	Глубина отбора, см	Вид торфа	R, %	A, %	Содержание в сухом торфе, мкг/г		
					Бит	УВ	КОС
Болото Темное, рям							
1-135	135	фускум	7	1,5	60 535	24,8	3,83
1-215	215	фускум	10	1,9	74 828	28,2	3,05
Болото Темное, сплавина							
2-100	100	фускум	4	1,8	19 866	163,5	30,00
2-285	285	фускум	5	2,4	25 583	32,6	18,00
2-300	300	фускум	5	2,5	18 364	26,7	23,00
Болото Цыганово, сплавина							
3-100	100	фускум	3	2,0	11 007	117,9	14,70
Болото Кирек, низинное							
4-20	20	древесный	26	16,3	73 103	46,2	19,10

Четвертый участок (п. о. 4) находится на низинном болоте Кирек, сформировавшемся на берегу озера Кирек и питающемся карбонатными водами этого озера. Торфяная залежь суходольного генезиса глубиной 2,2 м сложена в основном древесными торфами с прослойками древесно-травяных, древесно-гипновых и гипновых торфов. Степень разложения торфов составляет 21...40 % (R_{cp} 32 %). Торфа характеризуются повышенной зольностью (8,4...35,6 %, A_{cp} 15,7 %) и плотностью (50...159 г/дм³,

P_{cp} 95 г/дм³). Состав органического вещества (ОВ) проанализирован нами для древесного торфа степени разложения и зольности, близкими к средним значениям (табл. 1).

Битуминозные компоненты (Бит) выделяли из торфов экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава УВ и КОС осуществляли с использованием хромато-масс-спектрометра высокого разрешения ThermoScientific DFS.

Содержание битуминозных компонентов максимально в низинном древесном торфе и фускум торфах рьяма (табл. 1). Повышенные концентрации УВ и КОС содержат торфа сплавин.

Среди УВ исследованных торфов доминируют н-алканы (н-А) состава C_{14} – C_{33} с преобладанием в фускум-торфах сплавин гомологов C_{21} – C_{23} , в фускум-торфах рьяма – C_{23} – C_{25} , в низинном древесном торфе – C_{27} . Такое различие в преобладании среди н-алканов отдельных гомологов может быть обусловлено составом основных растений-торфообразователей: в низинном торфе это остатки высших растений, а в верховых – остатки сфагновых мхов, характеризующихся высокой долей гомолога C_{23} [6]. Наряду с н-алканами в торфах идентифицированы сквален (Ск), изомеры кадинена с различным положением двойных связей в молекулах (Кад), насыщенный трициклический терпан и его ароматизированные производные (ТЦТ), пентациклические терпаны и терпены (ПЦТ). Содержание в торфах этих групп УВ приведено в табл. 2. Ароматические УВ (АУВ) представлены алкилбензолами до C_{19} , нафталинами, включающими нафталин, метил-, диметил-, триметилнафталины и кадален, бифенилом и его метил- и диметилзамещенными гомологами, фенантренами, включающими фенантрен, метил-, диметил-, триметилфенантрены и ретен, тетрациклическими аренами – пиреном и флуорантеном. В торфах сплавин, кроме того, присутствуют тетрациклические бензантрацен и хризен, а в древесном торфе – пентациклический перилен (рис. 2).

Таблица 2. Групповой состав УВ торфов

Индекс образца	Содержание в сухом торфе, мкг/г					
	н-А	Ск	Кад	ТЦТ	ПЦТ	АУВ
Верховые торфа						
1-135	22,2	0,35	0,82	0	1,35	0,08
1-215	21,9	0,14	2,31	0	3,62	0,19
2-100	152,7	0,24	0,43	0,10	1,35	3,22
2-285	30,7	0,08	0,35	0,06	0,87	0,99
2-300	23,9	0,01	0,18	0,07	0,95	1,81
3-100	110,0	0,20	следы	0,08	1,03	6,72
Низинный торф						
4-20	34,5	0,10	1,24	8,29	0,44	1,71

Структуры УВ, присутствующих в исследованных торфах, приведены на рис. 3.

