

Е. А. КУРАКОЛОВА, В. Я. АНДРУХОВА, В. Н. БУРКОВА

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛИПИДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
В ПРОЦЕССЕ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ****1. УГЛЕВОДОРОДЫ**

Изучение диагенетической стадии преобразования органического вещества (ОВ), с одной стороны, проливает свет на механизм формирования осадочного ОВ (органическая геохимия), а с другой — дает информацию, позволяющую оценить усиливающееся антропогенное влияние на окружающую среду — выяснить роль самоочищения экологической системы (геохимия техногенного ОВ).

В этом отношении озеро Байкал как объект исследования особо интересно. Во-первых, это уникальный пресноводный водоем: протекающие в нем процессы седиментации по длительности сравнимы с процессами осадконакопления в морских условиях, а начальная трансформация биомассы происходит в окислительной обстановке в хорошо аэрируемой водной толще. Во-вторых, озеро расположено в зоне повышенной тектонической активности, влияние которой предполагает ускорение «созревания» в нем ОВ [1]. И наконец, охрана окружающей среды бассейна озера Байкал — это и поныне актуальная проблема.

Оценить вклад антропогенного ОВ в загрязнение среды и продолжить разработку природоохранных мероприятий невозможно без предварительного изучения процессов накопления и преобразования природного ОВ в целях выявления критериев загрязнения. Так, среди углеводородов (УВ) уже установлены индикаторы нефтепроявлений и загрязнений нефтепродуктами.

Считается, что загрязнение современных осадков смазочными маслами приводит к увеличению содержания УВ в липидах и уменьшению в них доли нормальных и разветвленных алканов, а также служит причиной проявления при хроматографическом анализе неразделенной смеси нафтенов [2]. Присутствие элюирующихся над неразделенной смесью прямоцепочечных УВ с небольшим преобладанием нечетных *n*-алканов ( $K_{нч}$ ), особенно в области  $C_{14}$ — $C_{20}$ , высокая концентрация пристана, фитана и ароматических УВ — это показатели загрязнения, вызванного разливами сырой нефти и нефтяных топлив [3]. Наличие в современных осадках алкилзамещенных полициклоароматических УВ, а также низкое содержание перилена считают следствием антропогенной деятельности [4].

Настоящая работа посвящена изучению природы липидной фракции ОВ, наиболее устойчивой к действию биогеохимических факторов, и ее преобразования на стадии седиментогенеза в различных объектах озера Байкал. Исследовали липидный состав некоторых представителей фитопланктона (*Anabaena lemmermannii*, *Dinobryon bavaricum*, *Gloetrichia echinulata*) и макрофитов (*Draparnaldia pamila*, *Nitella flexilis*, *Elodea*, *Chara*, *Cladophora glamoroda*), а также проб воды и

Содержание и состав липидов в различных объектах озера Байкал

Объект исследования	Место отбора проб	Содержание липидов, % (на сухую массу)	Содержание, %		Соотношение пристан/фитан коэффициент
			углеводородов	перилена	
Осадки (июль 1986 г.)		0,09	18,50	$5,74 \cdot 10^{-4}$	1,0
Глубина воды, м:					
200	Против восточного берега южной оконечности Байкала	0,0	7,10	$5,49 \cdot 10^{-4}$	0,7
400	То же	0,05	4,70	$4,50 \cdot 10^{-4}$	2,0
800	»	0,06	3,70	$0,26 \cdot 10^{-4}$	2,9
1000	»				
Поверхностный слой воды (июль 1986 г.)			0,25 мг/л		
Проба объемом 1 л	В 12 км от устья р. Половинки	—	0,6 мг/л		2,4
То же	Против порта Байкал	—	0,07 мг/л		1,2
»	Против устья р. Стволовая	—	0,06 мг/л		0,7
»	Против устья р. Капустинская				—
Фитопланктон (15—26 августа 1986 г.)					
Синезеленые водоросли:					
<i>Gloustrichia</i>	Внутренняя часть Посольского сора	35,00	9,09		1,2
<i>Anabaena lemnetiformis</i>	Внутренняя часть порта Байкал	32,80	1,63		—
То же	Слюдинская губа (Северный Байкал)	30,00	9,75		1,3
Зеленая водоросль	Середина разреза устья	29,00	5,89		1,8
<i>Dinobryon baragidum</i>	р. Половинка-Мурино				—
Макрофиты (12—19 августа 1986 г.)					
<i>Draparnaldia pamila</i>	Район Больших Котов	19,30	9,60		—
<i>Nitella flexilis</i>	»	19,80	5,78		—
<i>Elodea</i>	»	4,00	16,00		—
<i>Cladophora glomerata</i>	»	5,75	4,12		—

