

УДК 547.965 : 551.312.4 : 551.794

*Рейн ВЕСКИ\**, *Вилья ПАЛУ\**, *Михаил МЯРИКЯНОВ\*\**,  
*Ирина КОРМУХИНА\*\****АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ САПРОПЕЛЯ ОЗЕРА ЛАХЕПЕРА**

В 1979 г. сотрудниками Института геологии и Института химии Академии наук Эстонии под руководством Ю. Паапа была предпринята совместная экспедиция на оз. Лахепера (Восточная Эстония) в целях его комплексного исследования: изучения горнотехнических и геологических условий, состава отложений, их мощности и т. д. Выяснилось, что оз. Лахепера является одним из богатейших в Эстонии месторождений сапропеля — ценного для сельского хозяйства продукта [1]. Планировалось начать добычу сапропеля, восстановить рыбохозяйственное значение водоема как нерестилища рыб Чудского озера. Поэтому в конце 80-х годов вблизи оз. Лахепера приступили к подготовительным земляным работам, но вскоре они были приостановлены.

Эффективное использование сапропеля в сельском хозяйстве (в качестве, например, добавок в рационы сельскохозяйственным животным, птицам) невозможно без детального знания его химического состава, в том числе и аминокислотного. Аминокислоты представляют интерес и с другой стороны: по изменению их содержания во времени можно судить об изменениях обстановки осадконакопления и диагенетических преобразованиях. Последние достаточно хорошо изучены на материале донных отложений крупных водоемов, значительно более древних и более бедных органическим веществом (ОВ) по сравнению с голоценовыми [2, 3]. Диагенез же аминокислот сапропелей малых озер еще предстоит изучить. В связи с этим нами было предпринято исследование аминокислотного состава сапропеля по профилю оз. Лахепера. Работа проведена в сотрудничестве с Российской Академией наук в рамках программы по изучению генезиса, состава и использования сапропелей малых озер Эстонии и Якутии.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили пробы сапропеля, отобранные из шести интервалов 7-метровой колонки оз. Лахепера. Установлено, что пределы изменения содержания ОВ (% на сухую массу;  $ОВ = 100 - A^d - (CO_2)^d_M - (H_2O)^d_M - 0,625 S^d_p$ ) составляют 24,9—43,7, азота 1,6—2,6; атомное отношение С/Н ОВ сапропеля 10—13. Понижение с глубиной содержания легкогидролизующих веществ в ОВ сапропеля от 35,5 до 20,0% сопровождается повышением содержания гуминовых кислот от 32,8 до 42,3%. Более подробная характеристика изученного сапропеля приведена в [1, 4, 5].

\* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Estonia.

\*\* Институт биологии Якутского филиала Сибирского отделения Российской Академии наук. Россия. 677007 Якутск, ул. Ленина 427.

Аминокислотный состав сапропеля оз. Лахепера, г/кг

Аминокислота	Интервал сапропеля, м от поверхности воды						Средние данные	
	1,72—1,80	3,0—3,1	3,6—3,7	4,2—4,3	6,0—6,1	7,7—7,8	по шести интервалам оз. Лахепера	по шести озерам Эстонии [7]
Лизин	2,40	3,38	2,55	2,27	3,53	2,34	2,75	4,3
Гистидин	0,60	0,77	0,89	1,25	1,13	1,03	0,94	1,1
Аргинин	1,02	2,01	1,38	0,70	1,93	1,53	1,43	1,9
Аспарагиновая	7,70	8,45	5,90	3,86	8,24	5,92	6,68	7,3
Глутаминовая	6,04	6,76	4,00	2,99	7,68	5,22	5,45	5,7
Треонин	3,36	3,68	2,80	1,54	3,93	3,42	3,12	4,0
Серин	3,17	3,14	2,47	1,30	3,18	2,62	2,65	4,0
Пролин	2,65	2,92	2,67	1,59	4,22	2,56	2,77	2,7
Глицин	5,13	4,80	3,76	2,35	4,56	3,67	4,05	5,8
Аланин	3,02	4,17	3,53	2,00	4,93	3,48	3,52	4,8
Валин	2,63	3,52	2,83	1,73	3,73	3,03	2,91	3,1
Изолейцин	1,49	1,33	1,27	0,76	1,60	1,55	1,33	1,3
Лейцин	2,36	2,16	2,04	1,34	3,00	2,80	2,28	2,3
Метионин	0,02	0,20	0,22	0,15	0,33	0,27	0,20	0,9
Тирозин	1,43	1,68	1,27	0,68	2,17	1,44	1,44	1,5
Фенилаланин	1,49	2,29	1,49	0,95	1,70	1,82	1,62	1,4
Суммарно, г/кг	44,51	51,26	39,07	25,46	55,86	42,70	43,14	53,7*
Суммарно, % на ОВ	10,2	14,5	12,4	10,2	12,8	12,2	12,1	11,0

\* В сумму входит цистеин (1,6 г/кг).

