

ГРУППОВОЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОЗЕР МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ

Исследован групповой состав органических веществ донных отложений минерализованных озер Минусинской межгорной котловины, представляющих собой разновидности иловых сульфидных лечебных грязей. Выявлены существенные различия в содержании и соотношении основных групп и фракций органических веществ, общего углерода, типа гумуса от минерализации и концентрации сульфидов в донных отложениях. Получены данные о биологически активных компонентах углеводного комплекса, методом ИК-спектроскопии установлено присутствие основных функциональных групп в составе липидной фракции органических веществ донных отложений. Исследован элементный состав, антиоксидантные свойства наиболее перспективных для целей медицины разновидностей лечебных грязей.

Ключевые слова: донные отложения; минерализованные озера; лечебные грязи; органические вещества; фракционно-групповой анализ; гуминовые кислоты; фульвокислоты; биологически активные вещества.

Географически территория Минусинской межгорной котловины относится к Алтае-Саянской горной стране, располагаясь между горными сооружениями Кузнецкого Алатау, Западного и Восточного Саяна [1]. Аридный климат, особенности литологического строения и гидрологического режима территории способствовали формированию минеральных озер, большинство из которых не имеют стока, а интенсивное испарение вызывает концентрацию растворенных в воде веществ. Процессы трансформации поступающего в озера нерастворимого терригенного материала, планктона, растворенного и коллоидального органического вещества осуществляются с участием микроорганизмов, жизнедеятельность которых обогащает озерные осадки сероводородом, свободным аммиаком, метаном, азотом, органическими кислотами, микроэлементами. Физико-химические условия среды способствуют образованию на дне водоемов специфических донных отложений – минерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов). Основными генетическими признаками таких грязей является наличие минеральных солей и сульфидов железа. Целебное воздействие иловых сульфидных грязей доказано более чем столетней историей применения в лечебной практике известных курортов «Озеро Шира», «Озеро Учум», других оздоровительных учреждений.

Экспериментально-клиническими работами выявлена специфичность воздействия иловых сульфидных грязей на течение обменных процессов, иммунную реактивность организма, регуляторную и восстановительную функции, связанные с их химическим составом и, в частности, с содержанием органических соединений, доказан терапевтический эффект не только самих иловых сульфидных грязей, но и компонентов органической природы, выделенных из них [2, 3].

В связи с этим изучение органических веществ донных отложений минерализованных озер Минусинской котловины актуально не только с точки зрения расширения сырьевой лечебной базы и разработки современных медицинских технологий, но и для получения разнообразных концентратов на основе грязей для применения в курортной и внекурортной практике.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований послужили минерализованные озера юга Красноярского края и Республики Хакасия, донные отложения которых представляют перспективную сырьевую лечебную базу для курортологической отрасли Сибирского региона. Исследованные озера отли-

чаются окружающим ландшафтом, морфометрическими параметрами, строением ложа. В основном бессточные с питанием атмосферными, паводковыми и минерализованными грунтовыми водами. Макрокомпонентный состав озерных вод представлен разным сочетанием сульфат- и хлорид-ионов с катионами магния и натрия, уровень минерализации изменяется в широких пределах от 0,5 до 120,0 г/дм³. Согласно критериям оценки качества лечебных грязей [4] по основным физико-химическим показателям донные отложения озер отнесены к сульфидно-иловым лечебным грязям. По минерализации (М) грязевого раствора это в основном средне- (М 15,0–35,0 г/дм³) и высокоминерализованные (М 35,0–150,0 г/дм³), по содержанию сульфидов – среднесульфидные (FeS 0,15–0,500%) грязи.

В работе использованы традиционные руководства по анализу лечебных грязей [5] с привлечением методик, принятых в почвоведении. Определение состава гумуса донных отложений проводилось в воздушно-сухих образцах по методу В.В. Пономарёвой и Т.А. Плотниковой в модификации 1968 г. [6]. Элементный состав озерных отложений определяли газохроматографически. Биологически активные вещества выделялись методами экстрагирования, анализ антиоксидантной активности выделенных фракций органических веществ (ОВ) проводился с применением автоматизированной газометрической установки [7]. Характеристика функциональных групп липидов получена методом ИК-спектроскопии с регистрацией на спектрометре Specord.