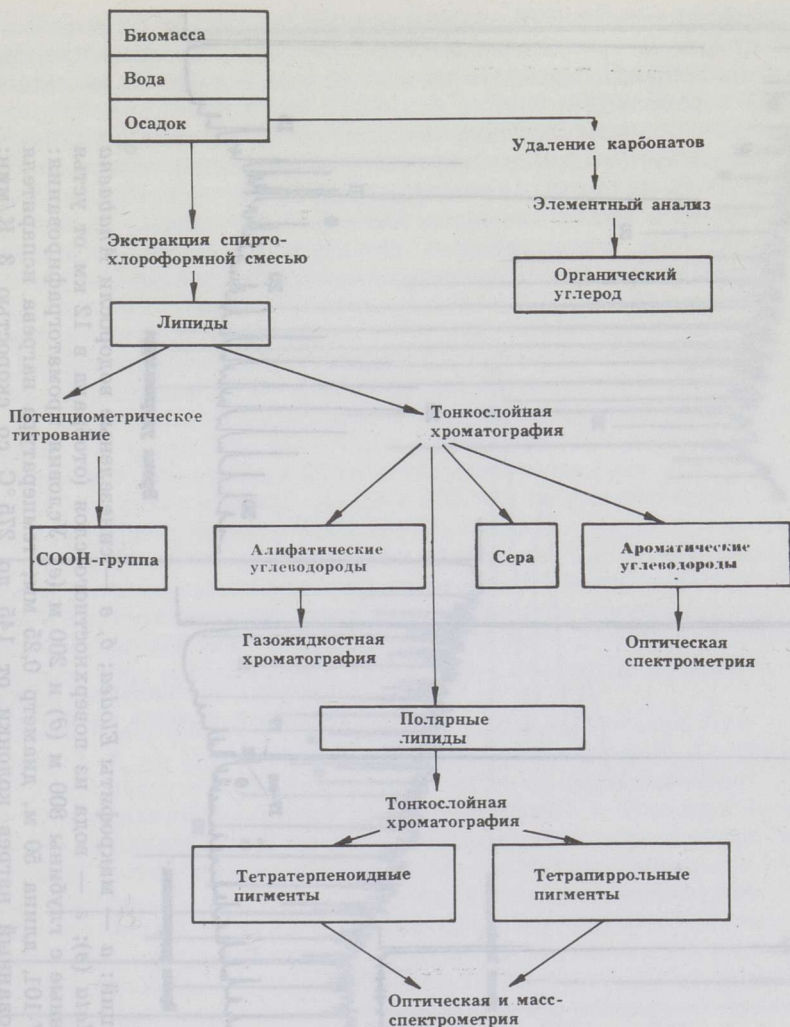


Рис. 1  
Общая схема исследования

поверхностных осадков, отобранных с различной глубины в южной части озера. В образцах определяли содержание  $C_{\text{орг}}$ , общее содержание липидов, содержание и распределение УВ (таблица), тетрапиррольных и тетратерпеноидных пигментов, кислот, свободной серы (рис. 1). В первом сообщении представлены результаты исследования состава УВ.

Липидное ОВ осадков и биомассы сразу же после размораживания проб экстрагировали спиртохлороформной смесью по методике, разработанной авторами [5]. Из воды липиды выделяли по методике Госкомгидромета [6]. УВ-фракции липидов биоты, осадков и воды получали препаративной тонкослойной хроматографией на пластинках с люминофором „Silufol” (ЧССР) в гексане ( $\lambda$  254). Пластинки проявляли роблучением в ультрафиолетовом (УФ) свете ( $\lambda$  365 и 254 нм). В липидах осадков обнаружено несколько светящихся в УФ-свете зон ароматических УВ. Алифатические УВ отбирали от финиша до первой «светящейся» зоны.