Во всех торфах присутствует сквален, концентрация которого снижается при увеличении глубины залегания торфа (табл. 2). Изомеры кадинена

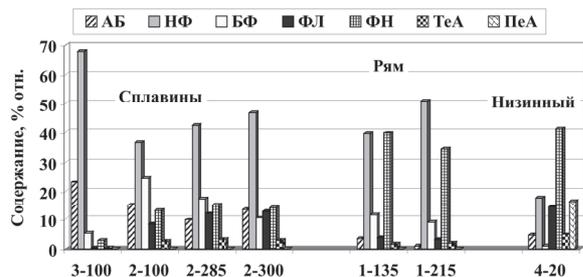


Рис. 2. Состав ароматических углеводородов торфов: АБ – алкилбензолы, НФ – нафталины, БФ – бифенилы, ФЛ – флуорены, ФН – фенантрены, ТеА – тетраарены, ПеА – пентаарены

с различным положением двойных связей в молекулах (сесквитерпены), встречающиеся во многих эфирных маслах, зафиксированы во всех торфах. Ими обогащены верховые торфа рья и низинный торф. Трициклические терпеноиды в верховых торфах сплавины представлены 18-норабиетаном и его моноароматическим аналогом с преобладанием 18-норабиетана. Вниз по разрезу сплавины болота Темное отношение насыщенного ТЦТ к моноароматическому снижается с 12,6 до 2,4, видимо, за счет частичной ароматизации 18-норабиетана.

Трициклические терпеноиды присутствуют в высокой концентрации в низинном торфе, но не обнаружены в торфах рья. Среди них также доминирует 18-норабиетан, однако зафиксировано наличие, наряду с моноароматическим, его биароматического аналога. Происхождение трициклических терпеноидов может быть связано с преобразованием абиетиновой кислоты, широко распространенной в смоле высших растений. Это объясняет очень высокое содержание этих соединений в низинном древесном торфе.

Пентациклические УВ терпеноидного строения включают соединения гопанового и олеанового типов. В торфах рья отсутствуют гопаны, а ПЦТ представлены C_{30} -гопенами и фридеолеан-14-еном – резко преобладающим производным три-терпеноидов цветковых растений. В торфах сплавины болота Темное среди ПЦТ также высоко содержание фридеолеан-14-ена, но в равной с ним концентрации присутствует $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гомогопан (22R). Это соединение резко доминирует в торфе сплавины болота Цыганово. Поскольку наиболее вероятным предшественником $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гомогопана является тетрагидробактериогопан, это свидетельствует о благоприятном влия-