**Определение аминокислот.** Измельченную до 50 мкм сухую пробу сапропеля оз. Лахепера (30—50 мг) подвергали кислотному гидролизу (15 мл 6 н. HCl) в ампулах при 105°C в течение 48 ч, используя в качестве восстановителя хлористое олово (30 мг). Подготовку гидролизатов к аминокислотному анализу проводили по методике, описанной в [6]. Количественное содержание в них аминокислот определяли на анализаторе ААА-881-Prague. Потери аминокислот, согласно [6], не превышают 1,5% от общего их содержания в исходной пробе.

Во всех изученных пробах сапропеля идентифицировано 16 аминокислот (таблица), в том числе все незаменимые, кроме триптофана, который в условиях кислотного гидролиза разлагается. Суммарное содержание аминокислот (средние данные трех определений) колеблется от 25,5 до 55,9 г/кг, составляя в среднем 43,1 г/кг. В расчете на ОВ сапропеля суммарное содержание аминокислот составляет 10,2—14,5%, в среднем 12,1%. Наивысшее содержание аминокислот на сухую массу наблюдается в сапропеле из интервала 6,0—6,1 м, а на ОВ — из интервала 3,0—3,1 м.

## Сравнение сапропелей малых озер по аминокислотному составу

**Сравнение по суммарному содержанию аминокислот.** Из немногих литературных данных известно, что сапропели шести озер Эстонии содержат аминокислот от 1,8 (оз. Юлемисте, скв. 1) до 10,2% (оз. Кирикумяэ) на сухую массу [7] или, по пересчету на основе [7, 8], от 4,8 (оз. Юлемисте, скв. 1) до 16,1% (оз. Юлемисте, скв. 2) на ОВ. В указанные пределы вмещаются все значения подобных показателей для изученных интервалов сапропеля оз. Лахепера, причем средние значения суммарного содержания аминокислот как на сухую массу, так и на ОВ в ранее изученных сапропелях шести озер Эстонии и в шести интервалах сапропеля оз. Лахепера близки (см. таблицу). Сапропели 14 изученных озер Латвии содержат от 9,8 до 17,8% (в среднем 13,2%) аминокислот на ОВ [9]. Известен также аминокислотный состав 150 органических, кремнеземистых, карбонатных и смешанных сапропелей озер Белоруссии. В них среднее содержание аминокислот в ОВ составляет независимо от типа 12,3—13,2% [10]. Следовательно, по содержанию в ОВ аминокислот, для выделения которых применяли близкую методику, сапропель оз. Лахепера занимает среднее положение в ряду рассмотренных сапропелей малых озер.

**Сравнение по относительному распределению аминокислот.** В сапропеле оз. Лахепера идентифицированы те же аминокислоты (кроме цистеина), что и определенные методом хроматографии на бумаге в сапропелях шести других озер Эстонии [7]. Почти все те же аминокислоты представлены и в латвийских, и в белорусских сапропелях [9, 10]. По среднему относительному распределению аминокислот сапропель оз. Лахепера близок к другим изученным эстонским сапропелям, которые менее существенно отличаются друг от друга по этому показателю, чем сапропели озер Латвии, за исключением главных компонентов в составе аминокислот, в относительном содержании которых наблюдается большее расхождение, чем в случае латвийских (рис. 1). При сопоставлении наших и данных [7, 9] выяснилось, что по распределению аминокислот среди латвийских сапропелей нет ни одного, близкого к эстонским, в том числе и к сапропелю оз. Лахепера. Последний, относящийся к кремнеземистому типу, отличается распределением кислот и от белорусских сапропелей всех типов, включая и кремнеземистый (рис. 1). Итак, в отношении распределения аминокислот сапропель оз. Лахепера подобен другим сапропелям Эстонии, но не имеет аналогов среди разнообразных сапропелей прилегающих регионов.

