

УДК 553.972: 547.91:577.117.2+577.117.3

## СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФОВ ОСУШЕННЫХ И НЕНАРУШЕННЫХ ВЕРХОВЫХ БОЛОТ БЕЛАРУСИ И ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

**Серебренникова Ольга Викторовна,**

д-р хим. наук, профессор каф. геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30; заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: ovs49@yahoo.com

**Стрельникова Евгения Борисовна,**

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

**Прейс Юлия Ивановна,**

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геоинформационных технологий ФГБУН Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3. E-mail: preisyui@rambler.ru

**Аверина Наталия Георгиевна,**

д-р биол. наук, профессор, гл. науч. сотр. лаборатории биофизики и биохимии растительной клетки Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, 27. E-mail: averina@ibp.org.by

**Козел Николай Владимирович,**

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории биофизики и биохимии растительной клетки Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, 27. E-mail: kmu@tut.by

**Бамбалов Николай Николаевич,**

д-р с.-х. наук, академик, зав. лабораторией биогеохимии ландшафтов Института природопользования НАН Беларуси, Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Скорины, 10. E-mail: peatland@ecology.basnet.by

**Ракович Вячеслав Александрович,**

канд. техн. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории биогеохимии ландшафтов Института природопользования НАН Беларуси, Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Скорины, 10. E-mail: mire4@tut.by

*Актуальность работы обусловлена активным проведением на болотах мелиоративных работ и отсутствием данных о влиянии осушения болот на химический состав торфяной залежи.*

**Цель работы:** охарактеризовать состав экстрактивных веществ торфов естественных и осушенных участков болот на территории Беларуси и Западной Сибири.

**Методы исследования:** высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрофотометрия, хроматомасс-спектрометрия.

**Результаты:** В хлороформ-метанольном экстракте верховых нативных и осушенных торфов Беларуси и Западной Сибири методом ГХ/МС идентифицировано более 150 соединений, представленных n-алканами, n-алкан-2-онами, n-альдегидами, жирными кислотами и их эфирами, а также изопреноидами, включающими сескви-, ди-, тритерпены, стероиды, ациклические соединения и токоферолы. В ацетоновом экстракте торфов методом жидкостной хроматографии высокого давления в сочетании с электронной спектроскопией определен состав каротиноидов и тетрапиррольных пигментов, среди которых идентифицированы хлорофиллы a и b, феофитины a и b, феофорбид, лютеин и неоксантин. Показано, что наибольшим качественным и количественным изменениям при осушении подвержены сескви-, ди- и тритерпены, стероиды, а также каротиноиды и тетрапирролы. В результате осушения в торфах верховых болот Беларуси увеличилось содержание стероидов, сескви- и дитерпенов, в торфах Западной Сибири – стероидов, тритерпенов и токоферолов. Среди стероидов возросло содержание производных ланостана. В составе пигментов результатом осушения явилось исчезновение в торфе хлорофиллов и возрастание содержания неоксантина. Различия в климатических условиях Западной Сибири и Беларуси нашло свое отражение в изменении при осушении болот индивидуального состава тритерпенов. Более поздние сроки оттаивания, особенно осушенных участков болот, и сброса талых вод в Западной Сибири создают менее благоприятные условия для осушения и обуславливают малую скорость происходящих в торфяной залежи окислительных процессов. В результате в осушенных торфах Беларуси существенно снизилось разнообразие тритерпенов за счет разрушения наименее стабильных соединений, в то время как в торфах Западной Сибири эти соединения сохранились.

**Ключевые слова:**

Торф, экстрактивные вещества, алифатические соединения, терпены, стероиды, каротиноиды, тетрапирролы.

## Введение

Торф является ценнейшим природным биологическим материалом и важнейшим минерально-сырьевым ресурсом [1, 2]. Он широко используется в сельском хозяйстве и животноводстве, медицине, биохимии, энергетике и ряде областей промышленности. Массовое осушение болот, пожары на торфяниках привели к сильному нарушению местной экологии и отрицательно повлияли на биоразнообразие в этих регионах. Нарушение торфяной залежи при антропогенном воздействии приводит к количественному и качественному изменению компонентного состава (углеводов, гуминовых веществ, битумов) различных видов торфа, однако работы по изучению изменений состава органических соединений битуминозных компонентов торфов, происходящих при осушении болот, не проводились.

Хотя изучение торфов весьма актуально как в практическом, так и теоретическом аспектах, данные о составе органического вещества торфов Западной Сибири весьма ограничены. Они касаются, прежде всего, определения общего содержания битуминозных компонентов [3], изучения веществ гуминовой природы [4], а также отдельных биологически активных соединений. В то время как монография по химии экстракционных смол торфов белорусских ученых вышла в свет уже в 1985 г. [5], в Западной Сибири это направление активно развивается лишь в последние несколько лет. Появились работы, посвященные определению всех основных классов соединений, присутствующих в экстрактах торфов Западной Сибири [6–9].

Целью настоящего исследования является проведение сравнительной характеристики состава экстрактивных веществ торфов естественных и осушенных участков болот на территории Беларуси и Западной Сибири.

## Материалы и методы исследования

Исследование состава органического вещества проведено для торфов нативных и осушенных участков болота Червенское (Галое), расположенного в Минской области (Беларусь), а также торфов, отобранных на участках болота Темное юга Томской области (Западная Сибирь).

Болото Червенское (Галое) в Червенском районе Минской области относится к крупным верховым и низинным болотам пологоволнистой равнины. Гидромелиоративные работы были проведены в 1960–1963 гг. После осушения болота территория массива стала подвергаться пожарам различной интенсивности, что привело к формированию частично выгоревших торфяных залежей с многочисленным сухостоем.

Болото Темное в Томском районе Томской области входит в состав крупной болотной системы верхового и низинного типов, залегающей на надпойменных террасах р. Томи. Гидромелиоративные работы проведены в 80-х гг. XX в. На осушенном верховом участке произошла значительная усадка

залежи, в результате небольшого низового пожара вместо сведенного яруса низкорослой сосны сформировался густой ярус подроста березы, возросло обилие вересковых кустарничков и пушицы.

Согласно данным стратиграфического бурения, первоначально образование торфяной залежи болота Червенское происходило в условиях бедного водно-минерального питания, вследствие чего здесь отложился верховой магелланикум торф малой степени разложения, 10–20 %. В верхней части залежи торфа осушенного участка после пожара образовался режим, близкий к мезотрофному. На сухой части участка произошла смена напочвенного мохового покрова – сфагнового на гипновый (образец О-155). Однако нижняя часть торфяной залежи (образец О-156), в которой преобладают пушица и сфагновые мхи, все равно оставалась в значительной степени обводненной.

Обследованный верховой участок болота Темное сформировался путем зарастания озера в глубоком понижении между песчаными дюнами. Торфяная залежь верховая фускум. Придонные слои шейхцериевого среднеразложившегося торфа перекрыты мощным слоем слабо-разложившегося фускум торфа с тонкими прослойками пушицы.

Проведен отбор образцов торфов из залежей верхового типов естественной и нарушенной экосистем на технический и спорово-пыльцевой анализы. Дана оценка их ботанического состава микроскопическим методом [10], степени разложения (R) – методом центрифугирования [10], зольности и кислотности по методикам Инсторфа [11], а также содержания битуминозных компонентов.

Органические (битуминозные) компоненты выделяли из торфов экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава экстрактивных веществ торфов осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Применяли колонку кварцевую аналитическую капиллярную фирмы «Thermo Scientific» длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой TR-5MS и толщиной пленки 0,25 мкм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 80 °С в течение 2 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 4 °С/мин до 300 °С и выдержкой при конечной температуре 30 мин; газ-носитель – гелий. Температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Хроматограммы органических компонентов получали по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном уда-

ре. Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероацетонафта C<sub>12</sub>D<sub>10</sub>) и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

**Таблица 1.** Программа изменения концентрации растворителей для разделения растительных пигментов на хроматографической колонке Nucleodur C18 Gravity (тип C18, размер частиц 3 мкм, длина 15 см)

**Table 1.** Program for changing solvent concentration to separate plant pigments in chromatographic column Nucleodur C18 Gravity (type C18, particle size 3 μm, length 15 cm)

Время, мин Time, min	Скорость потока, мл/мин Flow rate, ml/min	Раствор А, % Solution A, %	Раствор В, % Solution B, %	Режим Mode
0,01	0,5	100	0	Линейный градиент Linear gradient
15,00	0,5	0	100	Изократический режим Isocratic mode
18,00	0,5	0	100	Линейный градиент Linear gradient
19,00	0,5	100	0	Изократический режим Isocratic mode
25,00	0,5	100	0	Остановка Shutdown

Качественную и количественную оценку содержания тетрапирролов и каротиноидов в образцах торфа проводили с помощью жидкостного хроматографа высокого давления Shimadzu Prominence LC 20 (Япония) с хроматографической колонкой Nucleodur C18 Gravity (тип C18, размер частиц 3 мкм, длина 15 см) фирмы Macherey-Nagel (Германия). В основу метода выделения, разделения и идентификации тетрапирролов хлорофильной природы, а также каротиноидов были положены методики, описанные в работах [12–15]. Они были модифицированы в приложении к образцам торфяного происхождения согласно [16]. Для экстракции пигментов сухие образцы торфа размельчали до порошкообразного состояния, после чего многократно промывали ацетоном. Степень вымывания пигментов контролировали по спектрам поглощения на спектрофотометре Uvikon 931 фирмы Kontron (Германия). Затем ацетоновый экстракт упаривали до определенного объема. Далее в виалы для хроматографии вносили по 0,5 мл ацетонового экстракта и помещали в камеру хроматографа. Объем инъекции составлял 50 мкл. Разделение пигментов в колонке производили с использованием растворов А (90 % ацетонитрила, 9,9 % H<sub>2</sub>O, 0,1 % триэтиламина) и В (100 % этилацетат) по программе (табл. 1) с потоком 0,5 мл/мин. Пигменты регистрировали спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей Shimadzu SPD-M20A (Япония) в диапазоне 200–800 нм. Для визуализации профиля хроматограммы выделяли

спектр поглощения при 410 нм. Для количественного определения пигментов использовали площади пиков хроматограммы. Для более точной идентификации растительных пигментов регистрировали флуоресценцию разделенных веществ флуориметрическим детектором Shimadzu DGU-20A (Япония) при длине волны регистрации 670 нм (длина волны возбуждающего света 410 нм).

