

А. М. ОПАЛИНСКАЯ, В. Н. БУРКОВА, Т. В. БЕЛОУСОВА,  
В. Я. АНДРУХОВА

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В БИОТЕ, ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО БАЙКАЛА

Согласно общепринятой классификации ингибиторов окисления, акцепторами пероксидных радикалов (антиоксидантами (АО)) являются соединения с функциональной группой, которая имеет подвижный атом углерода, — фенолы, первичные и вторичные амины, ароматические тиолы [1—3]. В более узком смысле термин антиоксидант обозначает вещество, которое, вступая в реакцию с окислительными свободными радикалами, тем самым уменьшает их концентрацию в реакционной среде.

Среди АО для нас наибольший интерес представляют природные АО — биологически активные вещества растительного и животного происхождения, способные тормозить свободнорадикальное окисление липидов.

Есть основания для предположения, что АО исходного живого органического вещества (ОВ) наследуются осадочным ОВ после отмирания биоты и захоронения ее в осадок. Фоссилизруемые АО играют весьма важную роль, поскольку предотвращают окислительную деструкцию липидов и способствуют их накоплению и сохранению в раннем диагенезе.

Для изучения таких АО наилучшим образом подходят озерные отложения, которые — в отличие от морских осадков — характеризуются высокой концентрацией ОВ и его однотипностью. Известно, что АО накапливаются в резковосстановительных фациях высокоминерализованных водоемов и расходуются в окислительных фациях пресноводных озер [4].

В этом плане особый интерес представляет ультрапресное озеро Байкал, где процессы седиментации ОВ протекают в окислительной обстановке при насыщении водного слоя кислородом (на 10—15 %) практически до самого дна, а для донных отложений характерны средний уровень восстановленности и переходный (между окислительным и восстановительным) IV тип диагенеза [5].

Геохимические особенности седиментогенеза в оз. Байкал таковы, что правомерно предположить, что большая часть АО водной биоты должна быть израсходована еще до захоронения в осадок. Поэтому количественное сравнение АО в биоте и воде с АО в осадках позволит выявить районы с высоким содержанием ингибиторов окисления аллохтонного происхождения.

С этой целью исследовали АО некоторых представителей фито- и зоопланктона, в том числе и эндемичных форм оз. Байкал. Биоту (табл. 1) и водные пробы (из района портов, стока и пруда Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), дельт рек Стволовая, Капустинская, Шоловинки, Мурино и Бабха) отбирали летом 1986 г. и весной 1987 и 1988 гг.

Содержание АО в липидных концентратах,  
полученных из биопродуцентов, отобранных в оз. Байкал

АО content in the lipid concentrates  
obtained from the bioproducers of Lake Baikal

Биопродуцент (место и время отбора пробы)	Липиды, % на сухой остаток	АО $\times 10^2$ , моль/кг
<i>Eladea</i> (район Больших Котов, VIII.86)	4,0	8,8
<i>Draparnaldia pamila</i> (район Больших Котов, VIII.86)	19,3	8,8
<i>Cladophora glamoroda</i> (район Больших Котов, VIII.86)	5,7	2,9
<i>Tetraepopsis reticulatum</i> (у о. Большой Ушканий, V.87)	2,31	9,5
<i>Stephanodiscus binderanus</i> , <i>Synedra</i> (в 3 км от устья р. Баргузин, V.87)	7,42	3,7 9,8
<i>Melosira baicalensis</i> (в 3 км от мыса Узур, 1987)	6,50	0*
<i>Mel. baicalensis</i> , <i>Steph. binderanus</i> , <i>Ulithrix zonata</i> (пролив Малое море, VII.87)	16,51	0*
<i>Ulithrix zonata</i> (напротив мыса Большой Солонцовый с гл. 2 м, VII.87)	48,51	0*
<i>Synedra</i> (пролив Малое море, VII.87)	7,77	0*
<i>Epischura baicalensis</i> Sars., <i>Synedra</i> (напротив устья р. Капустинская, VII.87)	12,96	0*
<i>Ep. baicalensis</i> , <i>Mel. baicalensis</i> (напротив устья р. Стволовая, VII.87)	22,17	0*
<i>Ep. baicalensis</i> , <i>Cyclops kolensis</i> Lill (порт Северо- Байкальск, VII.86)	24,70	0*
50 % <i>Steph. binderanus</i> , 35 % <i>Mel. baicalensis</i> (порт Усть- Баргузин, V.88)	7,1	0*
30 % <i>Mel. baicalensis</i> , 65 % <i>Binuclearia tatrona</i> (у пос. Хужир, V.88)	3,85	8,7
55 % <i>Mel. baicalensis</i> , 10 % <i>Mel. ist.</i> , 15 % <i>Stephanodiscus</i> , 10 % <i>Dinobryon bavaricum</i> (в 3 км от пос. Турка, V.88)	4,26	0*
90 % <i>Mel. baicalensis</i> , 6 % <i>Binuclearia</i> (V.88)	2,89	0*
Фитопланктон диатомовый	2,2	24,3
Макрофиты, <i>Nostoc</i> (у пос. Харанцы, V.88)	0,93	13,3**
Макрофиты-хара (у пос. Харанцы, V.88)	1,36	10,7**
Биота обрастания камней (оз. Байкал, сток пруда- аэратора ВЦБК, VI.88)	6,4	25,5
10 % <i>Ep. baicalensis</i> , 40 % <i>Cycl. kolensis</i> , 50 % зоофито- планктон (диатомовый) (порт Нижнеангарск, VI.88)	1,4	5,5
90 % <i>Ep. baicalensis</i> , 50 % <i>Cycl. kolensis</i> (у пос. Давша, VI.86)	0,6	4,5