## Выявление возможных раннедиагенетических изменений аминокислот

**Изменение суммарного содержания аминокислот с глубиной.** Продолжительность накопления и мощность сапропелевых отложений малых озер невелики. Так, интервал 8,9—9,0 м сапропеля оз. Лахепера имеет абсолютный возраст менее 9 тыс. лет [11]. Продолжительность накопления и мощность осадков морей и многих крупных озер несравнимо больше, но они, как правило, отличаются от осадков малых озер значительно более низким содержанием ОВ. Что касается содержания аминокислот в древних осадках, то, например, ОВ верхнего слоя морских осадков содержит, по обобщенным данным, около 6% аминокислот, что выше нижнего предела этого показателя для эстонских сапропелей, но их содержание быстро падает до 4% на глубине 1 м,

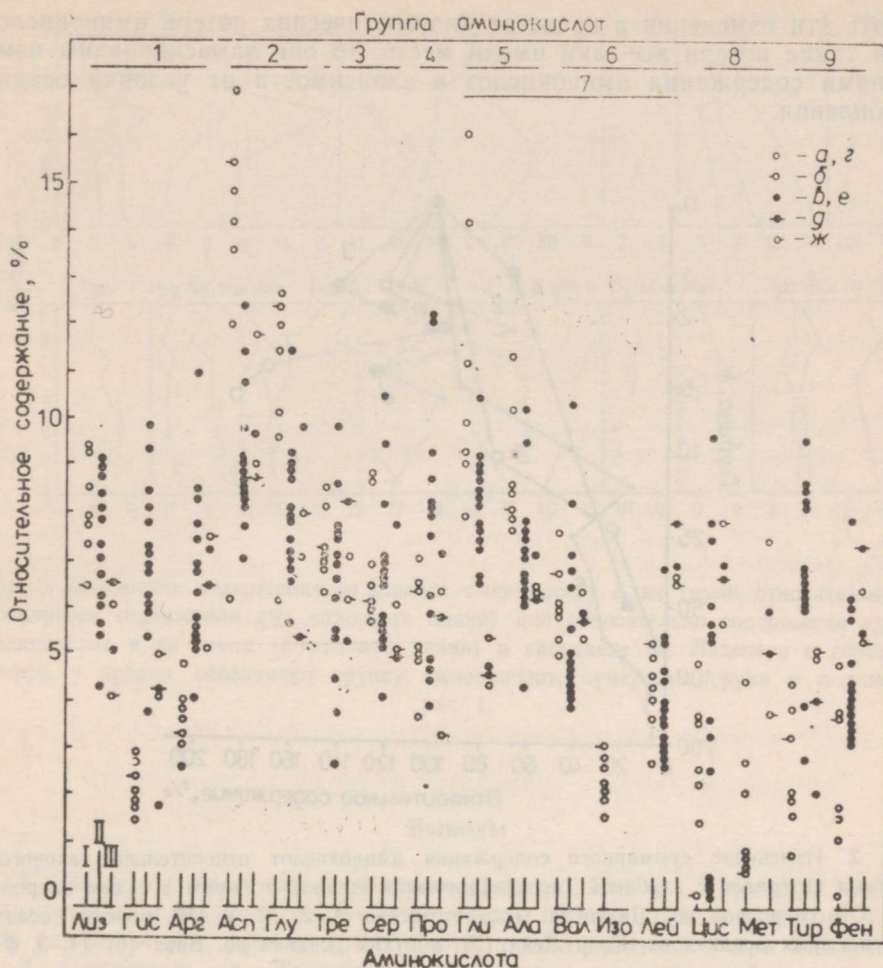


Рис. 1. Среднее относительное распределение аминокислот. Группы аминокислот: основные (1), кислотные (2), гидроксильные (3), иминные (4), прямоцепочечные (5) и разветвленные (6) нейтральные (7), серусодержащие (8), ароматические (9). I столбец: а — сапропели озер Эстонии [7], б — сапрпель оз. Лахепера.

II столбец: в — сапропели озер Латвии [9], где содержание изолейцина и лейцина дано вместе.

III столбец: г — органический, д — кремнеземистый, е — карбонатный, ж — смешанный типы сапропелей озер Белоруссии [10].

а на глубине 50 м не превышает уже 1% [12]. Для сравнения данных по изменению концентрации аминокислот в осадках морей и некоторых разновозрастных озер с глубиной их суммарное содержание в более глубоких интервалах пересчитано нами относительно такового в верхнем изученном интервале. Согласно такому пересчету, на глубине 79,6 м (130 тыс. лет) оз. Клар Лейк (США, Калифорния) от первоначального содержания аминокислот «осталось» 4%, а на глубине 170 м (470 тыс. лет) оз. Бива (Япония) — 5% (рис. 2). В отличие от резкой убыли содержания аминокислот в зависимости от глубины залегания более древних осадков, характер кривых изменения этого показателя по профилю сапропеля молодого оз. Лахепера, рассчитанного как на сырую и сухую массу, так и на ОВ, не позволяет трак-

товать эти изменения в качестве диагенетических потерь аминокислот; если такие потери все-таки имели место, то они замаскированы изменениями содержания аминокислот в зависимости от условий осадко-накопления.

