

Stanols in lake sediments of Central Siberia as an indicator of anthropogenic impact

Short communication

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGYSinner E.K.^{1,2,*}, Boyandin A.N.², Zykov V.V.², Rogozin D.Y.^{1,2}¹ Siberian Federal University (SibFU), 79 Svobodny Ave, Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 660041, Russia² Institute of Biophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IBP SB RAS), Akademgorodok Str., 50/50, Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 660036, Russia

ABSTRACT. The bottom sediments of the lakes contain biochemical markers of fecal intake, which have been renewed interest in the last few years. This analysis is one of the newest trends in paleolimnology. Fecal markers include sterols recovered by the intestinal microflora – stanols, which are indicators of fecal intake into reservoirs. Relative to other mammals, humans produce the largest amount of coprostanol. Therefore, based on its presence in bottom sediments, the dynamics of human presence in early times can be reconstructed, as well as the fecal anthropogenic load on reservoirs. Using the gas chromatography method with mass spectrometric detection, for the first time we estimated the contents of coprostanol, epicoprostanol, 5 α -cholestanol and cholesterol in the bottom sediments of Lakes Peyungda and Zapovednoye (Evenkia, Krasnoyarsk Krai), and also estimated the indices *R1* and *R2*, reflecting the human contribution to fecal intake. The absence of an increase in the proportion of coprostanol in both lakes may indicate a slight anthropogenic impact. Both in the modern period and in earlier times (about 5000 years for Peyungda and 2500 years for Zapovednoye), there were probably no settlements near the lakes.

Keywords: fecal stanols, coprostanol, gas chromatography, lake sediments, Evenkia

For citation: Sinner E.K., Boyandin A.N., Zykov V.V., Rogozin D.Y. Stanols in lake sediments of Central Siberia as an indicator of anthropogenic impact // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 648-652. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-648

1. Introduction

In the bottom sediments of the lakes, information about the anthropogenic impact on the surrounding areas is preserved. The reconstruction of fecal intake in lake sediments allows us to obtain information about the history of the population, as well as about the modern anthropogenic load. Biochemical markers of fecal intake include stanols. Stanols are sterols recovered by the intestinal microflora. In bottom sediments, stanols persist for thousands of years, therefore they are of great value in reconstructions (White et al., 2019; Vachula et al., 2019). Similar stanols are synthesized in humans and other mammals. However, compared to animals, coprostanol is produced in humans in the largest amount. Therefore, coprostanol, together with its epimer, epicoprostanol, is used to reconstruct the history of the population (D'Anjou et al., 2012; Argiriadis et al., 2018).

2. Materials and methods

Lakes Peyungda (60°37.174' N, 101°38.442' E) and Zapovednoye (60°31.688' N, 101°43.740' E) are located on the Central Tunguska Plateau in the southern part of the Evenkia of the Krasnoyarsk Krai, on the territory of the Tunguska State Nature Reserve. The nearest settlement of Vanavara is located 60 km from the Zapovednoye. The distance between the Zapovednoye and Peyungda is about 12 km. The cores of the bottom sediments of Lake Peyungda with a length of 148 cm and Lake Zapovednoye with a length of 130 cm, selected in the central parts of the lakes, were studied. Core sampling was carried out using the UWITEC gravity sampler (Austria) with removable plastic working pipes with a diameter of 90 mm. The extraction of stanols was carried out from dried samples with a mixture of ethanol and chloroform (3:7), followed by silylation (Andaluri et al., 2017). The stanols were analyzed on an Agilent 6890N gas chromatograph using an Agilent

*Corresponding author.

E-mail address: di130polhjk@mail.ru (E.K. Sinner)

Received: June 11, 2024; **Accepted:** July 08, 2024;

Available online: August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



5975C mass spectrometer as a detector (Sinner et al., 2024). External standards for coprostanol, epicoprostanol, 5 α -cholestanol and cholesterol were used to evaluate concentrations. The content of organic matter was determined by the weight loss of dried samples during calcination at 550 °C (loss on ignition, LOI550) for 4 hours (Santisteban et al., 2004).