Каждую фракцию УВ концентрировали в вакууме при температуре не выше  $30^\circ\text{C}$  и исследовали газожидкостной хроматографией или оптической спектроскопией. Алифатические УВ анализировали на газожидкостном хроматографе «Биохром-1» (рис. 2). Все «светящиеся»

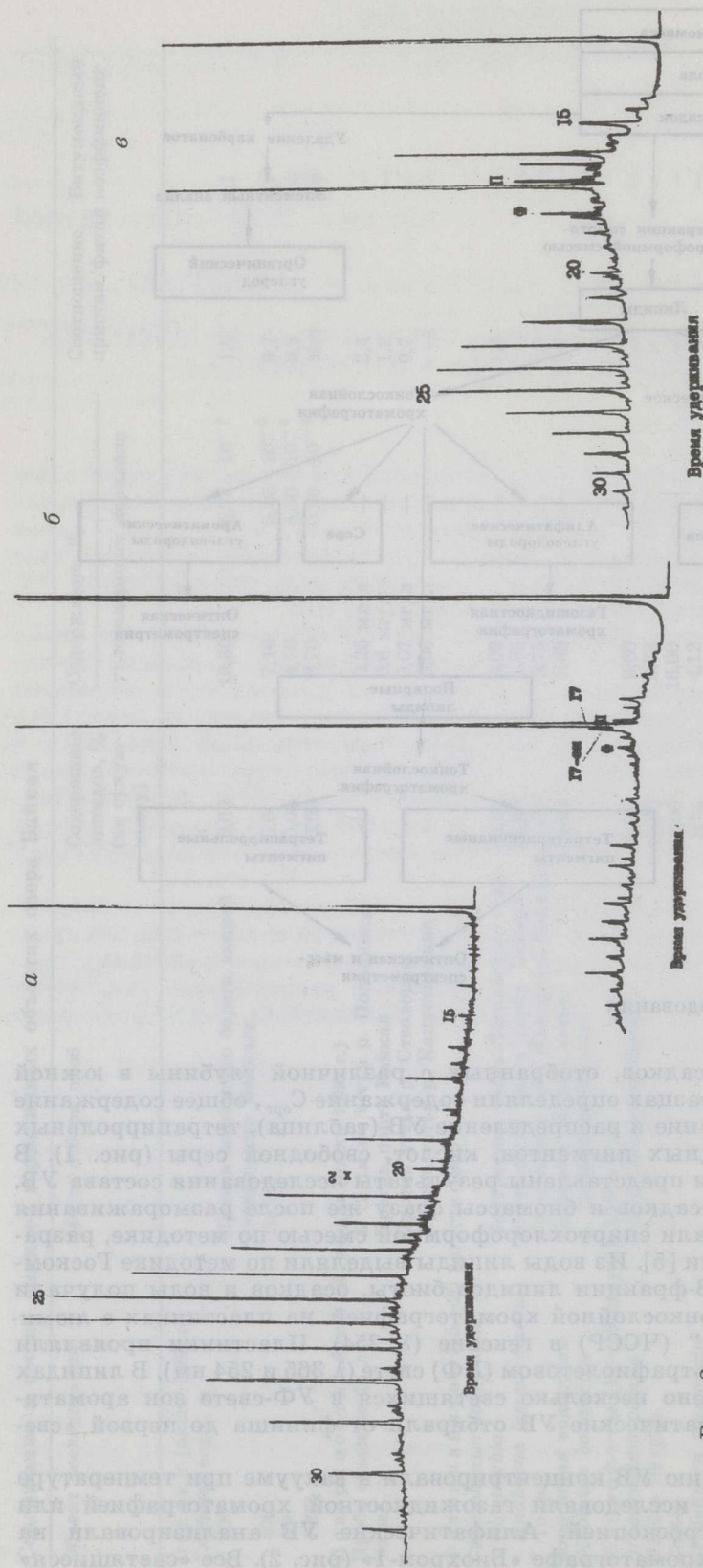
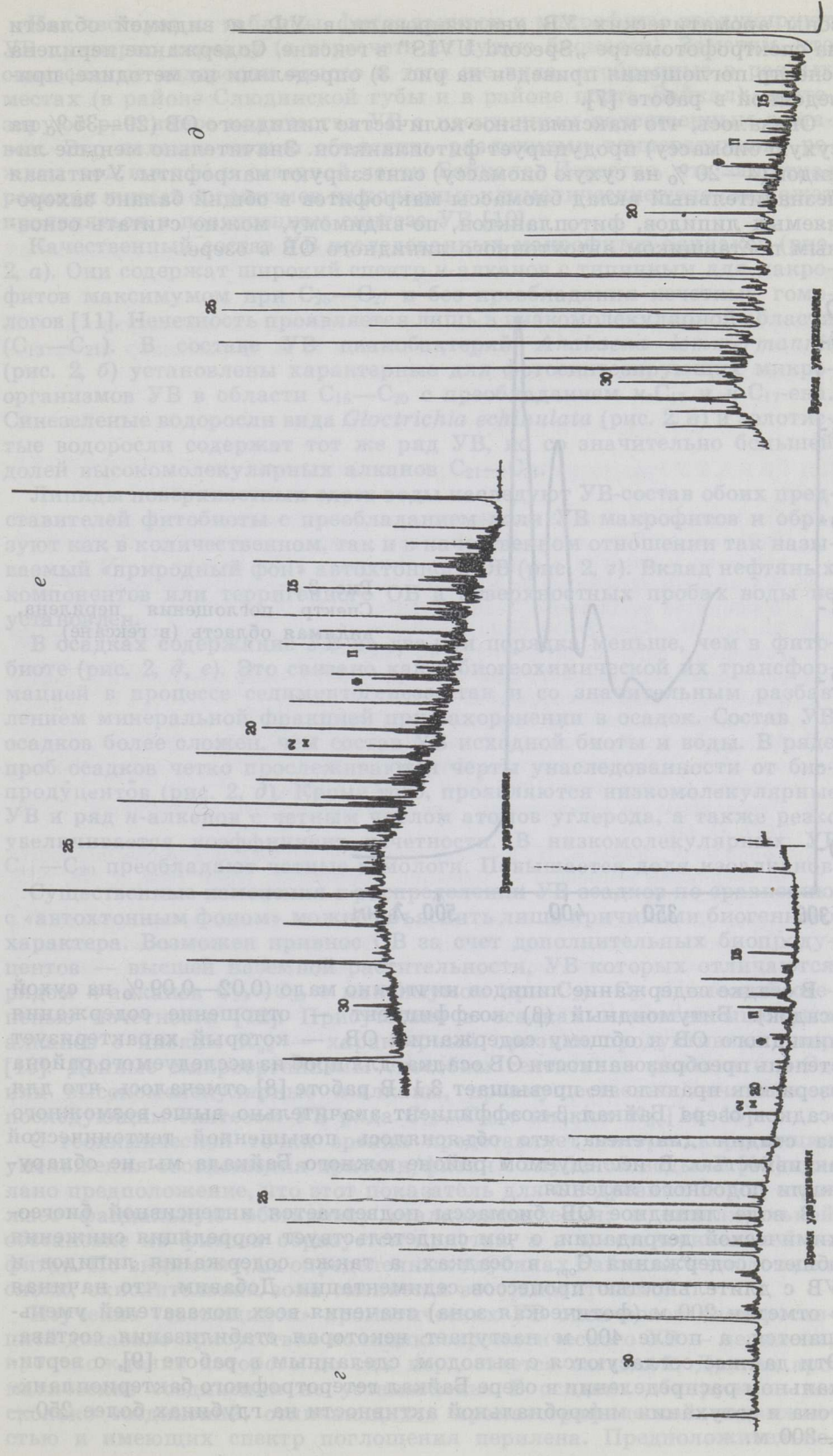