\* — окисление, \*\* — сильного.

Пробы донных отложений взяты в южной котловине озера в июне-августе 1986 г. во время экспедиции научно-исследовательского судна «Академик Верещагин» Лимнологического института СО АН СССР. Осадки отбирали дночерпателем из поверхностного слоя; в литоральной зоне по профилям через каждые 1000 м, а в районе пром сброса ВЦБК через каждые 500 м (25 профилей), в пелагиали по разрезам с интервалом 2 тыс. м (10 разрезов). В первом случае толщина водного слоя составляла 5, 10, 20, 50, 100 и 200 м, во втором — 400, 600, 800 и 1000 м. В общей сложности отобрано 150 проб осадков.

Липидное ОВ экстрагировали из проб спиртохлороформной смесью

по собственной методике [6]. Содержание АО в липидах определяли кинетическим методом с помощью модельной реакции иницированного окисления кумола [7, 8].

Чтобы оценить влияние различных характеристик донных отложений (содержание ОВ, углеводов (УВ), полициклоароматических соединений (ЩА), липидов, хлоринов, гранулометрический состав осадков) на содержание АО в их липидах, перечисленные показатели проанализированы с использованием метода корреляционного анализа. Данные обрабатывали на вычислительной машине по индивидуальной программе.

## Обсуждение результатов

Биопродукты, отобранные в различных районах оз. Байкал, по содержанию АО можно разделить на три основные группы. В большей части исследованной биоты АО отсутствуют или их содержание весьма незначительно (табл. 1). Это согласуется с данными о содержании АО в липидах фито- и зоопланктона гипергалинных озер Западной Сибири [4]. Основное количество АО в оз. Байкал производит диатомовый фитопланктон, носток и хара — среднее содержание  $10 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, что сопоставимо с результатами изучения в этом аспекте пресноводных озер Западной Сибири [4].

Известно [5], что диатомовый фитопланктон служит основным поставщиком в оз. Байкал липидного органического материала и, следовательно, природных ингибиторов окисления.

Аномально много АО обнаружено в липидах биоты обрастания камней в стоке пруда-аэратора БЦБК ( $48 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, что в 4 раза выше фонового по остальной биоте). По-видимому, причина в более высокой концентрации фенольных соединений в воде пруда-аэратора и их биоассимиляции живыми организмами водоема. Повышенное содержание здесь фенольных соединений отмечалось и раньше [5], а биоассимиляция различных токсикантов низшими организмами описана зарубежными учеными [9].