Indices were used to assess the human contribution to the pool of fecal stanols:

$$R1 = \frac{\text{coprostanol} + \text{epicoprostanol}}{\text{coprostanol} + \text{epicoprostanol} + 5\alpha\text{-cholestanol}} \text{ (Bull et al., 1999),}$$

$$R2 = \frac{\text{coprostanol} + \text{epicoprostanol}}{\text{coprostanol} + \text{epicoprostanol} + \text{cholesterol}} \text{ (Takada et al., 1994,}$$

but with the addition of epicoprostanol to compensate for the effect of early diagenesis).

3. Results and discussion

Coprostanol, epicoprostanol, 5 α -cholestanol and cholesterol were found in the bottom sediment core of the lakes Peyungda and Zapovednoye. 5 α -cholestanol is an indicator of general fecal contamination, and cholesterol is released in the greatest amount in carnivorous animals. The simultaneous increase in the proportion of coprostanol in both indices *R1* and *R2* is not observed for both Peyungda and Zapovednoye (Fig.). It is likely that the anthropogenic load on the lakes in the studied periods was insignificant.

4. Conclusions

Using the analysis of biochemical markers of fecal intake, only a minor anthropogenic impact on the Peyungda and Zapovednoye lakes was found. In the early Lake Shira studied by us, an increase in the proportion of coprostanol was observed during periods associated with certain historical events (Sinner et al., 2024). This is due to more favorable conditions for humans than in the surrounding of the lakes Peyungda and Zapovednoye.

Acknowledgements

This work was funded by Russian Science Foundation, grant No. 22-17-00185 <https://rscf.ru/en/project/22-17-00185/>.

Conflict of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

References

Andaluri G., Suri R.P.S., Graham K. 2017. Steroid hormones in environmental matrices: extraction method comparison. *Environmental Monitoring and Assessment* 189: 626. DOI: [10.1007/s10661-017-6345-0](https://doi.org/10.1007/s10661-017-6345-0)

Argiriadis E., Battistel D., McWethy D.B. et al. 2018. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New

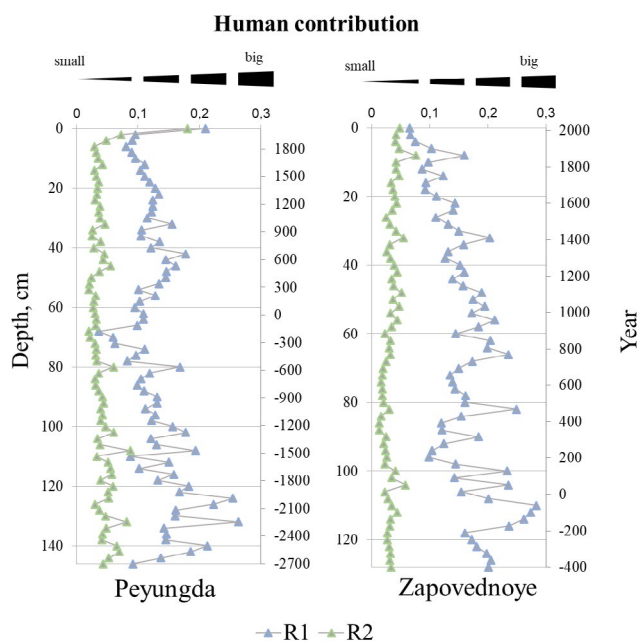


Fig. The value of the *R1* and *R2* in the core of bottom sediments of Lake Peyungda and Lake Zapovednoye.

Zealand. *Scientific Reports* 8(1):12113. DOI: [10.1038/s41598-018-30606-3](https://doi.org/10.1038/s41598-018-30606-3)

Bull I. D., Simpson I. A., van Bergen P. F., Evershed R. P. 1999. Muck “n” molecules: organic geochemical methods for detecting ancient manuring. *Antiquity* 279 (73): 86–96. DOI: [10.1017/S0003598X0008786X](https://doi.org/10.1017/S0003598X0008786X)

D’Anjou R.M., Bradley R.S., Balascio N.L., Finkelstein D.B. 2012. Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences U S A*, 109: 20332–20337. DOI: [10.1073/pnas.1212730109](https://doi.org/10.1073/pnas.1212730109)