### Обсуждение результатов

Отмечены отличия по изучаемым показателям между образцами, взятыми из естественных и нарушенных болот (табл. 2). Все исследованные верховые торфа, отобранные с поверхности до глубины 0,2 м, характеризуются низкой зольностью (А) и невысокой степенью разложения (R), однако для верхнего слоя нарушенного торфа Беларуси отмечена более высокая зольность (5,7) по сравнению с образцами естественного торфяного слоя (2,7). Общее содержание битуминозных компонентов (БИТ) в торфах Беларуси возрастает при переходе от естественного к осушенному участку, а в западносибирских торфах меняется незначительно.

**Таблица 2.** Характеристика исследованных торфов

**Table 2.** Peat features

Индекс образца Sample index	Глубина отбора, м Depth, m	Вид торфа Peat type	Участок Area	R, %	A, %	БИТ, % Bituminous components	pH
Верховые торфа болота Червенское (Галое), Беларусь Bog peat of Chervenskoe (Galoe) bog, Belarus							
H-151	0–0,10	Магелланикум Magellanicum	Естественный Natural	10	2,7	2,8	3,8
H-152	0,10–0,20	Магелланикум Magellanicum	Естественный Natural	15	2,5	4,2	3,7
O-155*	0–0,10	Гипновый переходный Moss transition	Осушенный Drained	5–10	5,7	11,0	4,2
O-156	0,10–0,20	Пушицево-сфагновый Cotton grass-sphagnum	Осушенный Drained	15–20	2,7	13,6	4,1
Верховые торфа болота Темное, Западная Сибирь Bog peat of Temnoe bog, Western Siberia							
H-6	0–0,06	Фускум Fuscum	Естественный Natural	3	2,9	1,1	2,7
O-10	0,10–0,18	Фускум Fuscum	Осушенный Drained	7	3,2	2,8	3,0

\*На сфагновой подложке после осушения и пожара поселился гипновый мох.

\*Hypnum moss occurred on sphagnum substrate after drainage and fire.

**Таблица 3.** Содержание отдельных групп органических соединений в верховых торфах**Table 3.** Content of certain groups of organic compounds in bog peats

Индекс образца Sample index	H-151	H-152	O-155	O-156	H-6	O-10
Болото Bog	Червенское, Беларусь Chervenskoe, Belarus				Темное, Западно-Сибирь Temnoe, Western Siberia	
Участок Area	Нативный Native		Осушенный Drained		Нативный Native	Осушенный Drained
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, $\mu\text{g/g}$ of dry weight						
<i>n</i> -Алканы <i>n</i> -alkanes	12,65	14,42	8,27	14,36	26,89	43,03
Арены Arenes	0,18	0,12	0,30	0,15	0,12	0,11
Жирные кислот Fatty acids	3,25	5,17	6,78	13,29	6,18	3,92
Эфиры жирных кислот Fatty acid ether	0,48	0,44	0,58	1,43	2,17	1,04
<i>n</i> -алкан-2-оны <i>n</i> -alkane-2-ones	1,09	1,36	0,85	3,18	2,22	9,14
<i>n</i> -Альдегиды <i>n</i> -aldehydes	0,24	0,34	0,35	1,42	5,03	3,80
Ациклические изопреноиды Acyclic isoprenoids	2,54	3,02	2,41	5,34	11,33	7,65
Сесквитерпены Sesquiterpenes	0,13	0,13	0,89	1,20	1,82	1,33
Дитерпены Diterpenes	0,13	0,15	0,73	0,39	3,30	0,27
Стероиды Steroids	0,32	0,23	1,85	1,21	3,27	13,86
Тритерпены Triterpenes	11,81	9,05	1,59	13,83	10,44	54,91
Токоферолы Tocopherols	0,19	0,29	0,12	0,25	1,93	14,97
Трифенилфосфаты Triphenyl phosphate	0,02	0,05	0,02	0,09	0,05	0,22
Сумма Total	33,10	34,84	26,48	56,88	74,75	154,25

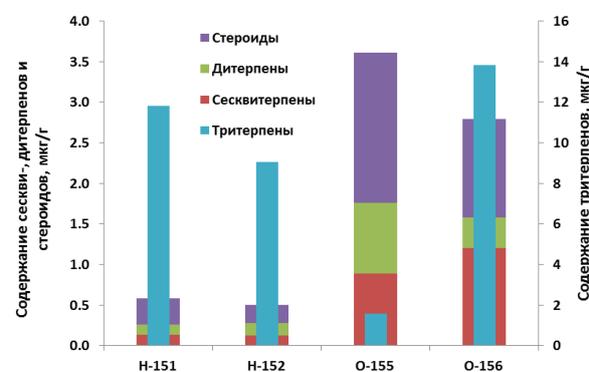
#### Групповой состав битуминозных компонентов торфов

В исследованных торфах идентифицированы представители *n*-алканов, аренов, жирных кислот и их эфиров, алканонов, альдегидов, ациклических, а также би-, три-, тетра- и пентациклических изопреноидов, токоферолов и трифенилфосфатов (табл. 3), однако суммарное содержание экстрактивных веществ (30–150 мкг/г сухого торфа) составляет лишь небольшую долю от выхода битумов, основная масса которых вероятно представлена нелетучими высокомолекулярными соединениями, не определяемыми при газохроматографическом анализе. Наблюдаемая диспропорция в содержании битумов и летучих компонентов торфов болот Западной Сибири и Беларуси (табл. 2, 3) может быть обусловлена как различным ботаническим составом торфов, так и особенностями климата, влияющими на степень их разложения.

Доминирующими классами органических соединений в нативных верховых торфах Беларуси являются *n*-алканы и тритерпены (рис. 1), их содержание составляет около 70 % от общей суммы идентифицированных соединений. Образец гипнового торфа осушенного участка (O-155) отличается низким содержанием тритерпенов: в нем преобладают жирные кислоты и *n*-алканы, в то время как нижележащий образец этого же участка (O-156) по групповому составу липидов ближе нативным образцам, однако доля *n*-алканов в нем ниже.

Содержание ароматических углеводородов (аренов) во всех изученных образцах торфа не превышает 0,5 % от общего содержания липидов.

Среди циклических изопреноидов в верховых торфах Беларуси доминируют пентациклические структуры, за исключением образца гипново-переходного торфа (O-155), в котором содержание тритерпенов и стероидов сопоставимо (рис. 2).

**Рис. 2.** Состав циклических изопреноидов верховых торфов Беларуси**Fig. 2.** Composition of cyclic isoprenoids in bog peats of Belarus

В вышележащем образце осушенного торфа (O-155) по сравнению с торфами нативного участка содержание большинства групп органических соединений существенно не изменилось, за исключением терпенов. При этом содержание тритерпенов снизилось, а остальных циклических изопреноидов увеличилось в несколько раз (рис. 2).

В нижележащем образце осушенного торфа (O-156) содержание большинства групп органических соединений выше, чем в торфе нативного участка. Исключением являются *n*-алканы, арены и токоферолы, количество которых не изменилось. Наиболее заметно увеличение содержания в торфе осушенного верхового болота Беларуси циклических изопреноидов – стероидов и сесквитерпенов (в 5 и 9 раз, соответственно).

В верховых торфах ненарушенного участка западносибирского болота Темное в максимальном количестве среди всех органических соединений присутствуют *n*-алканы, в осушенном преобладают тритерпены (рис. 3).