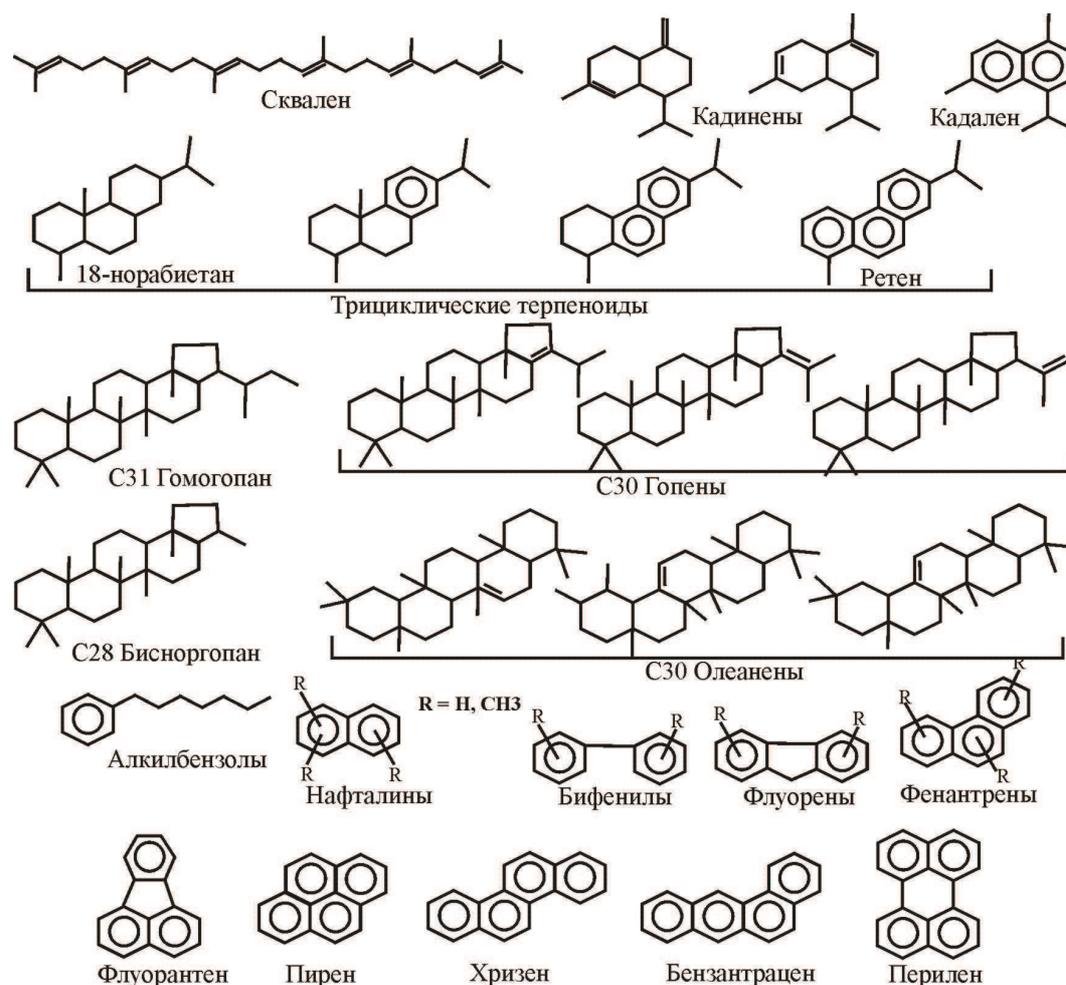


Рис. 3. Структуры углеводородов исследованных торфов

нии на развитие микроорганизмов вод озера Мурашка. Наряду с ним в торфе этой сплавины идентифицированы C_{27} – C_{30} -гопаны (за исключением C_{28} -гомолога) и C_{32} – C_{34} -гомогопаны $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ серии, а также олеан-12-ен, урс-12-ен и C_{30} -гопены с различным положением двойной связи в молекулах. Наличие C_{30} -гопенов отмечено также в торфах сплавины болота Темное. В низинном торфе основным представителем ПЦТ является отсутствующий в верховых торфах $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -бисноргопан (C_{28}). Наряду с ним, зафиксировано присутствие C_{27} - и C_{30} -гопенов, $18\beta(H)$ – C_{27} и $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ – C_{30} -гопанов. $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -бисноргопан (C_{28}) и трисноргопан (C_{27}) являются показателями закисной обстановки при накоплении исходной биомассы [7], поэтому их наличие определяют восстановительные условия торфообразования. Представители структурной группы олеаненов не обнаружены.