Santisteban J.I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E. et al. 2004. Loss on ignition: qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?. *Journal of Paleolimnology* 32: 287–299. DOI: [10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b](https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b)

Sinner E.K., Boyandin A.N., Rogozin D.Y. 2024. Stanols in the Sediments of Lake Shira (Southern Siberia) as an Indicator of Fecal Influx into the Lake in the Late Holocene. *Contemporary Problems of Ecology* 17(2): 186–191. DOI: [10.1134/S1995425524020124](https://doi.org/10.1134/S1995425524020124)

Takada H., Farrington J. W., Bothner M. H. et al. 1994. Transport of Sludge-Derived Organic Pollutants to Deep-Sea Sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environmental Science & Technology* 6(28): 1062–1072. DOI: [10.1021/es00055a015](https://doi.org/10.1021/es00055a015)

Vachula R.S., Huang Y., Longo W.L. et al. 2019. Evidence of Ice Age humans in eastern Beringia suggests early migration to North America. *Quaternary Science Reviews*. 205: 35–44. DOI: [10.1016/j.quascirev.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.12.003)

White A.J., Stevens L.R., Lorenzi V. et al. 2019. Fecal stanols show simultaneous flooding and seasonal precipitation change correlate with Cahokia’s population decline. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 116: 5461–5466. DOI: [10.1073/pnas.1809400116](https://doi.org/10.1073/pnas.1809400116)

Станолы в донных отложениях озёр Средней Сибири как индикатор антропогенной нагрузки

Краткое сообщение

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGYСиннер Е.К.^{1,2*}, Бояндин А.Н.², Зыков В.В.², Рогозин Д.Ю.^{1,2}¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), ул. Свободный 79, Красноярский край, Красноярск, 660041, Россия² Институт биофизики, Сибирское отделение Российской Академии Наук (ИБФ СО РАН), ул. Академгородок, 50/50, Красноярский край, Красноярск, 660036, Россия

АННОТАЦИЯ. Донные отложения озёр содержат биохимические маркёры фекальных поступлений, интерес к которым в последние несколько лет возобновился. Данное направление является одним из новейших в палеолимнологии. К фекальным маркёрам относят восстановленные кишечной микрофлорой стеролы – станолы, которые являются индикаторами фекальных поступлений в водоёмы. Относительно других млекопитающих, у человека вырабатывается наибольшее количество копростанола, поэтому по его наличию в донных отложениях может быть реконструирована динамика присутствия человека в ранние времена, а также оценена фекальная антропогенная нагрузка на водоёмы. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием нами впервые были оценены содержания копростанола, эпикопростанола, 5 α -холестанола и холестерина в донных отложениях озёр Пеюнга и Заповедное (Эвенкийский район, Красноярский край), а также оценены индексы $R1$ и $R2$, отражающие человеческий вклад в фекальные поступления. Отсутствие увеличения доли копростанола в обоих озёрах может свидетельствовать о незначительном антропогенном влиянии. Как в современный период, так и в более ранние времена (около 5000 лет для Пеюнга и 2500 лет для Заповедного), вероятно, около озёр не было поселений.

Ключевые слова: фекальные станолы, копростанол, газовая хроматография, озёрные отложения, Эвенкия

Для цитирования: Синнер Е.К., Бояндин А.Н., Зыков В.В., Рогозин Д.Ю. Станолы в донных отложениях озёр Средней Сибири как индикатор антропогенной нагрузки // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 648-652. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-648

1. Введение

В донных отложениях озёр сохраняется информация об антропогенном воздействии на прилегающие территории. Реконструкция фекальных поступлений в озёрные отложения позволяет получить информацию об истории древнего населения, а также о современной антропогенной нагрузке. К биохимическим маркёрам фекального поступления относятся станолы. Станолы – это восстановленные кишечной микрофлорой стеролы. В донных отложениях станолы способны сохраняться тысячелетиями, поэтому представляют большую ценность в реконструкциях (White et al., 2019; Vachula et al., 2019). У человека и других млекопитающих синтезируются схожие станолы, однако, по сравнению с животными, копростанол у человека вырабатывается в наибольшем количестве. Поэтому копроста-

нол совместно с его эпимером – эпикопростанолом – используется для реконструкции истории населения (D'Anjou et al., 2012; Argiriadis et al., 2018).