Среди циклических изопреноидов в верховых торфах Сибири доминируют пентациклические структуры (рис. 4). В результате осушения болота их содержание в торфе увеличилось в несколько

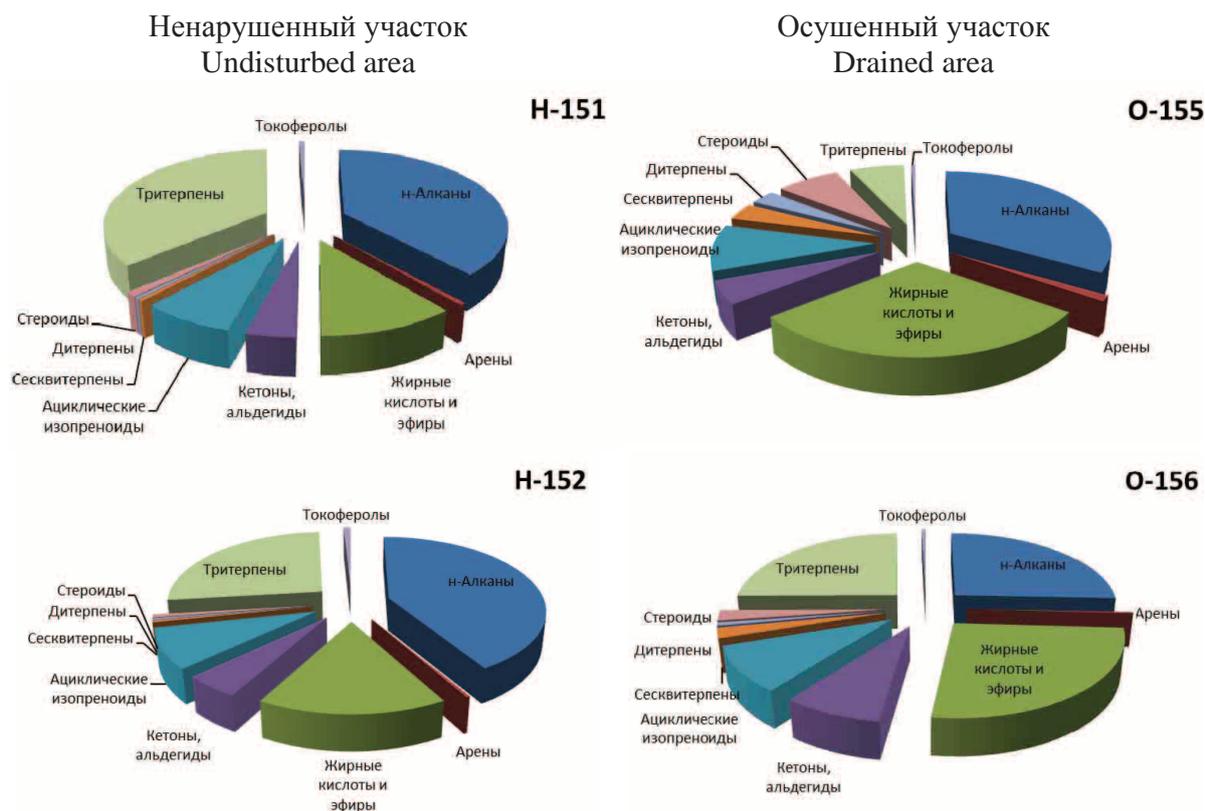


Рис. 1. Групповой состав липидов торфов осушенного и ненарушенного участка болота Червенское, Беларусь

Fig. 1. Group composition of peat lipids in drained and undisturbed areas of the bog Chervenskoe, Belarus



Рис. 3. Групповой состав липидов торфов осушенного и ненарушенного участка болота Темное, Западная Сибирь

Fig. 3. Group composition of peat lipids in drained and undisturbed areas of the bog Temnoe, Western Siberia

раз, также как токоферолов и стероидов. В то же время содержание дитерпенов в осушенном торфе существенно снизилось, возможно, за счет меньшего вклада хвойных растений.

#### Молекулярный состав органических соединений торфов

Распределение алифатических структур в торфах нативного и осушенного участков болота Червенское (Беларусь) различается незначительно. В составе *n*-алканов всех торфов преобладают не-

четные гомологи  $C_{23}-C_{31}$ , однако торф осушенного участка отличается от нативных более низким относительным содержанием гомологов  $C_{16}-C_{18}$  (рис. 5, а). Снижение содержания низкомолекулярных гомологов при осушении может являться результатом биodeградации.

Среди жирных кислот в торфах ненарушенного участка доминируют  $C_{16}$  и  $C_6$  соединения, в торфах осушенного содержание  $C_{16}$  понижено, а в одном из образцов (O-156) основным представителем жирных кислот является  $C_{10}$  (рис. 5, б).

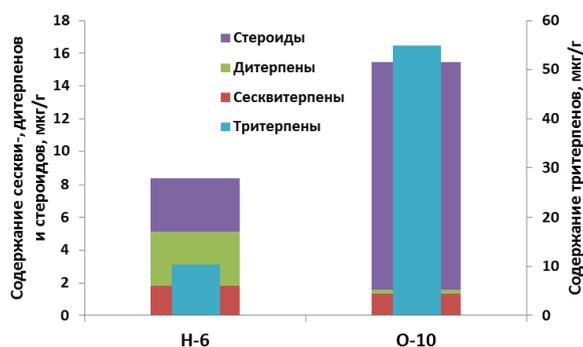


Рис. 4. Состав циклических изопреноидов верховых торфов Западной Сибири

Fig. 4. Composition of cyclic isoprenoids in bog peats of Western Siberia

В составе *n*-алкан-2-онов всех исследованных торфов Беларуси доминирует гомолог  $C_{27}$  (рис. 5, в), однако в образце гипново-переходного торфа в сопоставимом с ним количестве присутствуют также низкомолекулярные гомологи –  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$ . Образование этих соединений также может являться результатом биodeградации, которая активно проходит в аэробных условиях, образующихся при осушении торфяной залежи. Кроме того, в осушенном торфе распределение кетонов немного сдвинуто в высокомолекулярную область по сравнению с торфом нативного участка.

Схожим набором соединений во всех изученных образцах представлены метиловые, этиловые и изопропиловые эфиры жирных кислот. Ряд метиловых эфиров включает гомологи  $C_{11}$ – $C_{29}$  с прео-

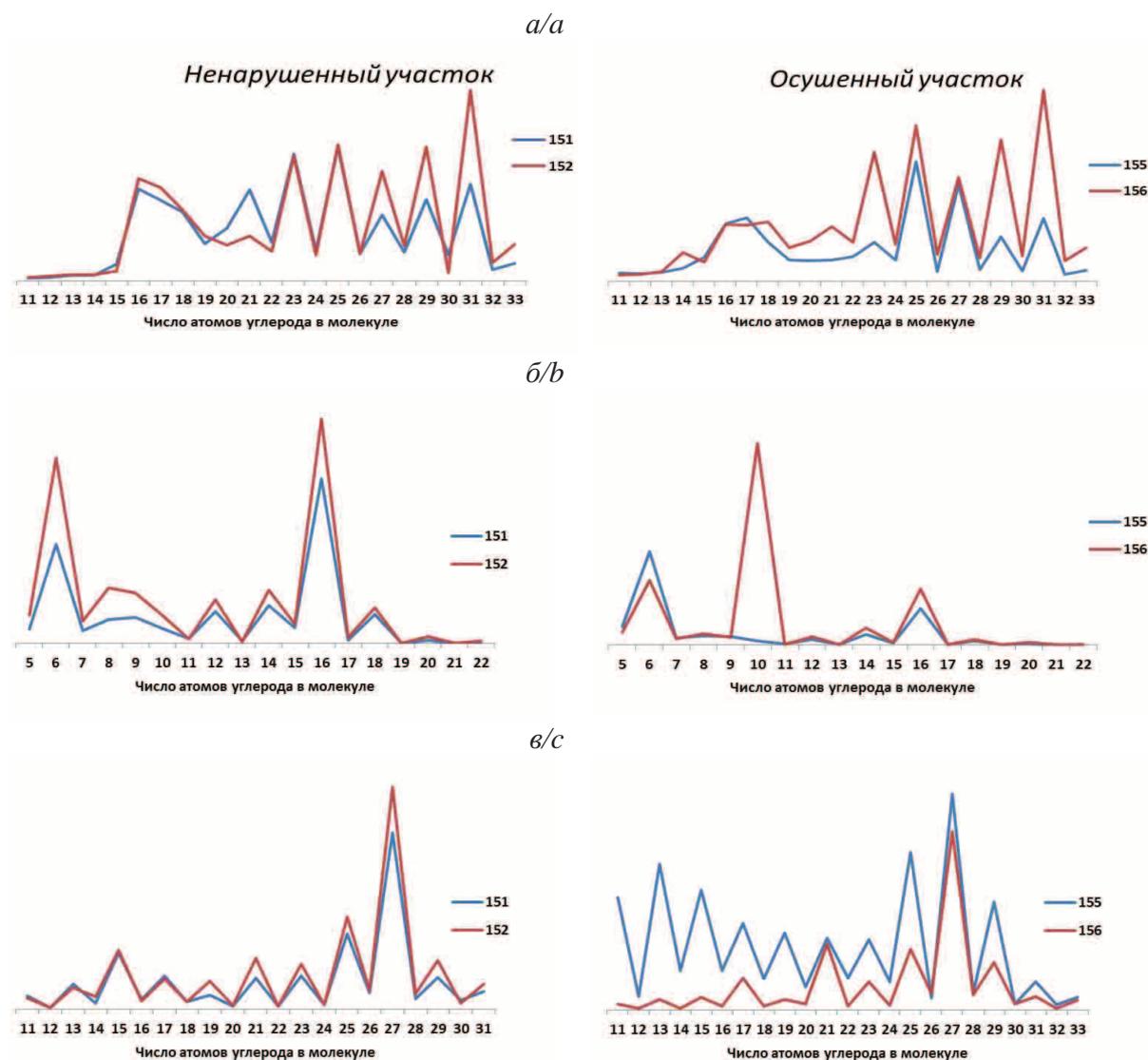


Рис. 5. Распределение *n*-алканов (а), жирных кислот (б) и *n*-алкан-2-онов (в) в торфах нативного и осушенного участков верховых болот Беларуси

Fig. 5. Distribution of *n*-alkanes (a), fatty acids (b) and *n*-alkane-2-ones (c) in peats of native and drained areas of high bog in Belarus

бладанием нечетных структур и максимумом, приходящимся на метиловый эфир пальмитиновой кислоты. Изопропиловые эфиры лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот по распространённости в торфах находятся на втором месте, а этиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой кислот – на третьем.