Рис. 2

Хроматограммы углеродородных фракций: *a* — макрофиты *Elodea*; *б, в* — синезеленые водоросли *Anabaena lemmermannii* (*б*) и *Gloetrichia eschinalata* (*в*); *г* — вода из поверхностного слоя (отобрана в 12 км от устья р. Половинки); *д, е* — осадки, отобранные с глубины 800 м (*д*) и 200 м (*е*). Условия хроматографирования: *a, г, е* — капиллярная колонка с OV-101, длина 50 м, диаметр 0,25 мм; температура нагрева испарителя 300 °С, детектора 280 °С, программированный нагрев колонки от 145 до 275 °С со скоростью 3 К/мин; давление газа-носителя (гелий) на входе в колонку 1,75–2,00 ати; *б, в, д* — капиллярная колонка с QV-17, длина 25 м, диаметр 0,25 мм; температура нагрева: испарителя 310 °С, детектора 300 °С; программированный нагрев колонки от 90 до 275 °С со скоростью 4 К/мин; давление газа-носителя (водород) на входе в колонку 0,60–0,65 ати



Время удерживания

Время удерживания

зоны ароматических УВ анализировали в УФ- и видимой области на спектрофотометре „Specord UVIS” в гексане. Содержание перилена (спектр поглощения приведен на рис. 3) определяли по методике, приведенной в работе [7].

Оказалось, что максимальное количество липидного ОВ (29—35 % на сухую биомассу) продуцирует фитопланктон. Значительно меньше липидов (4—20 % на сухую биомассу) синтезируют макрофиты. Учитывая незначительный вклад биомассы макрофитов в общий баланс захороняемых липидов, фитопланктон, по-видимому, можно считать основным поставщиком автохтонного липидного ОВ в озере.

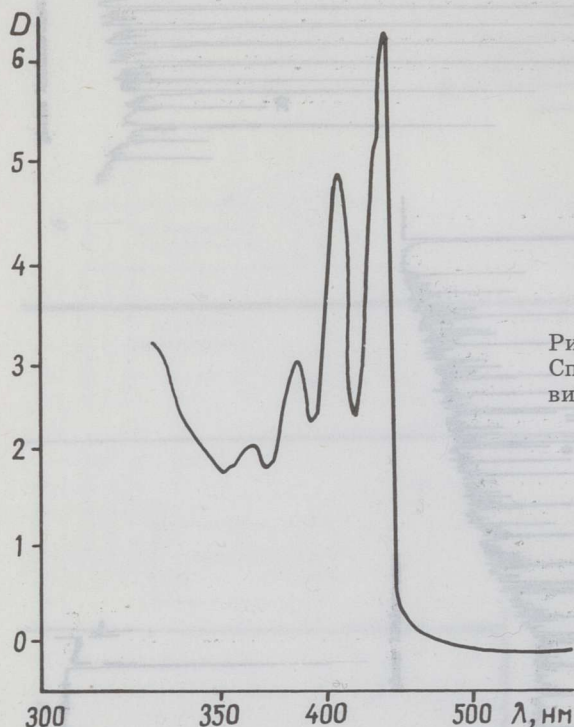


Рис. 3  
Спектр поглощения перилена,  
видимая область (в гексане)

В осадке содержание липидов ничтожно мало (0,02—0,09 % на сухой осадок). Битумоидный ( $\beta$ ) коэффициент — отношение содержания липидного ОВ к общему содержанию ОВ, — который характеризует степень преобразованности ОВ осадка, для проб из исследуемого района озера как правило не превышает 3,1. В работе [8] отмечалось, что для осадков озера Байкал  $\beta$ -коэффициент значительно выше возможного на стадии **диагенеза**, что объяснялось повышенной тектонической активностью. В исследуемом районе южного Байкала мы не обнаружили подобного явления.

В воде липидное ОВ биомассы подвергается интенсивной биохимической деградации, о чем свидетельствует корреляция снижения общего содержания  $C_{орг}$  в осадках, а также содержания липидов и УВ с длительностью процессов седиментации. Добавим, что начиная с отметки 200 м (фотическая зона) значения всех показателей уменьшаются, а после 400 м наступает некоторая стабилизация состава. Эти данные согласуются с выводом, сделанным в работе [9], о вертикальном распределении в озере Байкал гетеротрофного бактериопланктона и затухании микробальной активности на глубинах более 250—300 м.

Как явствует из таблицы, фитопланктон и макрофиты продуцируют УВ примерно поровну (в пересчете на сухую биомассу). Заметим, что синезеленые водоросли одного и того же вида, отобранные в разных местах (в районе Слюдинской губы и в районе порта Байкал), синтезируют различное количество УВ с различным качественным составом. Это явление можно объяснить различиями температурного режима вод южной и северной части Байкала. Известно, что защитная реакция живых организмов на холодные климатические условия может проявляться в повышенном синтезе УВ [10].