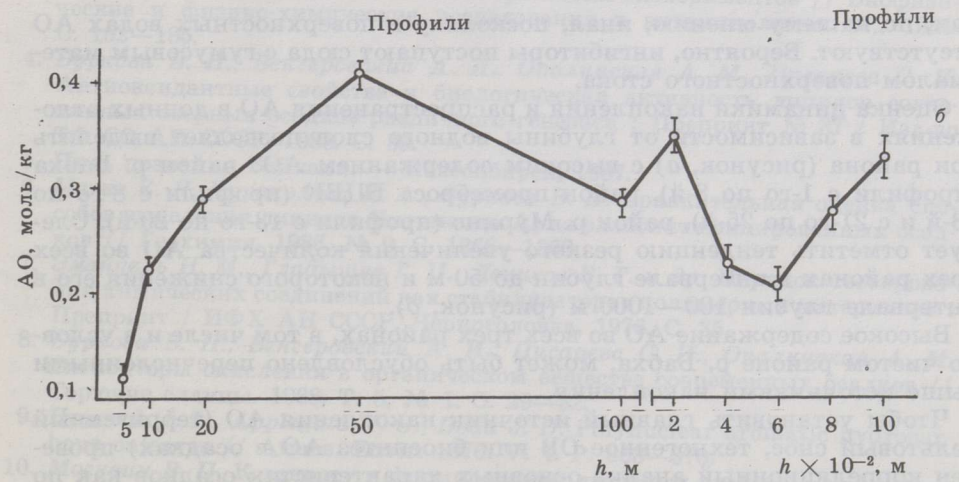
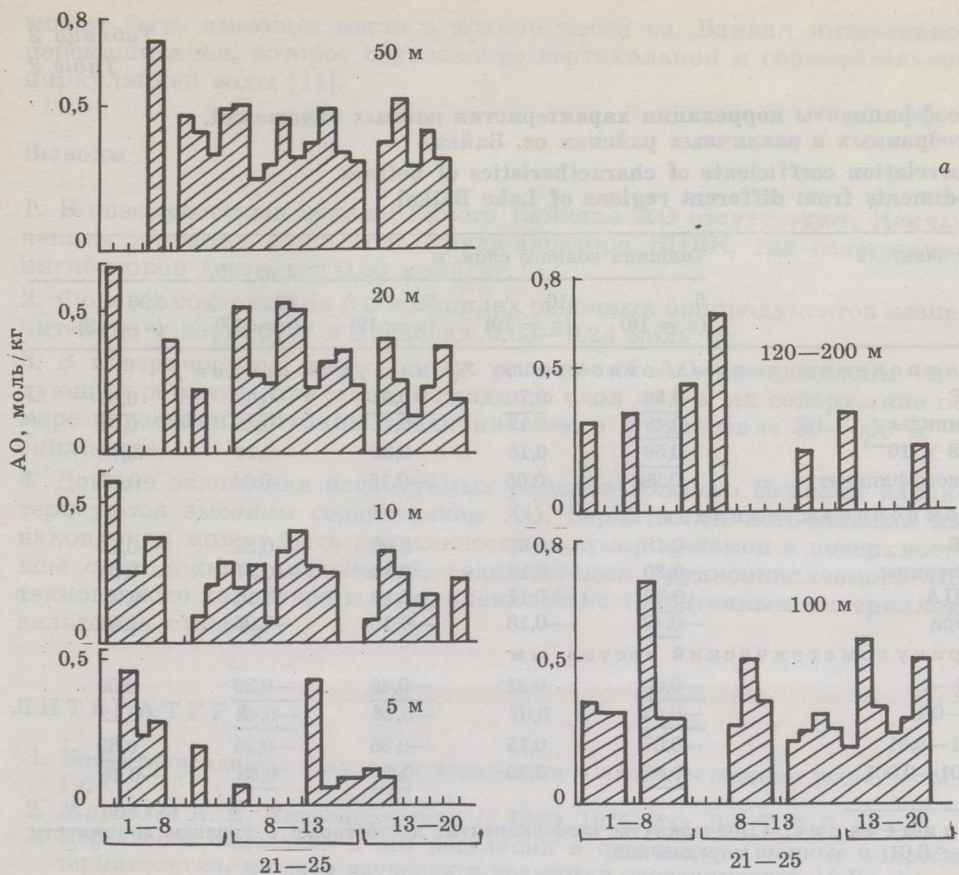
Судя по антиокислительным свойствам поверхностных вод, отобранных в различных районах Байкала, АО в них нет. Поскольку в биопродуктах их мало, а вода насыщена кислородом, можно объяснить отсутствие ингибиторов окисления в байкальской воде тем, что они интенсивно расходовались в процессе минерализации в седиментогенезе.

В липидах донных отложений (рисунок) АО значительно больше, чем в биоте.

К источникам АО, концентрации которых в осадках выше фоновых, предположительно, можно отнести деятельность микроорганизмов в поверхностном слое донных отложений Южного Байкала, ранний диагенез которых протекает в восстановительных условиях. Восстановительные процессы в поверхностных слоях донных отложений оз. Байкал, наличие которых доказано рядом исследователей [5], являются характерной особенностью этого водоема, а накопление АО в восстановительных обстановках микроорганизмами установлено для осадков гипергалинных озер Западной Сибири [10].

