

*В. Н. БУРКОВА, Е. А. КУРАКОЛОВА, С. И. ПИСАРЕВА,
А. М. ОПАЛИНСКАЯ*

ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

С помощью модельной реакции инициированного окисления кумола в нефтях обнаружены соединения, способные тормозить радикально-цепные процессы окисления [1]. Установлено, что основная часть их концентрируется в смолах и асфальтенах [2]. Позже было показано присутствие ингибиторов окисления в битумоидах нефтематеринских пород и горючих сланцев [3, 4]. Дальнейшее развитие исследований позволило выявить закономерность в уменьшении антиокислительных свойств нефтей с увеличением глубины их залегания [5], на основании чего предложено использовать антиокислительную способность нефтей в качестве показателя их катагенетической превращенности.

Известно также [6, 7], что многие соединения живых организмов обладают антиокислительной и антирадикальной активностью и выполняют защитную функцию, ингибируя перекисное окисление липидов в клеточных мембранах. Наибольшая физиологическая активность отмечена для фенолов высших растений (токоферолы) и различных хиноидных соединений (убихиноны аэробных организмов, полиоксифиноновые пигменты).

Накопленная информация дает основания предположить, что антиоксиданты исходного живого органического вещества (ОВ) наследуются осадочным ОВ и тормозят радикальные, в том числе и окислительные, процессы его биогеохимической трансформации. Поэтому антиокислительная активность может служить эволюционным показателем стабилизированности ОВ в прогрессивном литогенезе. Для доказательства этого предположения необходимы исследования ингибирующих свойств в ряду живое ОВ—осадок—порода—нефть.

Настоящая статья является первым этапом работы в этом направлении и посвящена анализу ингибиторов окисления в липидной фракции ОВ осадков и исходной биоты.

Были исследованы осадки и планктонные организмы высокоминерализованных озер, а также осадки и высшие водные растения пресноводных озер Западной Сибири. По содержанию органического углерода (C_o) и фациальным условиям захоронения все исследованные осадки являются потенциальными сланце- и/или нефтематеринскими породами. Более детальная характеристика объектов исследования приведена в работе [8]. Липидное ОВ выделяли из осадков и биомассы по единой методике, изложенной в [9].

Содержание ингибиторов окисления определяли кинетическим методом с помощью модельной реакции инициированного окисления кумола при 60 °С в присутствии инициатора — азобисизобутиронитрила [10]. Метод является достаточно простым и позволяет оценивать по кинетиче-

ским параметрам k_7 (константа скорости взаимодействия ингибитора с пероксидным радикалом, л/моль · с) и $fn[InH]$ (концентрация антиоксидантов, моль/кг) содержание и реакционную активность антиоксидантов в сложной многокомпонентной смеси без их предварительного выделения и разделения. Константу скорости ингибирования и содержание антиоксидантов рассчитывали из следующих соотношений:

$$\tau = f[InH]/W_i, \quad (1)$$

$$\Delta O_2/RH = -2,3k_3/k_7[\lg(1 - t/\tau)], \quad (2)$$

где τ — период индукции; f — коэффициент ингибирования, равный числу реакционных цепей, обрываемых на одной молекуле ингибитора; W_i — скорость зарождения радикалов, ведущих цепь окисления; ΔO_2 — количество поглощенного кислорода; k_3 — константа скорости продолжения цепи; RH — углеводород (кумол).

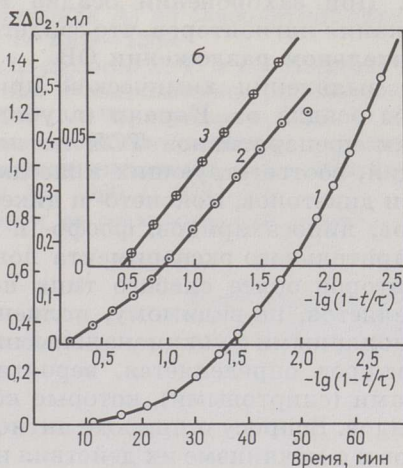
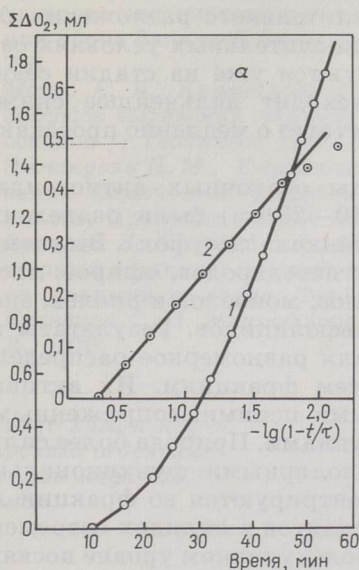
Время расходования ингибиторов (период индукции) определяли по кинетическим кривым как точку пересечения двух прямых — прямой, на которую «выходит» реакция после израсходования ингибиторов, и касательной к кинетической кривой с тангенсом угла наклона вдвое меньшим, чем у первой прямой.