Ациклические изопrenoиды включают насыщенные и ненасыщенные кетоны, спирты ряда фитола, а также сквалены, содержание которого не превышает 0,01 мкг/г в торфах ненарушенных участков и возрастает до 0,17 мкг/г в осушенных.

Арены представлены главным образом бициклическими структурами, включающими нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и кадален.

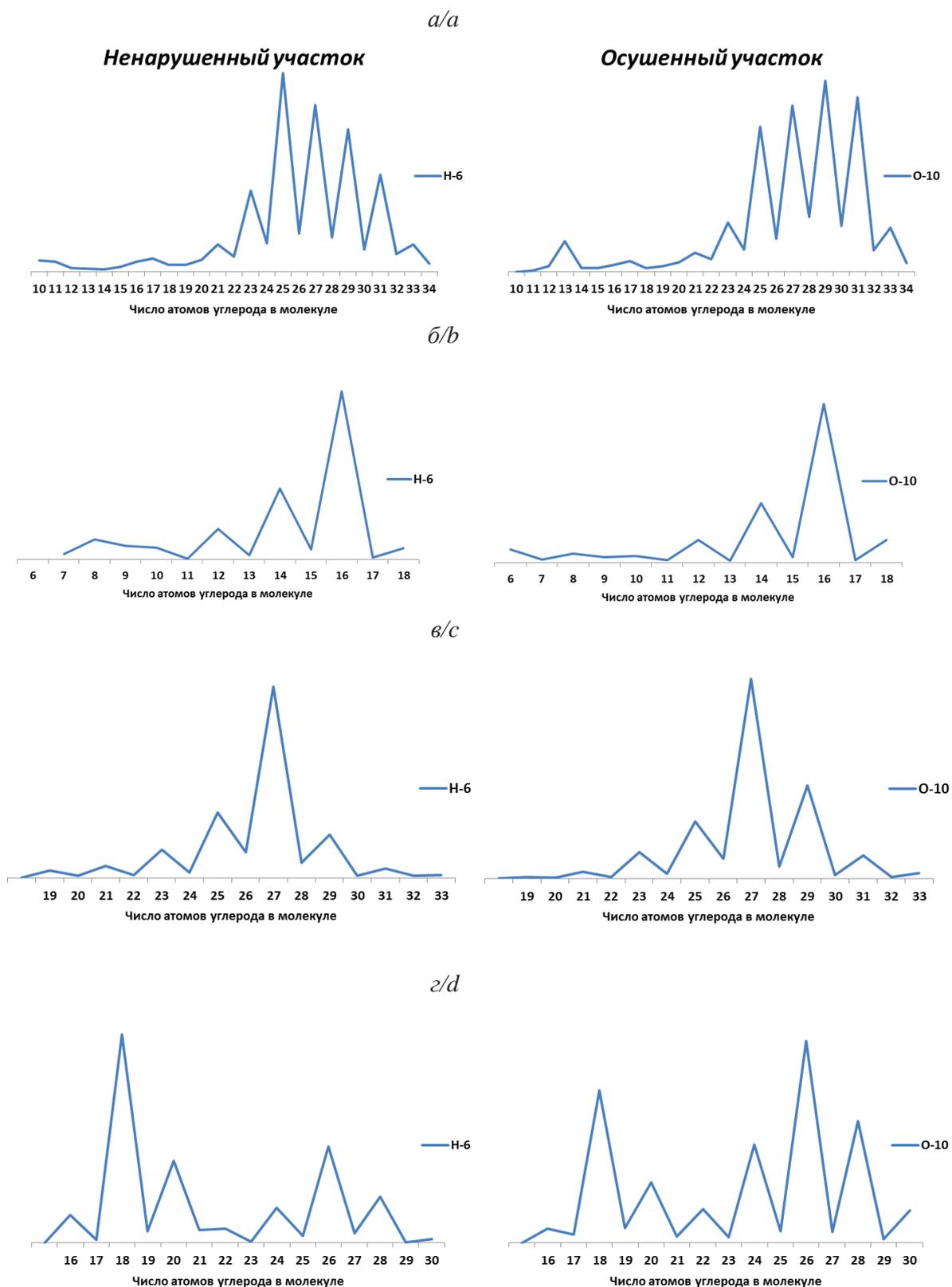
Сесквитерпены в торфах представлены соединениями групп кубебена, кадинена, обнаружены также каламенен и гуржунен, а в гипновом еще и купарен. В нативных торфах эти соединения присутствуют в близких концентрациях, а в осушенном торфе доминируют изомеры кадинена.

Трициклические изопrenoиды, присутствующие во многих хвойных растениях [17–19], пред-

**Таблица 4.** Содержание три-, тетра- и пентациклических изопrenoидов в верховых торфах Беларуси

**Table 4.** Content of tri-, tetra- and pentacyclic isoprenoids in bog peats of Belarus

Индекс образца/Sample index	H-151	H-152	O-155	O-156
Участок/Area	Нативный Native	Осушенный Drained		
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, $\mu$ /g of dry weight				
<i>Дитерпены/Diterpenes</i>				
18-Норабиетан/18-Norabientane	0,021	0,014	0,009	следи trace
18-Норабиетатриен/18-Norabietrien	0,010	0,077	0,060	0,043
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13R)-/Labd-14-ene, 8, 13-epoxy-, (13R)- Ретен/Retene	0,059	0,032	0,192	0,117
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13S)-/Labd-14-ene, 8, 13, 18-epoxy-, (13S)-	0,028	0,013	0,107	0,089
Метилдегидроабиеат/Methyldehydroabietate	0,006	0,008	0,441	0,117
7-Оксодегидроабиеиновой кислоты, метиловый эфир/7-Oxodehydroabietic acids, methyl ether	0,002	0,003	0,040	0,019
<i>Стероиды/Steroids</i>				
Холест-4,6-диен-3-ол/Cholest-4,6-diene-3-ol	0	0,001	0	0
Эргост-4,6-диен-3-ол/Ergost-4,6-diene-3-ol	0,012	0,008	0,043	0,032
Стигмаст-4,6-диен-3-ол/Stigmast-4,6-diene-3-ol	0,099	0,028	0	0,414
Эргост-3,5-диен-7-он/Ergost-3,5-diene-7-ol	0,014	0,001	0	0,044
Стигмаст-3,5-диен/Stigmast-3,5-diene	0	0,043	0,106	0,167
Стигмаст-5-ен-3-ол ( $\beta$ -ситостерол)/Stigmast-5-ene-3-ol ( $\beta$ -sitosterol)	0	следи trace	следи trace	следи trace
Эргостан-3-он/Ergostan-3-one	0	0	0,007	0
Эргост-4-ен-3-он/Ergost-4-ene-3-one	0,056	0,001	0,130	0,017
Стигмастан-3-он/Stigmastan-3-one	0,011	0,034	0,034	0,031
Стигмаст-4,22-диен-3-он, ацетат/Stigmast-4,22-diene-3-ol, acetate	0,048	0	0,047	0
Стигмаст-3,5-диен-7-он/Stigmast-3,5-diene-7-one	0,027	0,049	0,110	0,297
24-Метиленициклоартан-3-он/24-Methylenecycloartane-3-one	0	0	0,156	0
Стигмаст-4-ен-3-он/Stigmast-4-ene-3-one	0,055	0,064	0,965	0,209
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат/Lanosta-8,24-diene-3-ol, acetate	0	0	0,254	0
<i>Тритерпены/Triterpenes</i>				
Олеан-11,13(18)-диен/Olean-11,13(18)-diene	0,049	0,106	0	0,295
Д-Фридоолеан-14-ен (тараксерен)/D-Friedoolean-14-ene	7,898	4,082	0,088	10,521
Олеан-13(18)-ен/Olean-13(18)-ene	0,073	0,034	0	0,211
Олеан-12-ен/Olean-12-ene	1,312	0,699	0	0,709
Д:А-Фридоолеан-7-ен/D:A-Friedoolean-7-ene	0,725	0,353	0	0,654
Урс-12-ен/Urs-12-ene	0,202	0,112	0	0,248
Д-Фридоолеан-1,14-диен-3-он/D-Friedoolean-1,14-diene-3-one	0,164	0,296	0	0
Д-Фридоолеан-14-ен-3-он (тараксерон)/D-Friedoolean-14-ene-3-one (tarakserone)	0,986	2,655	1,267	1,131
Д-Фридоолеан-14-ен-3-ол/D-Friedoolean-14-ene-3-ol	0	0	0,030	0
Олеан-12-ен-3-он/Olean-12-ene-3-one	0,109	0,299	0,129	0,057
Олеан-18-ен-3-ол (германикол)/Olean-18-ene-3-ol (germanicol)	0,075	0,064	0,078	0
Олеан-12-ен-3-ол, ацетат/Olean-12-ene-3-ol, acetate	0,062	0,061	0	0
Гоп-22(29)-ен-3-он/Hop-22(29)-ene-3-one	0,054	0,103	0	0
Луп-20(29)-ен-3-ол, ацетат/Lup-20(29)-ene-3-ol, acetate	0,044	0,092	0	0
Д:А-Фридоолеанан-3-он (фриделин)/D:A-Friedoolean-3-one (friedeline)	0,058	0,098	0	0