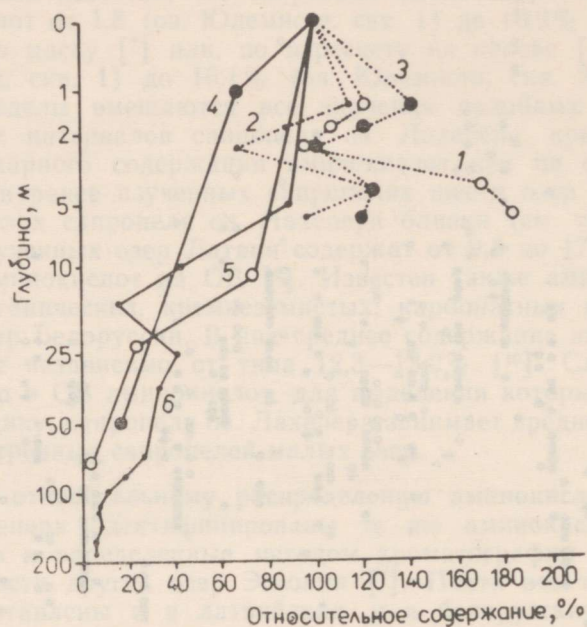


Рис. 2. Изменение суммарного содержания аминокислот относительно такового в верхнем интервале с глубиной (логарифмическая шкала) в сыром и сухом сапропеле и в ОВ сапропеля оз. Лахепера (соответственно 1, 2, 3), в ОВ морских осадков (4), в сырых осадках оз. Клэр Лейк (5), в сухих осадках оз. Бива (6) (4, 5, 6 — данные [2, 3, 12]).

**Изменение относительного содержания аминокислот с глубиной.** Из литературы известно, что в осадках крупных озер повышение относительного содержания основных аминокислот с глубиной сопровождается понижением содержания кислотных [2], вплоть до их исчезновения в ходе диагенеза [3]. Описываются и другие направленные изменения в относительном распределении аминокислот по профилю древних осадков, причем хорошим показателем раннего диагенеза аминокислот считается уменьшение соотношения содержаний глицина и аланина, что связывается с аккумуляцией последнего за счет превращения других аминокислот [2, 3].

Что касается относительных изменений в компонентном и групповом составе аминокислот в зависимости от глубины залегания сапропеля оз. Лахепера, то, как правило, их амплитуда внутри колонки больше, чем разница между верхним и нижним интервалами, но в изменении относительного содержания некоторых аминокислот и их характерных групп можно все-таки наблюдать некую направленность (рис. 3), в том числе кислот, выявленных другими исследователями при изучении аминокислотного состава более древних осадков. Но эти направленные изменения в зависимости от глубины выражены в значительно меньшей мере, чем в древних осадках, что свидетельствует о том, что аминокислоты в сапропеле оз. Лахепера слабо затронуты диагенезом.

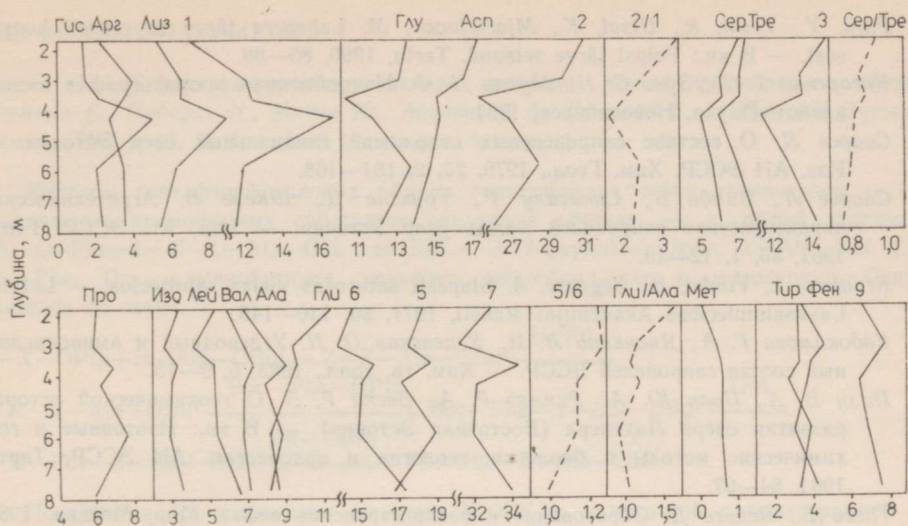


Рис. 3. Изменение содержания отдельных аминокислот и их групп относительно их суммарного содержания (% , сплошная линия) или относительно содержания других аминокислот и их групп (штриховая линия) в сапропеле оз. Лахепера с глубиной. Цифры у кривых обозначают группу аминокислот, нумерация групп в подписи к рис. 1.