По экспериментально определенному τ и с использованием соотношений (1) и (2) для исследуемых объектов рассчитаны кинетические характеристики k_7 и $fn[InH]$ (таблица; рисунок). Видно, что в липидах

Кинетические характеристики ингибиторов окисления и их содержание в липидах современных озерных осадков и биомассы

Объект; глубина, см	$k_7 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с	$k_7 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$	$fn[InH] \cdot 10^{-2}$ моль/кг
Оз. Карачи			
Фитопланктон	—	$9,7 \pm 1,0$	13,0
Зоопланктон	—	$10,5 \pm 2,0$	3,0
Осадок:			
0—10	$1,5 \pm 0,2$	$9,7 \pm 1,0$	16,0
10—20	$4,7 \pm 0,3$	$9,8 \pm 2,0$	32,0
20—75	$5,5 \pm 0,5$	$10, \pm 1,0$	30,0
75—120	$5,3 \pm 0,5$	$9,3 \pm 2,0$	30,0
Оз. Тухлое			
Осадок:			
5—40	$8,9 \pm 2,0$	$9,4 \pm 2,0$	26,5
40—90	$11,0 \pm 2,0$	$10,0 \pm 2,0$	24,0
Оз. Кирек (центр)			
Роголистник	$7,3 \pm 0,5$	$14,8 \pm 1,0$	35,0
Рдест	—	$13,8 \pm 2,0$	92,0
Осадок:			
0—50	$5,6 \pm 0,5$	$12,1 \pm 2,0$	14,0
50—100	$4,2 \pm 0,3$	$13,6 \pm 2,$	21,0
100—200	$3,7 \pm 0,2$	$15,9 \pm 2,0$	17,0
200—300	$4,1 \pm 0,5$	$11,1 \pm 1,0$	15,0
300—350	$4,8 \pm 0,5$	$13,8 \pm 2,0$	11,0
Оз. Кривое			
Осадок:			
0—50	$8,0 \pm 0,5$	$7,2 \pm 2,0$	17,3

планктонных организмов присутствует один тип ингибиторов окисления. Липиды высших водных растений содержат два типа ингибиторов, различающихся реакционной активностью и концентрацией. Следует отметить, что исследованные образцы липидов различных биопродукторов резко различаются суммарным содержанием антиоксидантов. В липидах высших водных растений содержание антиоксидантов в несколько раз выше, чем в липидах планктонных организмов.



Кинетические кривые поглощения кислорода в реакции инициированного окисления кумола с добавками липидов, выделенных из различных объектов, (1) и полулогарифмические анаморфозы этих кривых (2 и 3); объем реакционной смеси 10 мл, температура 60 °С: а — липиды синезеленых водорослей, навеска для анализа 9,95 мг; б — липиды осадка оз. Карачи (глубина 10—20 см), навеска для анализа 5,7 мг

В липидах осадков, формирование которых происходило в условиях сильного сероводородного заражения (оз. Карачи), по сравнению с исходной биомассой уже в поверхностном слое появляется новый тип ингибиторов. В результате содержание ингибиторов при захоронении осадка на глубину до 20 см увеличивается, а далее остается постоянным. В липидах осадков, захоронение которых происходило в слабовосстановительных условиях (пресноводное озеро Кирек) определены те же типы ингибиторов, что и в исходной биомассе, но со значительно меньшим суммарным содержанием.

Анализируя полученные результаты по биопродуктам, следует заключить, что активность ингибиторов окисления находится в прямой зависимости от эволюционного уровня организмов. Наличие в зоопланктоне оз. Карачи тех же ингибиторов, что и в фитопланктоне, показывает их унаследованный характер в трофической цепи фитопланктон—зоопланктон, которая была ранее установлена по химическому составу липидов [11].

Сравнение ингибирующей активности липидов осадков и исходной биомассы показывает, что, как правило, осадочное ОВ наследует типы ингибиторов от исходного живого ОВ.

Появление нового типа антиоксидантов в осадках оз. Карачи свидетельствует о дополнительном источнике ОВ, который в органической

геохимии практически не учитывается, — бактериальных липидах. Ранее отмечалось [12], что в некоторых осадках вклад бактериальных липидов может составлять до 80%. Микробиологические исследования (неопубликованные данные авторов настоящей статьи) основных физиологических групп бактерий показали, что наибольшее количество живых клеток в осадках оз. Карачи обнаруживается на глубине 10—20 см.

Необходимо отметить, что антиоксиданты в липидах осадков оз. Карачи в резковосстановительных условиях захоронения не расходуются, то есть там отсутствуют процессы окислительного разложения ОВ по цепному радикальному механизму. В окислительных условиях оз. Кирек антиоксиданты интенсивно расходуются уже на стадии седиментации. При захоронении осадка происходит дальнейшее снижение содержания ингибиторов, что свидетельствует о медленно протекающем окислительном разложении ОВ.