Повышенным содержанием АУВ отличаются низкочольные торфа сплавины (табл. 2). Во всех верховых торфах среди аренов преобладают нафталины, а в низинном – фенантрены (рис. 2). Максимальное содержание кадалена отличает торфа ряма, а ретена – низинный торф. Это согласуется с данными о содержании в торфах сесквитерпенов и трициклических терпеноидов, свидетельствует об образовании их ароматических производных в торфах в результате ароматизации исходных био-

логических молекул растений-торфообразователей и позволяет заключить, что содержание кадалена и ретена является отражением состава исходной биомассы. Алкилбензолы в торфе сплавины Цыганово представлены двумя рядами гомологов, присутствующими в близкой концентрации. Это н-АБ состава C_{11} – C_{33} с максимальным содержанием C_{14} и преобладанием по всему ряду соединений с четным числом атомов углерода в молекулах и четырьмя группами изомеров и-АБ состава C_{16} – C_{19} . В торфах сплавины болота Темное присутствуют только следы н-АБ, а основное количество представлено и-АБ. В торфах ряма АБ представлены изомерами ксилола. Флуорантен и пирен во всех торфах присутствуют в практически равных концентрациях. Наличие хризена и бензантрацена отличает торф сплавины болота Цыганово, а перилена – низинный торф.

Среди КОС идентифицированы тритерпеноиды (ТТ): кетоны C_{30} с олеановым и лупановым скелетом и лупенол; стероиды (Ст): C_{27} – C_{29} станоны с резким преобладанием C_{29} стигмастанона, ситостерол, стигмастенон и стигмастанол (рис. 4); серии н-алканонов (н-АОН) и алканонов изопреноидного строения (и-АОН), н-альдегидов (АЛ), токоферолов (ТФ), жирных кислот (ЖК), их метиловых (МЭ), этиловых (ЭЭ) и изопропиловых (ИПЭ) эфиров, а также тетраметилгексадеценон (ТМГД), дибензо- и бензонафтофураны (Ф).