## Выводы

1. В шести изученных интервалах сапропеля оз. Лахепера идентифицировано и количественно определено 16 аминокислот, в том числе все незаменимые, кроме триптофана, разлагающегося при гидролизе.
2. Сапропель оз. Лахепера содержит на разных глубинах залегающая 25,5—55,9 (в среднем 43,1) г/кг аминокислот, что составляет 10,2—14,5% от органического вещества сапропеля. По этому показателю он занимает среднее положение в ряду сапропелей малых озер.
3. Относительным распределением аминокислот сапропель оз. Лахепера не выделяется среди других изученных сапропелей Эстонии, но отличается от сапропелей прилегающих регионов.
4. Судя по направленным изменениям относительного распределения аминокислот с глубиной, сапропель голоценового оз. Лахепера значительно слабее затронут диагенезом, чем более древние осадки четвертичных водоемов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Паан Ю., Вески Р., Палу В. О геологии озера Лахепера и составе его отложений. — В кн.: Донные отложения Псковско-Чудского озера. АН ЭССР, Таллинн, 1981, 94—115.
2. Blunt, D. J., Kvenvolden, K. A., Sims, J. D. Geochemistry of amino acids in sediments from Clear Lake, California. — *Geology*, 1981, 9, 8, 378—382.
3. Handa, N. Biochemical organic compounds. — В кн.: Lake Biwa. Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht—Boston—Lancaster, 1984, 595—610.
4. Палу В., Вески Р. Об изменении группового состава сапропеля озера Лахепера в зависимости от глубины. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1982, 31, 2, 136—140.

5. *Palu, V., Veski, R., Utsal, K., Mjarikjanov, M.* Lahepera järve sapropeeli koostisest. — В кн.: Peipsi järve seisund. Tartu, 1990, 85—86.
6. *Козаренко Т. Д., Зуев С. Н., Муляр Н. Ф.* Ионообменная хроматография аминокислот. Наука, Новосибирск, 1981.
7. *Саарсе Л.* О составе сапропелевых отложений гляциальных озер Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1976, 25, 2, 161—168.
8. *Саарсе Л., Вимба Б., Синисалу Р., Труксне Д., Шкеле В.* Агротехническая характеристика сапропелей малых озер Эстонии. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1981, 30, 1, 12—19.
9. *Kraulers, J., Vimba, B., Zegnere, A.* Slapekli saturošas vielas sapropelos. — Latvias Lauksaimniecības Akadēmijas Raksti, 1971, 30, 140—149.
10. *Евдокимова Г. А., Яночкина Л. П., Успенская О. Н.* Углеводный и аминокислотный состав сапропелей БССР. — Хим. тв. топл., 1983, 5, 9—15.
11. *Палу В. А., Паап Ю. А., Раямяэ Р. А., Вески Р. Э.* О геохимической истории развития озера Лахепера (Восточная Эстония). — В кн.: Изотопные и геохимические методы в биологии, геологии и археологии. АН ЭССР, Тарту, 1981, 94—97.
12. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. Мир, Москва, 1981.

Представил Ю. Канн

Поступила в редакцию  
3/XI 1992

*Rein VESKI, Vilja PALU, Mikhail MJARIKJANOV, Irina KORMUHINA*

#### LAHEPERA JÄRVE SAPROPEELI AMINOHAPPELINE KOOSTIS

On uuritud Lahepera järve sapropeeli 7-meetrise läbilõike aminohappelise koostis 6 intervallproovis, milles on identifitseeritud 16 aminohapet, sealhulgas kõik asendamatud peale trüptofaani. Saadud andmeid on võrreldud teiste järvede sapropeelide aminohappelise koostisega.

*Rein VESKI, Vilja PALU, Mikhail MYARIKYANOV, and Irina KORMUKHINA*

#### THE AMINO ACIDS COMPOSITION OF THE SAPROPEL OF LAKE LAHEPERA

The amino acids composition of 6 samples in a 7-metre sapropel borehole of Lake Lahepera, East Estonia, is presented. A total of 16 amino acids were identified, including all indispensable ones except tryptophan. The findings were compared with those obtained from other lakes, including some Estonian lakes previously studied.