Результаты исследований и обсуждение. Общее содержание органического углерода в исследованных грязях изменяется от 3,5 до 9,4% и сопряжено с ландшафтными, морфологическими особенностями озер, объемом органического материала, привносимого в них с поверхностным стоком, интенсивностью внутренних биологических процессов (табл. 1).

Наиболее высокое содержание общего органического углерода ($C_{орг}$) выявлено в среднесульфидных низко- (М до 15,0 г/дм³) и среднеминерализованных донных отложениях озер Шунет, Утичье-3, Тагарское. Значения $C_{орг}$ в высокоминерализованных и соленасыщенных отложениях с минерализацией выше 150 г/л находилось в интервале от 2,9 до 4,3% (озера Учум, Тус). Во внутрипрофильном распределении на примере слабосульфидных среднеминерализованных грязей оз. Тагарское высокая концентрация $C_{орг}$ сохранялась до глубины 0,75 м (до 9,4%).

Групповой и фракционный состав гумуса донных отложений озер Минусинской котловины

Название озера, глубина пробы 0,0–0,25 м	Общий углерод, % к осадку	Гуминовые кислоты, %				Фульвокислоты, %					Растворимые вещества, %	Негидролизуемый остаток, %	Сг.к. Сф.к.
		I	II	III	Σ	1a	1	2	3	Σ			
Слабосульфидные низкоминерализованные лечебные грязи													
Слабительное-1	3,53	2,01	5,70	9,18	16,89	1,81	0,29	8,38	6,80	17,28	34,17	65,83	0,98
Фыркал	2,51	7,97	2,87	11,95	22,79	4,06	8,21	1,43	9,80	23,50	46,29	53,71	0,97
Белё	0,85	10,59	0,01	6,24	16,85	27,82	2,771	16,41	5,18	52,18	69,03	30,97	0,32
Среднесульфидные среднеминерализованные лечебные грязи													
Утичье-3	7,55	4,03	9,41	12,66	26,10	5,43	0,34	16,81	9,55	32,13	58,23	41,77	0,81
Горькое	1,85	12,49	12,10	21,62	46,21	5,24	0,92	27,84	18,92	52,92	99,13	0,87	0,87
Слабительное-2	1,96	4,80	4,64	9,12	18,56	3,31	0,19	4,76	0,56	8,82	27,38	72,62	2,10
Шира	5,7	7,82	0,81	6,42	15,05	2,70	5,79	7,42	5,95	21,86	36,91	63,09	0,69
Шунет	6,63	5,13	2,47	4,22	11,82	5,43	1,20	10,81	3,91	21,35	33,17	66,83	0,55
Тагарское 0,0–0,25 м	8,09	6,67	13,48	7,87	28,02	1,43	9,94	0,44	5,32	17,13	45,15	54,85	1,64
0,25–0,50 м	9,41	0,79	5,35	5,27	11,41	2,49	2,21	11,91	7,32	23,93	35,34	64,66	0,48
0,50–0,75 м	8,98	2,23	3,11	6,68	12,02	2,53	0,64	15,59	8,26	27,02	39,04	60,96	0,44
Сильносульфидные высокоминерализованные (соленасыщенные) лечебные грязи													
Алтайское-1	2,7	0,71	7,96	9,43	18,1	5,16	1,27	10,06	3,52	20,01	38,11	61,89	0,90
Алтайское-2	0,57	5,6	14,4	10,35	30,35	15,44	3,16	8,42	0,18	27,2	57,55	42,45	1,12
Аёвское	1,63	3,13	12,7	12,58	28,41	22,09	2,57	20,25	15,03	59,94	88,35	11,65	0,47
Тус	2,98	2,38	11,31	10,87	24,56	11,8	0,08	9,92	7,01	28,78	53,34	46,66	0,85
Соленое	3,43	14,81	1,22	7,61	23,64	4,72	0,53	6,21	10,17	21,6	45,24	54,76	1,09
Учум	3,54	1,92	9,58	4,83	16,33	5,25	8,48	0,08	7,74	21,55	37,88	62,12	0,76
Слабительное-3	4,27	2,20	15,46	12,90	30,56	4,95	4,89	8,27	10,89	29,00	59,56	40,44	1,05