2. Материалы и методы

Озёра Пеюнга (60°37.174' с.ш., 101°38.442' в.д.) и Заповедное (60°31.688' с.ш., 101°43.740' в.д.) расположены на Центрально-Тунгусском плато в южной части Эвенкийского района Красноярского края, на территории Государственного природного заповедника «Тунгусский». Ближайший посёлок Ванавара расположен в 60 км от Заповедного. Расстояние между Заповедным и Пеюнгой около 12 км. Оба озера имеют почти круглую форму диаметром около 500 м – Заповедное и 600 м – Пеюнга (Рогозин и др., 2023). Исследованы керны донных отложений озера Пеюнга длиной 148 см и озера

*Автор для переписки.

Адрес e-mail: di130polhjk@mail.ru (Е.К. Синнер)

Поступила: 11 июня 2024; Принята: 08 июля 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



Заповедное длиной 130 см, отобранные в центральных частях озёр. Отбор кернов проводился с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) со съёмными пластиковыми рабочими трубами диаметром 90 мм. Экстракцию станолов проводили из высушенных образцов смесью этанола с хлороформом в соотношении 3:7 с последующим силированием (Andaluri et al., 2017). Станолы анализировались на газовом хроматографе Agilent 6890N с использованием в качестве детектора масс-спектрометр Agilent 5975C (Sinner et al., 2024). Для оценки концентраций использовались внешние стандарты копростанола, эпикопростанола, 5 α -холестанола и холестерина. Содержание органического вещества определялось по потере веса высушенных образцов при прокаливании при 550 °C (loss on ignition, LOI550) в течение 4 часов (Santisteban et al., 2004).

Для оценки человеческого вклада в пул фекальных станолов использовались индексы:

$$R1 = \frac{\text{копростанол} + \text{эпикопростанол}}{\text{копростанол} + \text{эпикопростанол} + 5\alpha\text{-холестанол}}$$

(Bull et al., 1999),

$$R2 = \frac{\text{копростанол} + \text{эпикопростанол}}{\text{копростанол} + \text{эпикопростанол} + \text{холестерол}}$$

(Takada et al., 1994, но с добавлением эпикопростанола для компенсации эффекта раннего диагенеза).

3. Результаты и обсуждение

В донных отложениях озёр Пеюнгда и Заповедное были обнаружены копростанол, эпикопростанол, 5 α -холестанол и холестерол. 5 α -холестанол является индикатором общего фекального загрязнения, а холестерол выделяется в наибольшем количестве у плотоядных животных. Одновременное по обоим индексам $R1$ и $R2$ увеличения доли копростанола не наблюдается как для озера Пеюнгда, так и для Заповедного (рис.). Вероятно, антропогенная нагрузка на озёра в исследованные периоды была незначительной.

4. Заключение

При помощи анализа биохимических маркеров фекального поступления было обнаружено лишь незначительное антропогенное влияние на озёра Пеюнгда и Заповедное. В раннее нами исследованном озере Ши́ра наблюдалось увеличение доли копростанола в периоды, связанными с некоторыми историческими событиями (Синнер и др., 2024). Это связано с более благоприятными для человека условиями, нежели в окрестностях озёр Пеюнгда и Заповедное.

Благодарности

Данная работа была проведена за счёт средств Российского Научного Фонда, грант № 22-17-00185 <https://rscf.ru/project/22-17-00185/>.