**Рис. 6.** Распределение *n*-алканов (а), жирных кислот (б), *n*-алкан-2-онов (в) и этиловых эфиров (г) в торфах нативных и осушенных участков верхового болота Темное (Томская область)

**Fig. 6.** Distribution of *n*-alkanes (a), fatty acids (b) and *n*-alkane-2-ones (c) and ethyl ethers (d) in peats of native and drained areas of Temnoe high bog (Tomsk region)

ставлены в торфах углеводородами: 18-норабиетаном и его ненасыщенным производным 18-норабиетантриеном, а также кислородсодержащими соединениями – лабденами (маноил- и эпиманоилксидом) (табл. 4). В образце гипново-переходного торфа обнаружен еще и ретен. В образцах осушенного торфа среди этих соединений преобладают кислородсодержащие структуры – лабдены и метилдегидроабиеат, в торфах ненарушенного участка – лабдены и углеводород 18-норабиетатриен.

Среди стероидов, содержание которых в торфе осушенного участка в несколько раз выше, чем в торфах ненарушенного (табл. 4), преобладают ненасыщенные кетопроизводные стигмастана. Образец гипнового торфа (О-155) отличается присутствием в составе стероидов производных ланостана.

Пентациклические изопреноиды (тритерпены) в торфах ненарушенного участка представлены набором спиртов, кетонов и углеводородов, имеющих структурные особенности преимущественно ненасыщенных производных олеанана, лупана и гопана. Состав тритерпенов осушенного торфа менее разнообразен: не обнаружены производные гопана и лупана; кроме того, в пушицево-сфагновом торфе отсутствуют спирты, а в вышележащем гипновом, в отличие от всех остальных образцов, зафиксирован только один представитель углеводородов – Д-фриедеолеан-14-ен (тараксерен) (табл. 4). Общим для всех торфов является наличие, кроме тараксерена, Д-фриедеолеан-14-ен-3-она (тараксерона) и олеан-12-ен-3-она.

Качественный состав алифатических структур в торфах осушенного и ненарушенного участков *болота Темное (Западная Сибирь)* имеет некоторые особенности. Хотя в составе *n*-алканов всех торфов преобладают нечетные гомологи  $C_{23}$ – $C_{33}$  (рис. 6, а), торф осушенного участка отличается более высоким относительным содержанием гомологов  $C_{29}$  и  $C_{31}$ , что обусловлено наличием в нем примеси остатков пушицы, в то время как в торфе нативного участка, образованного остатками лишь *Sphagnum fuscum*, максимум приходится на гомологи  $C_{25}$  и  $C_{27}$ .

Среди жирных кислот во всех торфах преобладает пальмитиновая кислота ( $C_{16}$ ), в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая ( $C_{14}$ ) и лауриновая ( $C_{12}$ ) кислоты (рис. 6, б). По распределению *n*-алкан-2-онов торфа ненарушенного и осушенного участков практически не различаются: максимум приходится на  $C_{27}$ , однако для торфа осушенного участка характерна более высокая относительная концентрация высокомолекулярных гомологов  $C_{29}$  и  $C_{31}$  (рис. 6, в).

Метиловые эфиры в торфах представлены четырьмя соединениями: эфирами лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, причем преобладание в их составе метилового эфира пальмитиновой кислоты более выражено для образца нативного торфа. В то же время этиловые эфиры составляют широкий ряд соединений  $C_{16}$ – $C_{30}$  с двумя максимумами, первый из которых приходится на этиловый эфир пальмитиновой кислоты, а второй – на эфиры высокомолекулярных кислот  $C_{22}$ ,

$C_{24}$  и  $C_{26}$ . При этом для нативного торфа отмечено преобладание низкомолекулярной моды, а для осушенного – высокомолекулярной (рис. 6, г). Изопропиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой кислот обнаружены во всех торфах.

Среди ароматических углеводородов в торфах обнаружены только бициклические структуры, включающие нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и кадален.

Ациклические изопреноиды в торфах представлены спиртами, кетонами и скваленом. Его содержание в нативном и осушенном торфах составляет 9,7 и 4,2 мкг/г, соответственно, что составляет 13 и 3 % общей суммы органических соединений торфов.

В составе сесквитерпенов торфов преобладают соединения со структурой кадинана: изомеры кадинена и кадинола, а также  $\alpha$ -калакорен и каламенен. В нативном торфе доминирует  $\gamma$ -кадинен, а в образце осушенного –  $\delta$ -кадинен.

Трициклические терпены в нативных торфах представлены лабденами, 18-норабиетаном, его частично ароматизированным производным, а также метиловыми эфирами дегидроабиеитиновой и оксидегидроабиеитиновой кислот. В нативном торфе состав этих соединений шире за счет наличия насыщенного углеводорода – абиеатана, в смеси дитерпенов преобладают лабдены (маноилксиды), присутствующие в высокой концентрации и доминирующие над другими трициклическими терпанами (табл. 5). В осушенном торфе содержание лабденов значительно ниже и основным компонентом смеси является метилдегидроабиеат. Так как маноилксиды обнаружены в экстрактах сосны и пихты сибирской [20–22], снижение их содержания в осушенном торфе может объясняться формированием нового слоя торфа с низким вкладом хвойных растений.

В составе стероидов торфов идентифицированы ненасыщенные спирты, насыщенные и ненасыщенные кетоны рядов эрго-, стигма- и ланостана, а в образце осушенного торфа и ряда холестана (табл. 5). В нативном торфе основными являются производные стигмастана, в торфе осушенного участка – стигма- и ланостана.

В составе пентациклических изопреноидов, представленных структурными аналогами олеанана и гопана, преобладают производные олеанана, характерные для растительных сообществ [23, 24]. Среди них в нативном торфе в максимальном количестве содержится тараксерен, а в осушенном – тараксерен. Относительное содержание соединений ряда гопана, имеющих бактериальную природу [25], в торфе осушенного участка выше, чем в торфах ненарушенного (табл. 5). В то же время в торфе осушенного участка повышено содержание  $\beta$ -амирина, обладающего атиоксидантной и антимикробной активностью [26, 27]. Наряду с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, в торфе осушенного участка зафиксировано наличие гопенов с кето- и спиртовой группой. В нативных торфах кислородсодержащие соединения ряда гопана отсутствуют.

**Таблица 5.** Содержание три-, тетра- и пентациклических изопреноидов в верховых торфах Западной Сибири**Table 5.** Content of tri-, tetra- and pentacyclic isoprenoids in bog peats of Western Siberia

Индекс образца/Sample index	H-6	O-10
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, 2µg/g of dry weight		
<i>Дитерпены/Diterpenes</i>		
18-Норабиетан/18-Norabietane	0,100	0,016
18-Норабиета-5,7,9(10)-триен 18-Norabieta-5,7,9(10)-triene	0,036	0,019
Абиетан/Abietane	0,044	0
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13R)- Labd-14-ene, 8,13-epoxy, (13R)-	1,446	0,069
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13S)- Labd-14-ene, 8,13-epoxy, (13S)-	1,566	0,022
Метилдегидроабиетат/Methyldehydroabietate	0,080	0,109
7-Оксодегидроабиетиновой кислоты, метиловый эфир/7-Oxodehydroabietic acids, methyl ether	0,022	0,035
<i>Стероиды/Steroids</i>		
Эргост-4,6-диен-3-ол/Ergost-4,6-diene-3-ol	0,048	0,161
Стигмаст-4,6-диен-3-ол/Stigmast-4,6-diene-3-ol	0,352	0,149
Ланоста-8,24-диен-3-он/Lanosta-8,24-diene-3-one	0,254	1,243
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат Lanosta-8,24-diene-3-ol, acetate	0	4,688
Эргост-4-ен-3-он/Ergost-4-ene-3-one	0,097	0
Стигмаст-4-ен-3-он/Stigmast-4-ene-3-one	1,087	1,953
Холестан-3-он (5α)/Cholestane-3-one (5α)	0	0,079
Эргостан-3-он, (5α)/Ergostan-3-one (5α)	0,025	0,078
Стигмастан-3-он, (5β)/Stigmastan-3-one (5β)	0,473	1,144
Стигмаст-5-ен-3-ол (ситостерол) Stigmast-5-ene-3-ol (sitosterol)	0,424	2,557
Стигмастан-3-он, (5α)/Stigmastan-3-one (5α)	0,284	0,516
Эргоста-3,5-диен-7-он/Ergosta-3,5-diene-7-one	0,025	0,055
Стигмаст-3,5-диен-7-он/Stigmast-3,5-diene-7-one	0,126	0,859
Криностерол/Crinosterol	0,007	0,112
Стигмастерол/Stigmasterol	0,071	0,149
Холест-5-ен-3-ол (холестерол) Cholest-5-ene-3-ol (cholesterol)	0	0,114
<i>Тритерпены/Triterpenes</i>		
17β-Трисноргопан/17β-trisnorhopanes	0	0,042
С30 гопен/С30 hopene	0,494	5,455
С30 гопен/С30 hopene	2,223	9,688
С30 гопен/С30 hopene	0,134	0,301
Д-Фриедоолеан-14-ен (тараксерен) D-Friedoolean-14-ene (tarakserene)	0,621	13,226
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-он (тараксерон) D-Friedoolean-14-ene-3-one (tarakserone)	3,229	6,027
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол (тараксерол) D-Friedoolean-14-ene-3-ol (tarakserol)	0,420	3,749
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол, ацетат D-Friedoolean-14-ene-3-ol, acetate	0,272	0,781
Олеан-12-ен/Olean-12-ene	1,999	4,338
Урс-12-ен/Urs-12-ene	0,177	0,457
Олеан-12-ен-3-он/Olean-12-ene-3-one	0,229	0,422
Олеан-12-ен-3-ол (β-амирин) Olean-12-ene-3-ol (β-amyrin)	0,170	0,942
Урс-12-ен-3-он/Urs-12-ene-3-one	0,282	0,961
Урс-12-ен-3-ол (α-амирин) Urs-12-ene-3-ol (α-amyrin)	0,188	1,494
Гоп-22(29)-ен-3-он/Нор-22(29)-ене-3-он Gop-22(29)-ene-3-ol/Нор-22(29)-ene-3-ol	0	4,047
Гоп-22(29)-ен-3-ол/Нор-22(29)-ене-3-ол	0	2,975