Качественный состав УВ исследованных макрофитов одинаков (рис. 2, а). Они содержат широкий спектр *n*-алканов с типичным для макрофитов максимумом при  $C_{25}$ — $C_{27}$  и без преобладания нечетных гомологов [11]. Нечетность проявляется лишь в низкомолекулярной области ( $C_{13}$ — $C_{21}$ ). В составе УВ цианобактерий *Anabaena lemmermannii* (рис. 2, б) установлены характерные для фотосинтезирующих микроорганизмов УВ в области  $C_{15}$ — $C_{20}$  с преобладанием *n*- $C_{17}$  и *n*- $C_{17}$ -ена. Синезеленые водоросли вида *Gloetrichia echinulata* (рис. 2, в) и золотистые водоросли содержат тот же ряд УВ, но со значительно большей долей высокомолекулярных алканов  $C_{21}$ — $C_{31}$ .

Липиды поверхностных слоев воды наследуют УВ-состав обоих представителей фитобиоты с преобладанием доли УВ макрофитов и образуют как в количественном, так и в качественном отношении так называемый «природный фон» автохтонного ОВ (рис. 2, г). Вклад нефтяных компонентов или терригенного ОВ в поверхностных пробах воды не установлен.

В осадках содержание УВ на два-три порядка меньше, чем в фитобиоте (рис. 2, д, е). Это связано как с биогеохимической их трансформацией в процессе седиментогенеза, так и со значительным разбавлением минеральной фракцией при захоронении в осадок. Состав УВ осадков более сложен, чем состав УВ исходной биоты и воды. В ряде проб осадков четко прослеживаются черты унаследованности от биопродуцентов (рис. 2, д). Кроме того, проявляются низкомолекулярные УВ и ряд *n*-алкенов с четным числом атомов углерода, а также резко увеличивается коэффициент нечетности. В низкомолекулярных УВ  $C_{11}$ — $C_{20}$  преобладают четные гомологи. Повышается доля изоалканов.

Существенные изменения в распределении УВ осадков по сравнению с «автохтонным фоном» можно объяснить лишь причинами биогенного характера. Возможен привнос ОВ за счет дополнительных биопродуцентов — высшей наземной растительности, УВ которых отличаются рядом *n*-алканов  $C_{23}$ — $C_{35}$  с максимумом при  $C_{25}$ — $C_{27}$  и высокой степенью нечетности [12]. Присутствие в осадках мононенасыщенных алканов с низким  $K_{нч}$  — характерный признак продуктивных озер [13]. Донные микроорганизмы способны селективно разлагать *n*- $C_{17}$  или высокомолекулярные *n*-алканы, преимущественно нечетные, с последующим синтезом УВ ряда  $C_{18}$ — $C_{26}$  с низким  $K_{нч}$  [14, 15].

С геохимической точки зрения представляет интерес корреляция уменьшения соотношения пристан/фитан с глубиной воды. В [16] сделано предположение, что этот показатель для ОВ древних пород отражает фаціальную обстановку осадконакопления; в окислительной обстановке из фитола образуется пристан, а в восстановительной — фитан. По-видимому, на определенных глубинах Байкала, в его донных слоях, окислительная зона сменяется восстановительной.

Изучение «светящихся» ароматических УВ оптической спектроскопией доказало присутствие полициклоароматического УВ — перилена, происхождение которого до сих пор остается загадкой. Другие ароматические соединения не установлены. В осадках обнаружено несколько соединений, отличающихся хроматографической подвижностью и имеющих спектр поглощения перилена. Предположительно,

эти соединения имеют различные алкильные заместители. Факт симбатного изменения концентрации перилена относительно концентрации других компонентов липидов в зависимости от глубины воды свидетельствует о поступлении исходного вещества для образования перилена из водного слоя.

Итак, выявлены отдельные генетические связи и прослежена биогeoхимическая трансформация УВ в процессе осадконакопления в условиях ультрапресного озера Байкал. Судя по составу УВ как воды, так и осадков изученного района, там не происходит дополнительного поступления ОВ за счет нефтяных «проявлений» и индустриальных источников.