Результаты группового и фракционного анализа состава органических веществ позволили получить представление о направленности биохимических процессов и типе гумуса в исследованных донных отложениях по соотношению углерода гуминовых кислот (ГК) к углероду фульвокислот (ФК) (Сгк:Сфк). Общим для большинства исследованных донных отложений озер является преобразование органического вещества по гуматно-фульватному типу с вариациями изменений по глубине и минерализации. Преобладание фульватного типа гумуса и слабая степень трансформации ОВ характеризует донные отложения оз. Белё, где соотношение Сгк:Сфк составило 0,3. Для наиболее распространенных среднесульфидных среднеминерализованных грязей Сгк:Сфк варьирует от 0,44 до 2,1. Гуматный тип ОВ характеризует наиболее продуктивный (0,0–0,25 м) поверхностный слой отложений озер Тагарское и Слабительное-2, где отношение Сгк:Сфк составило более 1,5.

В комплексе определяемых растворимых фракций исследованных отложений преобладают гумины (вещества, прочно связанные с минеральной частью осадка и представляющие некоторые неспецифические соединения, такие как целлюлоза, хитин, лигнин и др.). В сумме выделяемых фракций гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) большинства исследованных отложений преобладают фульвокислоты, в среднем в 1,5–2 раза. В слабосульфидных низкоминерализованных отложениях суммы ГК и ФК практически равны (за исключением донных отложений оз. Белё). Вместе с этим в группе выделяемых ГК отмечено преобладание фрак-

ций, образующих комплекс с кальцием (ГК II) и ГК III (связанных с глинистыми минералами, гидратами железа и алюминия). Среднее содержание ГК III для рассматриваемых разновидностей донных отложений от 9,1 до 10,8%. Доля ГК II в составе ОВ продуктивного слоя донных отложений возрастает с ростом содержания в них сульфидов, щелочности и минерализации грязевого раствора (в среднем от 2,9 до 12,1%). С глубиной содержание ГК закономерно снижается: в оз. Тагарское – от 13,5% в поверхностном слое до 3,1% на глубине 0,75 м. Среднее содержание гуминовых кислот, связанных с глинистыми минералами и полуторными окислами (ГК III), для рассматриваемых разновидностей донных отложений составляет от 9,1 до 10,8%.

Доля бурых гуминовых кислот (ГК I) в сильносульфидных высокоминерализованных и соленасыщенных отложениях изменяется от 2,2 до 6,1%. Максимальное содержание этой фракции (до 6,8%) характеризует среднеминерализованные отложения, что может свидетельствовать об интенсивности современных процессов гумификации в них. В осадках высокоминерализованных и соленасыщенных водоемов доля бурых гуминовых кислот незначительна, что, по-видимому, связано с некоторой консервацией и стабилизацией процессов гумификации.

Анализ содержания фракции фульвокислот в составе ОВ исследуемых грязей свидетельствует о значительном преобладании второй фракции ФК II, связанной в комплекс с ГК II при низкой доле ФК I. Среднее содержание кислоторастворимых ФК (1a), свободных

или связанных подвижно с полуторными окислами, закономерно возрастает с ростом концентрации сульфидов: от 2,9% в слабосульфидных до 11,8% в сильно-сульфидных глинах.

Исследование элементного состава органических веществ донных отложений проведено в пробах сильно-сульфидных высокоминерализованных (оз. Алтайское-1, Алтайское-2, Аёвское) и среднесульфидных среднеминерализованных донных отложениях (оз. Горькое, Ути-

чье-3, Шири, Шунет, Солёное (Ханкуль)). Как следует из данных табл. 2, наблюдается незначительное варьирование атомных соотношений ГК в исследованных разновидностях глин, что, в целом, указывает на сходство формирующих их условий и, соответственно, направленность процессов преобразования гуминовых кислот. Уменьшение содержания элементов происходит в порядке: кислород, углерод, водород и азот.