Сопоставление изменений, произошедших с составом органических соединений, обнаруженных в экстрактивных веществах торфов, при осушении болот в Беларуси и Западной Сибири, показывает наличие общих тенденций и региональных особенностей в изменении состава и содержания отдельных групп соединений для торфов этих регионов.

Доминирующими классами органических соединений в нативных верховых торфах Беларуси и Западной Сибири являются *n*-алканы, в то время как в осушенных торфах доля этих соединений понижена за счет роста содержания соединений других классов, а возможно, и частичной биодegradации *n*-алканов.

В результате осушения залежей содержание в торфе большинства органических соединений не изменяется или незначительно снижается, за исключением циклических изопреноидов, содержание которых в той или иной степени увеличивается. Наиболее заметен рост содержания в осушенных верховых болотах Беларуси сесквитерпенов и стероидов, в торфах Сибири – тритерпенов и стероидов.

Молекулярно-массовое распределение ациклических соединений (*n*-алканов, жирных кислот и их эфиров, а также *n*-алкан-2-онов) в нативных и осушенных торфах Беларуси и Западной Сибири несколько различается вследствие региональных особенностей торфообразования и, главным образом, состава исходного растительного сырья.

В составе стероидов верховых торфов Беларуси и Западной Сибири много общего: преобладают производные стигмастана; соединения со структурной эргостана также обнаружены во всех образцах. Производные ланостана более характерны для торфов осушенных участков болот.

Среди пентациклических изопреноидов в торфах Беларуси резко доминируют производные олеана, более широким набором соединений они представлены в торфах ненарушенных участков. В торфах Западной Сибири наряду с производными олеана обнаружено значительное количество производных гопана. Общим для исследованных верховых торфов Беларуси и Западной Сибири является присутствие значительных количеств Д-фриедоолеан-14-ена (тараксерена), Д-фриедоолеан-14-ен-3-она (тараксерона) и олеан-12-ен-3-она.

Можно отметить, что разнообразие тритерпенов в торфах нативных участков верховых болот Беларуси существенно выше по сравнению с осушенными участками. Это может быть объяснено частичным разрушением отдельных структур при осушении и накоплением наиболее устойчивых соединений. В то же время в торфах Западной Сибири такая тенденция отсутствует, вероятно, вследствие региональных особенностей климата. Более высокая влажность климата, более поздние сроки оттаивания, особенно осушенных участков болот, и сброса талых вод обуславливают менее благоприятные условия для осушения и, следовательно, малую скорость происходящих биохимических процессов.

Специфической особенностью состава верховых торфов Западной Сибири по сравнению с соответствующими торфами Беларуси является также присутствие значительного количества сквалена.

#### Содержание пигментов растительного происхождения в образцах торфа верхового типа естественной и нарушенной болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири

Известно, что в торфе, который является продуктом разложения растительных остатков, присутствуют растительные пигменты, близкие по своим спектральным свойствам к каротиноидам и безмагниевым тетрапиррольным пигментам феофитину и феофорбиду [16]. Степень сохранности этих пигментов в торфе весьма высокая и они могут служить индикаторами изменения состояния торфяно-болотных экосистем. Так как формирование торфа отражает эффективность болотообразовательных процессов [28], поиск таких индикаторов является актуальным с точки зрения оценки функционального состояния торфяных залежей естественных, нарушенных и восстанавливаемых болотных экосистем.

Анализ образцов торфа на содержание в них растительных пигментов позволил выявить в исследуемых препаратах наличие каротиноидов и тетрапиррольных пигментов. На рис. 7 представлена типичная для исследованных препаратов хроматограмма ацетонового экстракта из образца торфа верхового типа О-155 нарушенной болотной экосистемы с ярко выраженными пиками феофитина *b* (пик № 1, время удержания 10,60 мин.) и феофитина *a* (пик № 2, время удержания 11,49 мин.). Наличие демеаллированных производных хлорофилла в образцах торфа не удивительно, так как известно, что для их получения достаточно незначительного химического воздействия на молекулу хлорофилла, что вполне реализуемо в исследуемом материале, поскольку для торфа характерны кислые значения рН, при которых ион  $Mg^{2+}$  в молекуле хлорофилла легко замещается на два протона [29, 30].

Анализ образцов торфа, отобранных на осушенных и нативных участках торфяных месторождений верхового типа Червенское (Беларусь) (образцы Н-151, Н-152, О-155, О-156) и Темное (Западная Сибирь) (образцы Н-6, О-10) показал существенные качественные и количественные различия в содержании тетрапиррольных пигментов и каротиноидов в исследованных пробах.

Так, в образцах торфа верхового типа естественной и нарушенной болотных экосистем Беларуси (болото Червенское) зафиксировано наличие феофитина *a* и феофитина *b*, однако количество этих пигментов различалось в зависимости от типа торфа (табл. 6). Наименьшие количества указанных пигментов были зафиксированы в образцах торфа из естественных болот (Н-151, Н-152). Осушенные болота (образцы О-155 и О-156) характеризовались несколько большим содержанием фео-

фитина *a* и феофитина *b*, нежели естественные. В образце торфа О-155 из осушенного болота был выявлен в незначительном количестве лютеин, а в образце торфа О-156, также из осушенного болота, зарегистрирован другой каротиноид – неоксантин, отсутствующий в пробах нативных участков. Такие различия связаны с разным ботаническим составом исследуемых образцов торфа (табл. 2), а не с процессами нарушения (осушения) болотной экосистемы.

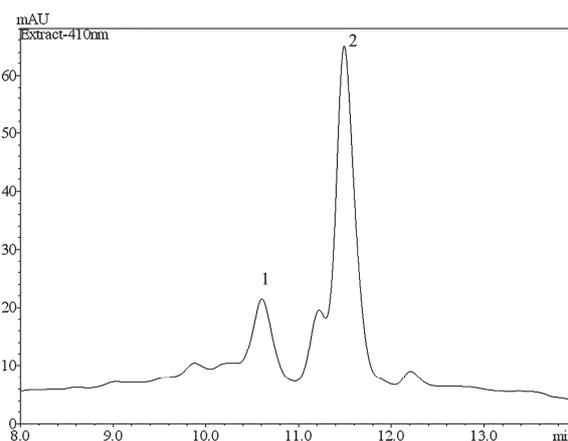


Рис. 7. Хроматограмма экстракта растительных пигментов из образца торфа верхового типа О-155 нарушенной болотной экосистемы. Пик № 1 принадлежит феофитину *b* (время удержания 10,60 мин), пик № 2 – феофитину *a* (время удержания 11,49 мин)

Fig. 7. Chromatogram of plant pigment extract from a sample of O-155 bog peat with disturbed ecosystem. Peak № 1 belongs to pheophytin *b* (hold time is 10,60 min), peak № 2 belongs to pheophytin *a* (hold time is 11,49 min)

Для образцов верхового торфа болота Темное (Западная Сибирь) также были характерны существенные отличия в пигментном составе. Так, в пробе Н-6 нативного участка были выявлены не только продукты распада хлорофилловых пигментов – феофитины и феофорбид, но и сами хлорофиллы *a* и *b*, а также каротиноиды лютеин и неоксантин. Проба осушенного участка содержала большое количество неоксантина, но при этом не содержала хлорофиллы и лютеин, а количество феофитинов и феофорбида было ниже, чем в образце естественной залежи. Важно отметить, что исследованные образцы верхового торфа болота Темное имели схожий ботанический состав, поэтому выявленные различия в пигментном составе в большей степени связаны непосредственно с процессами осушения болотной экосистемы, при которых происходит разрушение растительных пигментов. Изменение количества тетрапирролов хлорофильной природы и каротиноидов может быть индикатором, отражающим функциональное состояние торфяных залежей естественных и нарушенных болотных экосистем, то есть степени активности протекающих в них микробиологических и химических процессов.