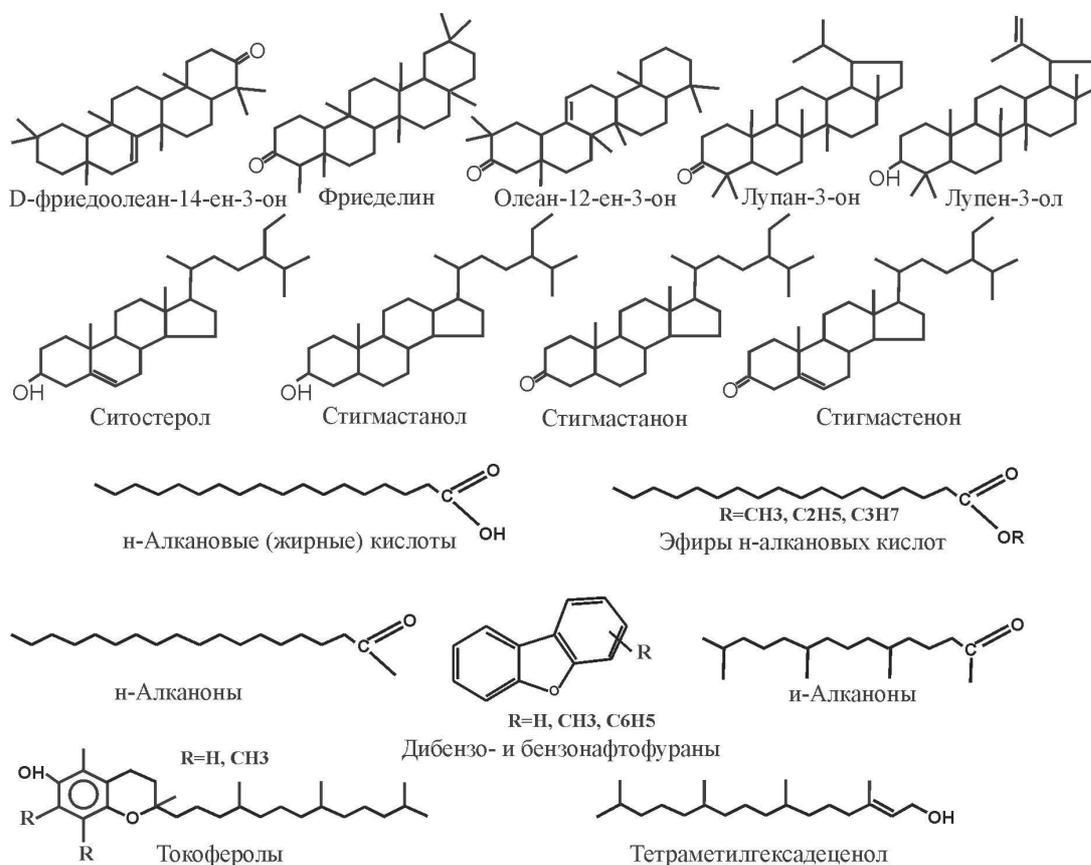


Рис. 4. Структуры кислородсодержащих органических соединений, идентифицированных в исследованных торфах

Среди КОС торфов ряма *n*-алканы, жирные кислоты, а также стероидные и терпеноидные структуры присутствуют в примерно равных количествах, в сумме составляющих около 80 % всех идентифицированных КОС (табл. 3). Среди эфиров жирных кислот преобладают метиловые – они составляют 81...91 % от суммы эфиров, содержащихся в этих торфах. Токоферолы представлены α -, β - и γ -формами с преобладанием α -токоферола и минимальной концентрацией γ -формы. Отсутствуют бензонафтофураны, а дибензофураны имеются в следовых количествах. Только в этих верховых торфах обнаружен 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол. Стероиды преобладают над тритерпеноидами, среди них доминирует β -стигмастенон. Тритерпеноиды представлены исключительно олеаненонами, среди которых преобладает D-фриеодолеан-14-ен-3-он.

В торфах сляпины болота Темное среди КОС доминируют жирные кислоты, они составляют 81...83 % от суммы КОС, второе место по содержанию занимают алканы с высокой долей в смеси изопреноидных структур (рис. 5).

В смеси эфиров преобладают метиловые, но в отличие от торфов ряма, где присутствует широкий набор (C_{17} – C_{29}) метиловых эфиров, в торфах сляпины болота Темное обнаружены эфиры только пальмитиновой и стеариновой кислот (рис. 6). Кроме того, в торфах сляпины изопропиловые эфиры миристиновой (C_{14}) и пальмитиновой (C_{16}) кислот присутствуют в близкой концентрации с метиловыми.

Таблица 3. Содержание отдельных групп КОС, мкг/г сухого торфа

КОС:	Торфа ряма		Торфа сляпины				Низинный торф
	1-135	1-215	2-100	2-285	2-300	3-100	
ЖК	1,380	0,700	22,15	14,57	18,23	Не опр.	9,08
МЭ	0,180	0,070	0,61	0,15	0,30	0,59	1,45
ЭЭ	0,010	0,010	0,17	0,03	0,09	1,74	0,07
ИПЭ	0,007	0,007	0,49	0,13	0,22	0,11	0,18
Ф	следы	следы	0,33	0,12	0,17	0,15	следы
н-АОН	0,930	0,840	1,61	1,58	1,83	0,42	3,68
и-АОН	0,110	0,070	1,64	0,73	1,11	0,35	0,47
ТФ	0,300	0,230	0,21	0,22	0,10	0,02	1,39
АЛ	0	0	0	0	0	0	0,83
ТМГД	0,100	0,050	0	0	0	0	0,21
ТТ	0,060	0,090	0,95	0,15	0,28	1,43	0,52
Ст	0,370	0,490	0,83	0,14	0,39	Не опр.	1,18

Максимальная концентрация бензонафтофурана зафиксирована в торфах верхней части исследованного разреза, но преобладающими во всех торфах сляпины болота Темное являются метилзамещенные дибензофураны. Стероиды, включающие стигмастанол, стигмастаноны и стигмастенон с преобладанием β -стигмастенона, и тритерпеноидные структуры, представленные олеаненонами, олеаненом и лупенолом с преобладанием в образцах 2-285 и 2-300 D-фриеодолеан-14-ен-3-она, а в 2-100 – лупенола, присутствуют в торфах в близких концентрациях.