Авторы благодарят сотрудников Лимнологического института СО АН СССР Г. И. Поповскую, Э. Ф. Корнакову и Е. Б. Каранову за предоставленные образцы биомассы и осадков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Голдырев Г. С.* Генетические типы осадочных образований в котловине Байкала // Тез. докл. 6-го Всесоюз. совещ. лимнологов «Круговорот вещества и энергии в водоемах». Иркутск, 1985. Вып. 5. С. 90.
2. *Wakeham S. G., Carpenter R.* Aliphatic hydrocarbons in sediments of Lake Washington // *Limnol. Oceanogr.* 1976. V. 21. P. 711—723.
3. *Blumer M., Sass J.* Oil pollution: persistence and degradation of spilled fuel oil // *Science.* 1972. V. 176. P. 1120—1122.
4. *Ishiwatari R., Hanya T.* Gas chromatographic-mass spectrometric identification of organic compounds in a river water // *Advances in Organic Geochemistry.* Editions Technip. Paris, 1973. P. 1051—1065.
5. *Малис Е. Я., Кураколова Е. А., Буркова В. Н.* Сравнительная оценка способов выделения липидов (битумоида А) из слабо литифицированных осадков // *Геохимия.* 1986. № 9. С. 1366—1368.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л., 1977. С. 580.
7. *Louda J. W., Baker E. W.* Perylene occurrence, alkylation and possible source in deep-ocean sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48, N 5. P. 1043—1059.
8. *Царев В. П., Захарова С. А., Сороко Т. И.* Особенности преобразования ОВ донных осадков озера Байкал // Тез. докл. 6-го Всесоюз. семинара «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». Ташкент. 1982. С. 155.
9. *Дрюккер В. В., Нечесов И. А., Штевнева А. И. и др.* Структура и функционирование микробных сообществ оз. Байкал // Тез. докл. 6-го Всесоюз. совещ. лимнологов «Круговорот вещества и энергии в водоемах». Вып. 3. С. 21—22.
10. *Blummer M., Mullin M. M., Thomas D. W.* Pristane in the marine environment // Reprint from *Organic Geochemistry.* New York, 1969.
11. *Nishimoto S. A.* Chemotaxonomic study of *n*-alkanes in aquatic plants // *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A.* 1974. V. 38. P. 159—163.
12. *Eglinton G., Gonzales A. G., Hamilton R. J. et al.* Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves // *Phytochemistry.* 1962. V. 1. P. 89.
13. *Brooks P. W., Eglinton S. J., Gaskell S. J. et al.* Lipids of recent sediments. 1. Straight-chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and subtropical lagoon/tidal flat sediments // *Chem. Geol.* 1976. V. 18. P. 21—38.
14. *Granwell P. A.* Decomposition of aquatic biota and sediment formation: organic compounds in detritus resulting from microbial attack on the alga *Ceratium hirandinella* // *Freshwater Biol.* 1976. V. 6. P. 41—48.
15. *Johnson R. W., Calder J. A.* Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. P. 1943—1955.



16. *Didyk B. M., Simoneit B. R. T., Brassel S. C. et al.* Organic geochemistry indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation // *Nature*. 1978. V. 272, N 5650. P. 216—222.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию  
10.06.1987

Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
г. Томск

Лимнологический институт  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР  
Пос. Лиственничное-на-Байкале

E. A. KURAKOLOVA, V. Ja. ANDRUKHOVA, V. N. BURKOVA

## TRANSFORMATION OF LIPIDS AT SEDIMENTOGENESIS IN LAKE BAIKAL

### 1. HYDROCARBONS

Diagenetic transformation of lipid organic matter and distribution of aliphatic and polycycloaromatic hydrocarbons in some representatives of phytobiota, as well as in the water and bottom sediments of Lake Baikal have been studied. Based on the hydrocarbons composition, a genetic relationship has been established between the biota, water and sediments. It has been elucidated that the biogeochemical transformation processes of lipids occurring on sedimentogenesis lead to a considerable decrease in the lipid fraction and aliphatic hydrocarbons contents in the sediments, as well as to the appearance of perylene.

Judging by the hydrocarbons composition in water and sediments, no additional organic matter entrance into the lake has been observed due to oil or industrial pollution.

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

*Institute of Limnology,  
Academy of Sciences of the USSR,  
Siberian Branch  
Listvennitchnoje-on-Baikal*