**Таблица 6.** Содержание тетрапиррольных пигментов и каротиноидов в образцах торфа верхового типа естественной, нарушенной и восстанавливаемой болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири

**Table 6.** Content of tetrapyrrol pigments and carotenoids in samples of bog peats with natural, disturbed and recoverable bog ecosystems in Belarus and Western Siberia

Индекс образца Sample index	Феофитин а Pheophytin a	Феофитин б Pheophytin b	Феофобид а Pheophorbide a	Хлорофилл а Chlorophyll a	Хлорофилл б Chlorophyll b	Неоксантин Neoxanthine	Лютеин Lutein
	мкг/г сухой массы μg/g of dry weight						
Верховые торфа болота Червенское (Галое), Беларусь Bog peats of the bog Chervenskoe (Galoe) Belarus							
H-151	0,53	0,22	н.о.*/ND			н.о./ND	н.о./ND
H-152	1,56	1,03					0,09
O-155	4,77	2,12					
O-156	3,53	1,41					4,21
Верховые торфа болота Темное, Западная Сибирь Bog peat of the bog Temnoe, Western Siberia							
H-6	2,49	1,46	0,81	1,79	2,86	0,99	0,49
O-10	1,12	0,34	0,13	н.о./ND	н.о./ND	3,58	н.о./ND

\* н.о. – не обнаружено/ND – not determined.

## Заключение

Методом ГХ/МС идентифицированы около 150 соединений хлороформ-метанольного экстракта верховых нативных и осушенных торфов Беларуси и Западной Сибири, представленные главным образом алифатическими структурами (*n*-алканами, *n*-алкан-2-онами, *n*-альдегидами, жирными кислотами и их эфирами), а также изопреноидами, включающими сескви-, ди-, тритерпены, стероиды и ациклические соединения. Среди соединений с ароматическим кольцом в заметных количествах обнаружены токоферолы.

В результате проведенного исследования установлены различия и общие черты в составе органических соединений экстрактов верховых торфов ненарушенных и осушенных участков болот Беларуси и Западной Сибири и показано, что наибольшим качественным и количественным изменениям при осушении подвержены циклические изопреноиды.

Также стоит отметить существенные качественные и количественные различия в содержании производных хлорофилла и каротиноидов в образцах торфа нативной и осушенной торфяных залежей. Выявленные различия могут быть обусловлены как разным ботаническим составом исследуемых образцов, так и процессами нарушения болотной экосистемы при осушении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамбалов Н.Н., Ракович В.А. Роль болот в биосфере. – Минск: Беларус. наука, 2005. – 287 с.
2. Курзо Б.В. Закономерности формирования и проблемы использования сапропеля. – Минск: Беларус. наука, 2005. – 223 с.
3. Битуминозные торфа Томской области / В.С. Архипов, Ю.И. Прейс, В.К. Бернатонис, С.Г. Маслов, Н.А. Антропова. – Томск: STT, 2008. – 240 с.
4. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 21–25.
5. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1985. – 168 с.
6. Коржов Ю.В., Коронатова Н.Г. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 213–220.
7. Состав углеводов органического вещества торфов юга Западной Сибири / О.В. Серебренникова, Ю.И. Прейс, П.Б. Кадьячагов, Е.В. Гуляя // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
8. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 77–82.
9. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Прейс Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18. – DOI: 10.7868/S0023117714020121.
10. Торфяные месторождения и их разведка / С.Н. Тюремнов, И.Ф. Ларгин, С.Ф. Ефимова, Е.И. Скобеева. – М.: Недра, 1977. – 264 с.
11. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 318 с.
12. Dark E., Schoefs B., Lemoine Y. Improved liquid chromatographic method for the analysis of photosynthetic pigments of higher plants // Journal of Chromatography. – 2000. – V. 876. – P. 111–116.
13. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC- chromatography, visible and mass spectroscopy studies / S.V. Milenkovic, J.B. Zvezdanovic, T.D. Andelkovic et. al. // Advanced technologies. – 2012. – V. 1. – P. 16–24.
14. Extraction and characterization of some natural plant pigments / H.-O. Boo, S.-J. Hwang, C.-S. Bae, S.-H. Park, B.-G. Heo, S. Gorinstein // Industrial Crops and Products. – 2012. – V. 40. – P. 129–135.
15. Lozano V.A., Pena A.M., Duran-Meras I. Four-way multivariate calibration using ultra-fast high-performance liquid chromatography with fluorescence excitation-emission detection. Application to the direct analysis of chlorophylls a and b and pheophytins a and b in olive oils // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2013. – V. 125. – P. 121–131.
16. Аверина Н.Г., Поликарпова Н.Н. Растительные пигменты в торфе // Известия АН БССР. Сер. химич. наук. – 1981. – № 1. – С. 102–106.
17. Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis / I. Jerković, Z. Marijanović, M. Gugić, M. Roje // Molecules. – 2011. – V. 16. – P. 7936–7948.
18. Wiyono B., Tachibana S., Tinambunan D. Chemical composition of pine resin, rosin and turpentine oil from west Java // J. Forest. Res. – 2006. – № 3. – P. 7–17.
19. Hjulström B., Isaksson S., Hennius A. Organic geochemical evidence for pine tar production in Middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age // J. Archaeol. Sci. – 2006. – № 33. – P. 283–294.

20. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирного масла весенней лапки пихты сибирской // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 71–75.
21. Изучение состава и антиокислительной активности продуктов водно-паровой дистилляции пихты сибирской (*Abies sibirica Ledeb*) / В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, Т.Т. Куряева, К.А. Дычко // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 83–88.
22. Bower C.L., Rowe J.W. Extractives of jack pine bark: Occurrence of (+)-13-epimanoyl oxide and related labdane diterpenes // Phytochemistry. – 1967, January. – V. 6. – Iss. 1. – P. 151–153.
23. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms / J.M. Moldowan, J.E.P. Dahl, B.J. Huizinga, F.J. Fago, L.J. Hickey, T.M. Peakman, D.W. Taylor // Science. – 1994. – V. 265. – P. 768–771.
24. Computational selections of terpenes present in the plant *Calotropis gigantea* as mosquito larvicides by blocking the sterol carrying protein, AeSCP-2 / K.P. Suresh, A. Chezhian, R.P. Senthil, J. Sathiyapriya // Bangladesh J Pharmacol. – 2012. – № 7. – P. 1–5.
25. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History. – V. 2. 2005. Cambridge: University Press. 1155 p.
26. Ugur A., Sarac N., Duru M.E. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Endemic *Onopordum caricum* // Middle-East Journal of Scientific Research. – 2011. – № 8 (3). – P. 594–598.
27. Antioxidant and Cytotoxicity of  $\beta$ -Amyrin acetate fraction from *Bridelia ferruginea* Leaves / O.A. Fabiyi, O. Atolani, S.O. Adeyemi, G.A. Olatunji // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. – 2012. – № 2. – P. S981–S984.
28. О методике оценки современного прироста торфа болот / С.Э. Вомперский, А.Г. Ковалёв, Т.В. Глухова и др. // Болотные экосистемы севера Европы: разнообразие, динамика, углеродный баланс, ресурсы и охрана: Материалы Междунар. симпозиума. – Петрозаводск, 2006. – С. 48–59.
29. Trytek M., Janik E., Maksymiec W. The spectral and catalytic studies of chlorophylls and pheophytins in mimetic biotransformation of  $\alpha$ -pinene // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2011. – V. 223. – P. 14–24.
30. The Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Chlorophylls and Pheophytins / C.-Y. Hsu, P.-Y. Chao, S.-P. Hu et al. // Food and Nutrition Sciences. – 2013. – V. 4. – P. 1–8.

Поступила 30.04.2014 г.

UDC 553.972: 547.91:577.117.2+577.117.3

## THE COMPOSITION OF PEAT EXTRACTS FROM DRAINED AND NATURAL RAISED BOGS OF BELARUS AND WESTERN SIBERIA

**Olga V. Serebrennikova,**

Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia;  
Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: ovs49@yahoo.com

**Eugenia B. Strelnikova,**

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: seb9@yandex.ru

**Yulia I. Preis,**

Cand. Sc., Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: preisyui@rambler.ru

**Natalia G. Averina,**

Dr. Sc., Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,  
27, Academicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus. E-mail: averina@ibp.org.by

**Nikolai V. Kozel,**

Cand. Sc., Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,  
27, Academicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus. E-mail: kmu@tut.by

**Nikolai N. Bambalov,**

Dr. Sc., Academician, Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus,  
10, F. Skoriny street, Minsk, 220114, Belarus. E-mail: peatland@ecology.basnet.by

**Viacheslav A. Rakovich,**

Cand. Sc., Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus,  
10, F. Skoriny street, Minsk, 220114, Belarus. E-mail: mire4@tut.by

**Relevance** of the work is caused by the active reclamation of swamps and the lack of data on wetland drainage impact on chemical composition of peat deposits.