В торфе сляпины болота Цыганово, в отличие от остальных, среди КОС преобладают этиловые

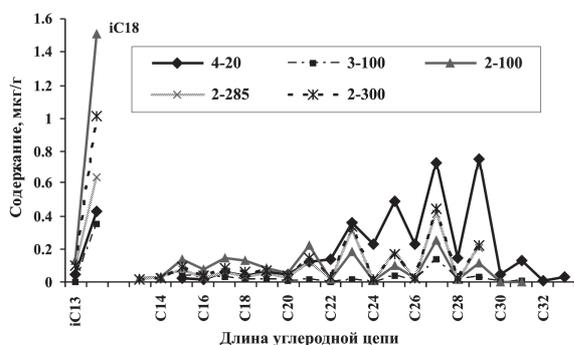


Рис. 5. Распределение *n*- и изоалкананов в торфах

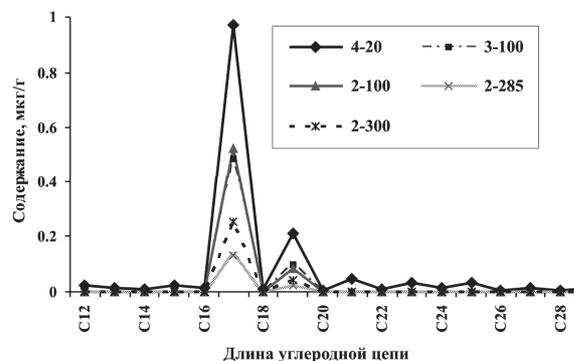
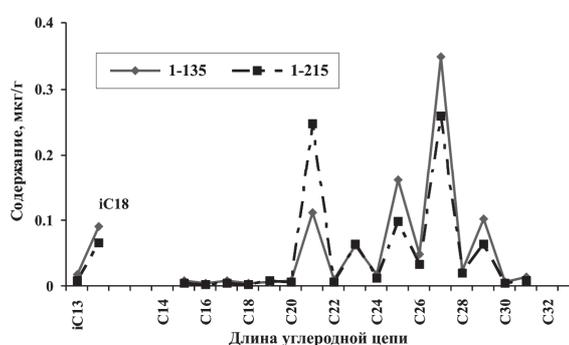
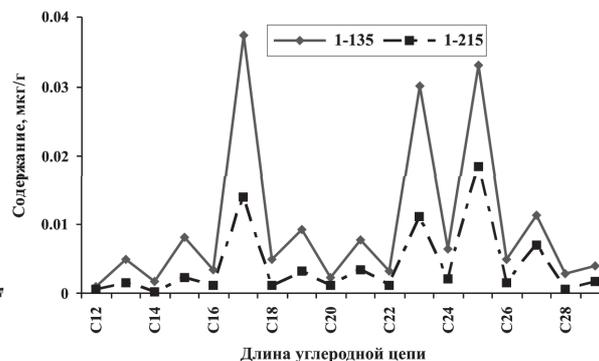


Рис. 6. Распределение метиловых эфиров жирных кислот в торфах



эфирные жирных кислот состава C_{13} – C_{22} и тритерпеноиды, представленные C_{30} -олеаненонами и C_{30} -лупаненом с подавляющим преобладанием D-фриедеолеан-14-ен-3-она. Стероидные структуры, γ -токоферол и бензоафтофуран в этом торфе отсутствуют. Метилэфирные эфиры, как и в торфах сплавины болота Темное, представлены эфирами только пальмитиновой и стеариновой кислот, а среди токоферолов доминирует α -форма. Дибензофуран и его метилзамещенные гомологи присутствуют в близких концентрациях.