К локальным участкам накопления АО в донных отложениях относятся районы Южного Байкала, подверженные антропогенному влиянию. Среди наиболее значительных каньон сброса БЦБК, который вносит 35 % целлюлозы и 32 % лигнина [5] — типичных АО. Судя по экспериментальным данным, это фактически единственный в озере район с высоким содержанием АО в воде.

В районе дельт рек Бабха и Мурино тоже установлено повышенное содержание АО. Однако природа накопления АО в дельтовых участ-



Распределение АО в липидах донных отложений южного Байкала в зависимости от толщины водного слоя  $n$ : а — по профилям от 5 до 200 м; б — до 1000 м

Distribution of AO in bottom sediment lipids of Southern Baikal depending on depth  $n$ : а — by profiles from 5 to 200 m, б — down to 1000 m

Коэффициенты корреляции характеристик донных отложений,  
отобранных в различных районах оз. Байкал  
Correlation coefficients of characteristics of bottom  
sediments from different regions of Lake Baikal

Показатель	Толщина водного слоя, м				
	5 (n = 18)	10 (n = 19)	20 (n = 19)	50 (n = 17)	100 (n = 22)
Компоненты донных отложений, % на сухой осадок					
ОВ	<u>0,53</u>	0,70	0,64	0,32	0,07
Липиды	<u>0,49</u>	-0,12	0,15	<u>0,25</u>	0,04
УВ $\times 10^{-3}$	<u>0,58</u>	0,15	0,33	-0,14	-0,16
$\beta$ -коэффициент	0,29	0,06	-0,15	-0,04	0,07
Компоненты липидов, %					
УВ	-0,18	-0,01	-0,09	-0,22	-0,10
Хлорины	-0,20	0,18	0,12	-0,17	-0,07
ПЦА	0,39	-0,17	0,13	0,14	0,05
Сера	<u>-0,42</u>	-0,18	-0,16	-0,03	0,04
Гранулометрический состав, мм					
10—1	<u>-0,00</u>	0,22	<u>-0,46</u>	<u>-0,39</u>	0,09
1—0,1	<u>-0,42</u>	0,07	<u>-0,23</u>	<u>-0,48</u>	0,12
0,1—0,01	-0,07	0,15	-0,36	-0,36	<u>0,62</u>
0,01—0,001	<u>0,60</u>	0,36	<u>0,51</u>	<u>0,63</u>	-0,26

Примечание: Подчеркнуты коэффициенты, достоверные с уровнем значимости  $P < 0,01$ ;  $n$  — число определений.

как, по нашему мнению, иная, поскольку в поверхностных водах АО отсутствуют. Вероятно, ингибиторы поступают сюда с гумусовым материалом поверхностного стока.

Оценка динамики накопления и распространения АО в донных отложениях в зависимости от глубины водного слоя позволяет выделить три района (рисунок, а) с высоким содержанием АО: район р. Бабха (профили с 1-го по 8-й), район промброса БЦБК (профили с 8-го по 13-й и с 21-го по 25-й), район р. Мурино (профили с 13-го по 20-й). Следует отметить тенденцию резкого увеличения количества АО во всех трех районах в интервале глубин до 50 м и некоторого снижения его в интервале глубин 100—1000 м (рисунок, б).

Высокое содержание АО во всех трех районах, в том числе и в условно чистом районе р. Бабха, может быть обусловлено перечисленными выше источниками накопления.

Чтобы установить главный источник накопления АО (терригенный дельтовый снос, техногенное ОВ или биосинтез АО в осадках) проведен корреляционный анализ основных характеристик осадков как по выделенным районам, так и по литорали и пелагиали южной части оз. Байкал (табл. 2). Достоверных различий между исследованными районами не установлено. Заслуживает внимания зависимость между содержанием АО и содержанием основных компонентов осадков в литорали от р. Бабха до р. Мурино независимо от районов. При глубине воды до 50 м наблюдается достоверная связь между содержанием АО и ОВ ( $P < 0,01$ ), которые накапливаются в глинистой фракции осадка. Наиболее достоверные корреляционные связи практически для всех характеристик осадка наблюдаются при толщине водного слоя 5 м, в то время как начиная с глубины 10 м они уже исчезают. Причиной этого

может быть имеющее место в южной части оз. Байкал интенсивное перемешивание, которое обусловлено вертикальной и горизонтальной циркуляцией воды [11].