Т а б л и ц а 2

Элементный состав органических веществ донных отложений исследованных озёр

Название озера	Содержание, % мас.				Атомное соотношение			
	С	Н	Н	О	Минеральный остаток	С/Н	С/Н	С/О
Утичье 3	14,06	2,61	0,79	18,74	63,8	5,39	17,79	0,75
Шири	8,24	1,85	0,41	17,90	71,60	4,45	20,09	0,46
Шунет	12,0	2,09	0,69	18,32	66,9	5,74	17,39	0,65
Горькое	16,41	2,00	0,71	26,68	54,20	8,20	23,11	0,61
Тагарское	7,5	1,33	0,35	11,42	79,4	5,6	21,43	0,66
Солёное (Ханкуль)	5,46	0,96	0,28	8,70	84,60	5,69	19,50	0,63
Солёное	5,44	1,36	0,30	6,80	86,10	4,00	18,13	0,06
Алтайское-1	6,31	2,45	0,25	12,19	78,80	2,57	25,24	0,52
Алтайское-2	5,87	1,31	0,32	7,90	84,60	4,48	18,34	0,74
Аёвское	6,78	1,55	0,48	12,59	78,60	4,37	14,12	0,54
Учум	7,15	1,80	0,40	9,15	81,5	3,97	17,88	0,78

Работами ряда исследователей доказано, что биологическая активность и антиоксидантные свойства, присущие лечебным глинам, обеспечиваются за счет составляющих органического комплекса (гуминовых ки-

слот, углеводов, витаминов, липидов) [8]. Наиболее высокое содержание липидов, полисахаридов, полифенолов характеризует донные отложения оз. Шунет, Аёвское (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Содержание биологически активных веществ в донных отложениях озёр, % мас.

Название озера	Липиды, % мас.	Полисахариды, % мас.	Полифенолы, % мас.
Шунет	0,29	7,61	1,72
Утичье-3	0,18	0,17	1,02
Аёвское	0,29	4,07	3,22
Шири	0,12	1,01	1,69
Солёное (Ханкуль)	0,03	0,07	0,07
Солёное	0,08	0,45	0,34
Горькое	0,10	1,57	1,18
Алтайское-1	0,02	0,31	1,44
Алтайское-2	0,16	0,47	0,77

Методом ИК-спектроскопии получена информация о наборе основных функциональных групп липидной фракции исследованных донных отложений, их качественном и количественном составе [9]. Выделенные из исследованных донных осадков липиды представляют собой сложные природные системы, окруженные по периферии большим набором функциональных групп.

Наиболее информативным оказалось сопоставление отношений оптических плотностей поглощения кислородсодержащих групп (3400 см^{-1} – валентные колебания гидроксильных групп – OH; 2920 и 2860 см^{-1} – валентные колебания групп CH_2 , CH_3 ; 1725 см^{-1} – C=O в COOH (кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты); 1610 см^{-1} – C=C (ароматические); 1375 см^{-1} – C=CH_3 (карбоксилаты, деформационные колебания групп – CH , –OH); 1250 см^{-1} – карбоксильные группы (C-O , частично OH); 730 см^{-1} C-C и C-O; к длине волны 1460 см^{-1} (C-H деформационные колебания).

Результаты оценки антиоксидантной активности (АО) донных отложений озёр исследуемой территории показали ее изменение в пределах от 0,05 до 0,50 моль/кг.

Наибольшее содержание АО отмечено в липидах лечебных глин оз. Шири, Шунет, Утичье-3, Учум (табл. 4). Для них характерна и высокая реакционная способность.

Липидный комплекс этих осадков представлен углеводородами, спиртами, кетонами, альдегидами, высокомолекулярными кислотами, в том числе и биологически активными веществами (каротинами, ксантофиллами, хлорофиллами, стеринами и эфирами стерина, сульфо- и фосфолипидами).

Зависимость между антиоксидантной и биологической активностью липидного комплекса сульфидных глин рядом исследователей предложено считать критерием биологической активности пеллоидов [10].