Для выявления химической природы осадочных антиоксидантов липиды осадка оз. Карачи (глубина 10—20 см) были разделены по классам препаративной ТСХ на пластинках 'силуфол'. Выделено 10 фракций, соответствующих классам: углеводов, эфиров, эпокси-, моно- и дикетонов, монокето- и дикетоолов, моноолов и диолов, эпокси-спиртов, липосахаридов, фосфо- и сульфолипидов. Результаты этого предварительного эксперимента показали равномерное распределение ингибиторов более слабого типа по всем фракциям. Их активность определяется, по-видимому, полиеновыми цепями, сопряженными со слабополярными функциональными группами. Природа более сильных ингибиторов определяется, вероятно, полярными функциональными группами (спиртовыми), которые концентрируются во фракции липосахаридов. Вопросу о природе антиоксидантов в липидах современных осадков и о механизме их действия на молекулярном уровне посвящено отдельное исследование, поэтому в настоящем сообщении он не рассматривается.

Антиоксиданты были обнаружены в липидах осадков двух исследованных озер, сходных по фациальным условиям осадконакопления с оз. Карачи. Установлено присутствие аналогичных типов ингибиторов. Повышенное содержание ингибиторов отмечается в дистрофном озере Тухлое, пониженное — в высокопродуктивном озере Кривое.

Полученные результаты подтверждают, что осадок наследует определенные типы ингибиторов, и это позволяет использовать их в качестве дополнительных биологических маркеров. В процессе формирования осадочного ОВ антиоксиданты расходуются с различной интенсивностью, которая зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления и степени трофии водоема. Таким образом, ингибиторы окисления в современных осадках имеют защитную функцию: они предотвращают окисление липидного ОВ и тем самым способствуют формированию пород с более высоким нефтематеринским потенциалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sidorenko A. A., Kryazhev Ju. G., Tsepalov V. F. et al. Quantitative estimation of stabiliser in petroleum and its compounding using a model reaction // *React. Kinet. Cabal. Lett.* 1977. V. 6. N 1. P. 1—8.
2. Сидоренко А. А. Исследование ингибирующей способности нефтей и их компонентов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1979.
3. Боголюбов В. М., Писарева С. И., Сидоренко А. А. и др. Исследование антиокислительных свойств горючих сланцев // *Геохимия горючих сланцев: Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф.* Таллин, 1982.
4. Иванцова В. В., Буркова В. Н., Дворкина Г. И. и др. Ингибирующая активность как показатель генетического единства нефтей и РОВ // *Эволюция нефтеобразования в истории Земли: Тез. докл. 4-го Всесоюз. сем.* 1984. С. 312—313.

5. Зейналов Э. Б., Мехтиев Ш. М. Ингибирующая активность нефтей // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 197—200.
6. Заславский Ю. А., Храпова Н. Г. Участие убихинона в антирадикальных и антиоксидантных свойствах липидов // Биофизика. 1977. Т. 22. С. 359—361.
7. Максимова О. Б., Кривошекова О. Е., Степаненко Л. С. и др. Изофлавоны и стильбены ядровой древесины *Maackia amurensis* // Химия природ. соедин. 1985. № 6. С. 775—781.
8. Буркова В. Н., Кураколова Е. А., Матис Е. Я. и др. Изотопный состав углерода органического вещества современных озерных осадков и древних пород Западной Сибири // Горючие сланцы. 1986. Т. 3. № 3. С. 240—246.
9. Матис Е. Я., Кураколова Е. А., Буркова В. Н. Сравнительная оценка способов выделения липидов (битумоида А) из слаболитифицированных осадков // Геохимия. 1986. № 9. С. 1366—1369.
10. Эммануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т. и др. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов; Препринт / ИФХ АН СССР. — Черногловка, 1976. С. 35.
11. Буркова В. Н., Матис Е. Я. Каротиноидные пигменты в современных озерных осадках и их связь с биопродуктами ОВ // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 274—276.
12. Кузнецов С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. — Л., 1970.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию

18. 05. 1987

Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск

V. N. BURKOVA, E. A. KURAKOLOVA, S. I. PISAREVA,
A. M. OPALINSKAYA

ANTIOXIDANTS IN THE ORGANIC MATTER OF RECENT SEDIMENTS

For the first time the inhibiting properties of lipids of recent sediments have been established. On an example of various objects (aquatic biota and sediments formed in different environmental conditions) it has been shown that the inhibiting properties of living organisms are derived from the organic matter of sediments and may serve as a peculiar biological indicator.

In the process of formation of sedimentary organic matter antioxidants are consumed with different intensity, depending upon the oxidative-reductive depositional environment. In the oxidative conditions they are used up, while in the reductive conditions they are accumulated. Hence, in the early stages of organic matter transformation antioxidants serve as a 'protecting' agent, preventing lipid material oxidation and contributing to the formation of rocks of high oil-parent potentiality.

Academy of Sciences of the USSR,
Siberian Branch,
Institute of Oil Chemistry
Tomsk