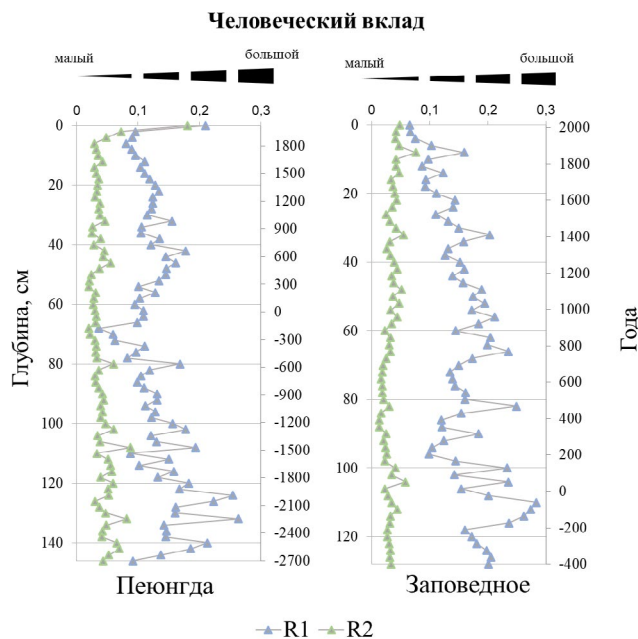


Рис. Значение индексов $R1$ и $R2$ в кернах донных отложений озёр Пеюнгда и Заповедное.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- Рогозин Д.Ю., Крылов П.С., Даутов А.Н. и др. 2023. Морфология озер Центрально-Тунгусского плато (Красноярский край, Эвенкия): новые сведения по проблеме Тунгусской катастрофы 1908 года. Доклады РАН. Науки о Земле. 510(1): 81-85. DOI:[10.31857/S2686739722602861](https://doi.org/10.31857/S2686739722602861)
- Синнер Е.К., Бояндин А.Н., Рогозин Д.Ю. 2024. Станолы в донных отложениях озера Ши́ра (юг Сибири) как палеоиндикатор фекальных поступлений в озеро в позднем голоцене. Сибирский экологический журнал. 2: 200–207. DOI:[10.15372/SEJ20240202](https://doi.org/10.15372/SEJ20240202)
- Andaluri G., Suri R.P.S., Graham K. 2017. Steroid hormones in environmental matrices: extraction method comparison. Environmental Monitoring and Assessment 189: 626. DOI: [10.1007/s10661-017-6345-0](https://doi.org/10.1007/s10661-017-6345-0)
- Argiriadis E., Battistel D., McWethy D.B. et al. 2018. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand. Scientific Reports 8(1):12113. DOI: [10.1038/s41598-018-30606-3](https://doi.org/10.1038/s41598-018-30606-3)
- Bull I. D., Simpson I. A., van Bergen P. F., Evershed R. P. 1999. Muck “n” molecules: organic geochemical methods for detecting ancient manuring. Antiquity 279 (73): 86–96. DOI: [10.1017/S0003598X0008786X](https://doi.org/10.1017/S0003598X0008786X)
- D’Anjou R.M., Bradley R.S., Balascio N.L., Finkelstein D.B. 2012. Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry. Proceedings of the National Academy of Sciences U S A, 109: 20332–20337. DOI:[10.1073/pnas.1212730109](https://doi.org/10.1073/pnas.1212730109)

Santisteban J.I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E. et al. 2004. Loss on ignition: qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?. *Journal of Paleolimnology* 32: 287-299. DOI:[10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b](https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b)

Sinner E.K., Boyandin A.N., Rogozin D.Y. 2024. Stanols in the Sediments of Lake Shira (Southern Siberia) as an Indicator of Fecal Influx into the Lake in the Late Holocene // *Contemporary Problems of Ecology* 17(2): 186-191. DOI: [10.1134/S1995425524020124](https://doi.org/10.1134/S1995425524020124)

Takada H., Farrington J. W., Bothner M. H. et al. 1994. Transport of Sludge-Derived Organic Pollutants to Deep-Sea Sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environmental Science & Technology* 6(28): 1062-1072. DOI: [10.1021/es00055a015](https://doi.org/10.1021/es00055a015)

Vachula R.S., Huang Y., Longo W.L. et al. 2019. Evidence of Ice Age humans in eastern Beringia suggests early migration to North America. *Quaternary Science Reviews*. 205: 35-44. DOI: [10.1016/j.quascirev.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.12.003)

White A.J., Stevens L.R., Lorenzi V. et al. 2019. Fecal stanols show simultaneous flooding and seasonal precipitation change correlate with Cahokia's population decline. *Proceedings of the National Academy of Sciences U S A*. 116: 5461-5466. DOI:[10.1073/pnas.1809400116](https://doi.org/10.1073/pnas.1809400116)