Содержание антиоксидантов в донных отложениях исследованных озер

Образец	Содержание АО, моль/кг	Реакционная способность K ₇ 10 ⁴ , л/моль с
Среднесульфидные среднеминерализованные		
Шунет	0,45	0,36
Утичьё-3	0,48	1,11
Шира	0,43	1,54
Горькое	0,40	0,38
Среднесульфидные высокоминерализованные		
Алтайское-1	0,13	0,13
Алтайское-2	0,22	0,34
Сильносульфидные высокоминерализованные		
Аёвское	0,07	1,19
Учум	0,05–0,38	0,49–1,13

Обобщая полученные результаты, следует отметить, что биохимическая трансформация органического вещества, поступающего в водоемы территории Минусинской межгорной котловины, испытывает значительное влияние природно-климатических и морфологических условий, что подтверждается вариабельностью его общего и качественного состава.

В исследованных донных отложениях преобладает гуматно-фульватный состав гумуса со значительными колебаниями по минерализации и глубине. Возрастание доли гуминовых кислот в верхнем продуктивном слое отдельных разновидностей донных отложений (оз. Тагарское, Слабительное-2, Соленое) сдвигает соотношение Сгк:Сфк до 1,5–2 и свидетельствует о формировании гуматного типа ОВ. Наиболее высокое содержание

растворимых компонентов гумуса (более 50%) характеризует донные отложения озер Алтайское-2, Аёвское, Белё, Утичьё-3, Слабительное-3, Тус, Горькое.

Грязевые ресурсы исследованных водоемов могут быть использованы в медицине как в нативном виде, так и для получения концентратов определенной направленности действия. В частности, липидные комплексы для профилактики и лечения заболеваний, связанных с повреждением клеточных структур свободными радикалами.

Таким образом, терапевтический эффект донных отложений минерализованных озер Минусинской котловины наряду с высокой минерализацией и содержанием бальнеологически значимых компонентов обеспечен качественным составом ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гвоздецкий Н.А., Михайлов Н.И. Физическая география СССР. Азиатская часть. М. : Мысль, 1978. 511 с.
2. Аввакумова Н.П., Агапов А.И., Давыдкин Н.Ф., Кархалев В.А., Коршикова Т.В. Концептуальные подходы применения пелоидопрепаратов // Тр. V Всерос. съезда физиотерапевтов и куртологов. 2002. С. 6–7.
3. Агапов А.И., Аввакумова Н.П., Межевскалова Н.И. Пелоидопрепараты гуминового ряда как средство повышения эффективности пелоидотерапии в новых условиях // Материалы научно-практ. конф., посвящ. 100-летию курорта Анапа. 1998. С. 29–31.
4. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации / метод. указания МЗ № 20000/34. Введ. 31.03.2000 г. // сост. В.Б. Адилов, Е.С. Бережной, И.П. Бобровницкий и др. М., 2000. 75 с.
5. Бахман В.И., Овсянникова К.А., Водковская А.Д. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов) // ЦНИИКиФ. М., 1965. 217 с.
6. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Определение группового и фракционного состава гумуса по схеме И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой // Агрохимические методы исследования почв. М. : Наука, 1975. С. 47–55.
7. А.с. 1723445, МКИ G 01 F 3/00 Газометрическая установка / В.И. Пынченков, С.И. Писарева, Т.Л. Пшеничникова, В.В. Феоктистов (СССР). № 4766346/10; Заявлено 08.12.89 г.; Оpubл. 30.03.92 г. Бюл. № 12. С. 178.
8. Низкодубова С.В. Экспериментальное обоснование и клиническое применение экстрактов лечебной грязи // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. 1986. № 5. С. 15.
9. Джабарова Н.К., Клопотова Н.Г., Юдина Н.В. Комплексная оценка гидроминеральных ресурсов озер Хакасии // Экосистемы и природные ресурсы горных стран. Новосибирск : Наука, 2004. С. 281–289.
10. Венгеровский В.Н., Буркова В.Н., Паульс О.В. и др. О гепатопротективных свойствах липидов иловых грязей // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. 1988. № 5. С. 46.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 23 ноября 2011 г.