## Выводы

1. В поверхностных водах Южного Байкала АО отсутствуют. Исключением является лишь вода пруда-азратора БЦБК, где содержание ингибиторов достигает 0,50 моль/кг.
2. Фоновое содержание АО в липидах основных биопродуцентов незначительно и варьирует в пределах 0,03—0,24 моль/кг.
3. В поверхностном слое донных отложений АО распределены следующим образом: при толщине водного слоя до 5 м их содержание по мере нарастания глубины увеличивается, а в интервале 50—600 м — снижается.
4. Донные отложения исследуемых районов Южного Байкала характеризуются высоким содержанием АО. Вероятными источниками их накопления может быть деятельность микроорганизмов в поверхностном слое донных отложений, седиментация трудноокисляемого ОВ техногенного характера и поступление АО с терригенным материалом дельтовых стоков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. — М., 1975.
2. Журавлев А. И. Антиокислители // БМЭ. 1975. Изд. 3-е. Т. 2. С. 33—36.
3. Перекисное окисление и его регуляция в организме. Спорные вопросы терминологии, методов изучения и трактовки экспериментов // Биофизические и физико-химические исследования в витаминологии. М., 1981. С. 162—185.
4. Буркова В. Н., Венгеровский А. И., Опалинская А. М., Писарева С. И. Антиоксидантные свойства и биологическая активность липидов современных озерных осадков различного генезиса : Препринт № 37 / Изд-во ТФ СО АН СССР. 1988. С. 39.
5. Путь познания Байкала. — Новосибирск, 1987.
6. 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.
7. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Г. и др. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов : Препринт / ИФХ АН СССР. Черноголовка, 1976. С. 35.
8. Буркова В. Н., Венгеровский А. И., Писарева С. И., Опалинская А. М. Ингибиторы окисления в органическом веществе современных осадков // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 1. С. 29—32.
9. Hancock J. L., Applegate H. G., Dodd J. D. Polynuclear aromatic hydrocarbons onleaves // Atmos. Envir. 1970. V. 4. P. 363—370.
10. Москвин В. П. К вопросу о формировании лечебных свойств сульфидных грязей : Препринт № 45 / Изд-во ТФ СО АН СССР. 1988. С. 40.
11. Галазий Г. И., Линевиц А. А. Экосистема Байкала // Вопросы развития рыбного хозяйства в бассейне озера Байкал. JL, 1984. С. 6.

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
г. Томск

Иркутский государственный  
университет

Представил К. Э. Уров  
Поступила в редакцию  
31.07.89

## ANTIOXIDANT DISTRIBUTION IN THE BIOTA, WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE SOUTHERN PART OF LAKE BAIKAL

The data available suggest that native antioxidants (AO) of parent living organic matter (OM) originate from sedimentary OM after the biota dies out and is buried in sediments. Lake sediments are characterized by a high organic content and uniformity. Unlike marine ones they may be a convenient object of study when native fossilized AO are being investigated. Earlier investigation have shown that AO are accumulated in the facies of highly mineralized water basins where reduction processes prevail. They are spent in the oxidante facies of fresh-water lakes.

Lake Baikal with its ultrafresh water is of particular interest since OM deposition occurs under the oxidative conditions, its water is saturated with oxygen practically down to the very bottom, the degree of saturation amounting to 70—75%. Bottom sediments are characterized by a medium degree of transformation and belong to diagenesis of type IV (intermediate between oxidative and reducing).

The antioxidant properties of the lipids present in the biota, water and bottom sediments in the southern part of Lake Baikal have been studied.

The AO content of lipid samples was determined by a kinetic method using a model reaction of cumene oxidation. The effect of the contents of OM, hydrocarbons, polycycloaromatic compounds, chlorine and lipids as well as of the mineral composition of lake bottom sediment on the AO content of the lipids present in the latter has been studied using correlation analysis.

The experimental data processing was carried out on a computer.

The investigations have established that

- (1) AO content in the lipids of the major bioproductors is insignificant, it varies within 0.03 to 0.24 mol/kg (Table 1);
- (2) AO are absent in the surface water layer of Lake Baikal with the exception of the aerator-pond water of БЦБК (Biocellulose Pulp-and-Paper Mill) where the inhibitor content amounts to 0.50 mol/kg;
- (3) distribution of AO in the surface layer of bottom sediments is characterized by an increase in its content at a depth of  $\leq 50$  m and a decrease at a depth of  $> 50 \leq 1000$  m (Figure).

The AO content of bottom sediments in the southern part of Lake Baikal is high, exceeding that of biota by a factor of 4—5. The sources of sedimentary OM may be microbial activity taking place in the surface layer, deposition of poorly oxidizable industrial OM and introduction of AO together with the terrigenous material of the delta run-off.

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

Presented by K. E. Urov  
Received 31.01.89