В низинном торфе болота Кирек, как и в верхних торфах сплавин, среди КОС преобладают жирные кислоты – они составляют 52 % суммы идентифицированных КОС. Однако их абсолютное содержание ниже, чем в образцах сплавины, в отличие от n-алканов, метиловых эфиров, токоферолов и 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ола, которые находятся в максимальных количествах именно в низинном торфе. Среди эфиров преобладают метиловые, n-алкановые значительно больше, чем изоалкановые, а фураны присутствуют в следовых количествах. Стероиды представлены преимущественно ситостеролом, C_{27} – C_{29} -станонами с резким преобладанием среди них стигмастана и малым количеством стигмастана. В составе терпеноидов в максимальной концентрации присутствует D-фриедеолеан-14-ен-3-он, луп-20(29)-ен-3-он и D-фриедеолеан-14-ен-3-ол содержатся в несколько меньшей концентрации. Низинный торф отличается от исследованных верхних наличием ряда n-альдегидов диапазона C_{20} ... C_{28} . Эти соединения не могут существовать в окислительной среде, поскольку в этих условиях они разрушаются. Следовательно, их наличие в низинном торфе свидетельствует о закисных условиях его накопления.

Выводы

1. Установлено, что все исследованные торфа юга Томской области характеризуются наличием n-алканов, моно-, би-, три- и тетрациклических

АУВ, би- и пентациклических терпанов и терпенов, сквалена, жирных кислот, их метиловых, этиловых и изопропиловых эфиров, n- и изоалканов, токоферолов, ситостерола, станонов, стигмастана и стигмастенона, олеаненов, лупанона и лупенола.

2. Показано, что низинный (древесный) торф отличается от верхних (фускум-) торфов присутствием n-альдегидов, перилена, бисноргопана, высокой концентрацией трициклических насыщенных и в разной степени ароматизированных терпанов, не обнаруженных в торфах ряма и только в следовых количествах и в неполном объеме представленных в торфах сплавин. Кроме того, высокой концентрацией токоферолов, метиловых эфиров жирных кислот и стероидов, существенно превышающей их содержание в верхних торфах, преобладанием среди n-алканов C_{27} -гомолога, отсутствием среди пентациклических олеаненов. Большинство этих особенностей может быть обусловлено различием в составе ОВ растений-торфообразователей низинного и верхних торфов, а наличие бисноргопана и n-альдегидов говорит о длительном нахождении низинного торфа в закисных условиях, обусловленных, вероятнее всего, постоянным поздним оттаиванием сезонной мерзлоты и затоплением тальми водами.
3. В группе верхних торфа ряма отличаются от сплавинных низкой концентрацией жирных кислот, изоалканов, дибензофуранов и бензоафтофуранов, отсутствием насыщенных трициклических терпанов. В торфах сплавин среди пентациклических терпанов доминирует $17\alpha(H),21\beta(H)$ -гомопан (22R), отсутствующий в торфах ряма. Это может быть обусловлено различным режимом увлажнения и, как следствие, интенсивным развитием микрофлоры под влиянием вод озер при отложении торфов сплавин.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропова Н.А., Прейс Ю.И., Бернатонис В.К. и др. Ресурсы битуминозных торфов Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 6. – С. 127–143.
2. 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. Geochem. – 1992. – V. 18. – № 1. – P. 67–78.
3. Malawska M., Ekonomiuk A., Wilkomirski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in peat cores from southern Poland: distribution in stratigraphic profiles as an indicator of PAH sources // Mires and Peat. – 2006. – V. 1. – Article 05. – P. 1–14.
4. Серебренникова О.В., Юдина Н.В., Прейс Ю.И., Стахина Л.Д. Превращения хлорофилла в растениях-торфообразователях и торфах // Химия твердого топлива. – 2006. – № 5. – С. 83–89.
5. Серебренникова О.В., Прейс Ю.И., Кадычагов П.Б., Гулая Е.В. Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
6. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pandal E.G., Huang Y. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat // Org. Geochem. – 2006. – V. 37. – P. 1505–1513.
7. Peters K.E., Moldowan J.M. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 363 p.

Поступила 07.12.2012 г.