**The main aim of the study** is to characterize composition of peat extracts from natural and drained peat bogs in Belarus and Western Siberia.

**The methods used in the study:** high performance liquid chromatography, UV-spectrometry, chromatography-mass spectrometry.

**Results:** Using GC/MS the authors have identified more than 150 compounds represented by *n*-alkanes, *n*-alkan-2-ones, *n*-aldehydes, fatty acids and their esters, as well as isoprenoids, comprising sesqui-, di-, triterpenes, steroid compounds, acyclic and tocopherols in the chloroform-methanol extract of native upland and drained peat *щя* Belarus and Western Siberia. The composition of carotenoid and tetrapyrrole pigments was determined in peat acetone extract by high pressure liquid chromatography in combination with electron spectroscopy. Among the pigments chlorophylls *a* and *b*, pheophytin *a* and *b*, pheophorbide, lutein and neoxanthin were identified. It is shown that the highest sesqui-, di- and triterpenes, steroids, and carotenoids and tetrapyrroles undergo qualitative and quantitative changes when drying. As a result of drainage in peat raised bogs of Belarus the amount of steroids, sesqui- and diterpenes increased, in peats of Western Siberia – the amount of steroids, terpenes and tocopherols. Among the steroids the content of lanostan derivatives increased. As a result of drainage chlorophyll disappeared and neoxanthin amount increased in peat in pigment composition. The difference in the climatic conditions of Western Siberia and Belarus found its way in changes while drying swamps of individual terpenes. Later periods of thawing, especially marshes drained sites, and discharge of meltwater in Western Siberia create less favorable conditions for drying and cause low speed of oxidation occurring in peat deposits. As a result, in drained Belarus peat the variety of terpenes decreased significantly due to destruction of the least stable compounds, while in peats of Western Siberia these compounds are preserved.

**Key words:**

Peat, extractable organic compounds, aliphatic compounds, terpenes, steroids, carotenoids, tetrapyrroles.

**REFERENCES**

- Bambalov N.N., Rakovich V.A. *Rol bolot v biosphere* [The role of wetlands in the biosphere]. Minsk, Belarus. Nauka Publ., 2005. 287 p.
- Kurzo B.V. *Zakonomnosti formirovaniya i problemy ispolzovaniya sapropelya* [Laws of sapropel formation and the problems of its using]. Minsk, Belarus. Nauka Publ., 2005. 223 p.
- Arkhipov V.S., Preys Yu.I., Bernatonis V.K., Maslov S.G., Antropova N.A. *Bituminoznye torfa Tomskoy oblasti* [Bituminous peats of Tomsk region]. Tomsk, STT Publ., 2008. 240 p.
- Savelyeva A.V., Yudina N.V., Inisheva L.I. *Sostav guminovykh kislot torfov raznoy stepeni gumifikatsii* [Composition of humic acids in peats with various degree of humification]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2010, no. 5, pp. 21–25.
- Belkevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. *Himiya ekstraktsionnykh smol torfa i burogo uglya* [Chemical extraction of resins peat and brown coal]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 168 p.
- Korzhov Yu.V., Koronotova N.G. *Sostav geksan-kloroformnogo ekstrakta verhovyykh torfov yuzhnoy taygi Zapadnoy Sibiri* [The composition of hexane-chloroform extract of peat in southern taiga in West Siberia]. *Khimiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 3, pp. 213–220.
- Serebrennikova O.V., Preys Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. *Sostav uglevodorodov organicheskogo veshchestva torfov yuga Zapadnoy Sibiri* [Hydrocarbon composition of peat organic matter in the south of Western Siberia]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2010, no. 5, pp. 40–50.
- Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. *Osobennosti sostava lipidov verhovyykh i nizinykh torfov yuga Tomskoy oblasti* [Features of lipid composition of upland and lowland peat in the south of Tomsk region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 3, pp. 77–82.
- Strelnikova E.B., Serebrennikova O.V., Preys Yu.I. *Kislородсoderzhashchie organicheskie soedineniya bituminoznykh komponentov verhovyykh torfov yuga Zapadnoy Sibiri* [Oxygen-containing organic compounds in lipids of south Western Siberia bog peats]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2014, no. 2, pp. 12–18. DOI: 10.3103/S0361521914020128.
- Tyuremnov S.N., Largin I.F., Efimova S.F., Skobeeva E.I. *Torfyanые mestorozhdeniya i ikh razvedka* [Peat deposits and their exploration]. Moscow, Nedra Publ., 1977. 264 p.
- Lishtvan I.I., Korol N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [Basic properties of peat and methods of their determination]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 318 p.
- Dark E., Schoefs B., Lemoine Y. Improved liquid chromatographic method for the analysis of photosynthetic pigments of higher plants. *Journal of Chromatography*, 2000, vol. 876, pp. 111–116.
- Milenković S.V., Zvezdanović J.B., Anđelković T.D. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC- chromatography, visible and mass spectroscopy studies. *Advanced technologies*, 2012, vol. 1, pp. 16–24.
- Boo H.-O., Hwang S.-J., Bae C.-S., Park S.-H., Heo B.-G., Gorinstein S. Extraction and characterization of some natural plant pigments. *Industrial Crops and Products*, 2012, vol. 40, pp. 129–135.
- Lozano V.A., Pena A.M., Duran-Meras I. Four-way multivariate calibration using ultra-fast high-performance liquid chromatography with fluorescence excitation–emission detection. Application to the direct analysis of chlorophylls *a* and *b* and pheophytins *a* and *b* in olive oils. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, vol. 125, pp. 121–131.
- Averina N.G., Polikarpova N.N. *Rastitelnye pigmenty v torfe* [Plant pigments in peat]. *Izvestiya AN BSSR. Ser. khimich. Nauk*, 1981, no. 1, pp.102–106.
- Jerković I., Marijanović Z., Gugić M., Roje M. Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis. *Molecules*, 2011, vol. 16, pp. 7936–7948.
- Wiyono B., Tachibana S., Tinambunan D. Chemical composition of pine resin, rosin and turpentine oil from west Java. *J. Forest. Res.*, 2006, no. 3, pp. 7–17.
- Hjulström B., Isaksson S., Hennius A. Organic geochemical evidence for pine tar production in Middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age. *J. Archaeol. Sci.*, 2006, no. 33, pp. 283–294.
- Efremov E.A., Efremov A.A. *Komponentny sostav i fiziko-khimicheskie kharakteristiki efirnogo masla vesenney lapki pikhty sibirskoy* [Component composition and physico-chemical characteristics of the essential oil of the spring foot Siberian fir]. *Khimiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 4, pp. 71–75.
- Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Kuryaeva T.T., Dychko K.A. *Izuchenie sostava i antiokislitelnoy aktivnosti produktov vodno-parovoy distillyatsii pikhty sibirskoy (Abies sibirica Ledeb)* [Study

- of the composition and antioxidant activity of the products of water-steam distillation of Siberian fir (*Abies sibirica Ledeb*). *Khimiya rastitel'nogo syrya*, 2009, no. 4, pp. 83–88.
22. Bower C.L., Rowe J.W. Extractives of jack pine bark: Occurrence of (+)-13-epimanoyl oxide and related labdane diterpenes. *Photochemistry*, 1967, January, vol. 6, Iss. 1, pp. 151–153.
  23. Moldowan J.M., Dahl J.E.P., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., Taylor D.W. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 1994, vol. 265, pp. 768–771.
  24. Suresh K.P., Chezhan A., Senthil R.P., Sathiyapriya J. Computational selections of terpenes present in the plant *Calotropis gigantea* as mosquito larvicide's by blocking the sterol carrying protein, AeSCP-2. *Bangladesh J Pharmacol*, 2012, no. 7, pp. 1–5.
  25. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. Vol. 2, 1155 p.
  26. Ugur A., Sarac N., Duru M.E. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Endemic *Onopordum caricum*. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2011, no. 8 (3), pp. 594–598.
  27. Fabiyi O.A., Atolani O., Adeyemi S.O., Olatunji G.A. Antioxidant and Cytotoxicity of  $\beta$ -Amyrin acetate fraction from *Bridelia ferruginea* Leaves. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2012, no. 2, pp. S981–S984.
  28. Vompersky S.E., Kovalyov A.G., Glukhova T.V. O metodike otsenki sovremennogo prirosta torfa bolot [On a technique of estimation of contemporary apparent rate of peat accumulation]. *Materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Bolotnye ekosistemy severa Evropy: raznoobrazie, dinamika, ugleodny balans, resursy i okhrana»* [Proc. Int. Symp. Mire Ecosystems in Northern Europe: Diversity, Dynamics, Carbon Balance, Resources and Conservation]. Petrozavodsk, 2006. pp. 48–59.
  29. Trytek M., Janik E., Maksymiec W. The spectral and catalytic studies of chlorophylls and pheophytins in mimetic biotransformation of  $\alpha$ -pinene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 223, pp. 14–24.
  30. Hsu C.-Y., Chao P.-Y., Hu S.-P. The Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Chlorophylls and Pheophytins. *Food and Nutrition Sciences*, 2013, vol. 4, pp. 1–8.

Received: 30 April 2014.