

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК [633.877.3:54.02]:630*18:504(043.3)

ШПАК
Сергей Иванович

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕСОВ
БЕЛАРУСИ НА СОСТАВ ТЕРПЕНОИДОВ,
ПРОДУЦИРУЕМЫХ СОСНОЙ ОБЫКНОВЕННОЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2009

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель Ламоткин Александр Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: Карпунин Иван Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры организации упаковочного производства учреждения образования «Белорусский национальный технический университет»;

Козлов Николай Гельевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»

Оппонирующая организация ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси»

Защита состоится 21 декабря 2009 г. в 15.30 на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Спердлова 13а, ауд. 240, к. 4.

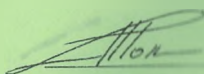
Тел.: (017)-227-63-54, факс: (017)-227-62-17.

e-mail: root@gbstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Автореферат разослан 20 ноября 2009 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



Толоч О.Я.

ВВЕДЕНИЕ

Авария на Чернобыльской АЭС привела к загрязнению радиоактивными элементами обширной территории Республики Беларусь. Общая площадь лесов, загрязненных радионуклидами, в Республике Беларусь составила 1719,8 тыс. га. Кроме этого, в последнее время наблюдается тенденция увеличения содержания тяжелых металлов в лесных экосистемах вследствие расширения промышленной деятельности и увеличения транспортных потоков.

В таких условиях техногенного загрязнения лесов Беларуси хвойные породы отличаются особенно высокой чувствительностью к различным видам загрязнителей, которая выражается в нарушении протекания биохимических процессов в биомассе дерева, что приводит к изменению состава синтезируемых продуктов лесохимической переработки.

Необходимо отметить, что сосновая живица и компоненты, получаемые при ее переработке – канифоль и скипидар являются ценным химическим сырьем, используемым в различных отраслях промышленности, медицине и ветеринарии, при этом они служат продуктом экспорта в зарубежные страны. Возможные изменения в составе экстрактивных веществ могут потребовать корректировки переработки живицы, что до сих пор не учитывалось. Это свидетельствует о том, что всесторонние исследования химического состава живицы в условиях антропогенно изменяющейся среды произрастания хвойных деревьев и продуктов ее промышленной переработки представляется исключительно важной и актуальной задачей.

Однако, характер этих изменений до сих пор не установлен, так же как и их влияние на технологию переработки экстрактивных веществ и свойства получаемых продуктов. Поэтому сырьевая база для лесохимической переработки древесины в Республике Беларусь в значительной степени ограничена, что вызывает необходимость импортирования сырья при наличии больших площадей неиспользуемых лесных ресурсов вследствие их загрязнения.

Диссертационная работа посвящена сравнительной детальной оценке химического состава экстрактивных веществ сосны обыкновенной – терпеноидов живицы и эфирных масел хвои с загрязненных тяжелыми металлами, радиоактивными элементами и канцерогенами в сравнении с аналогами из экологически чистых и заповедных территорий. В работе также была поставлена задача изучения возможности повышения качественных показателей продуктов промышленной переработки живицы путем изменения технологической схемы переработки канифольно-терпентинного производства. Использование таких современных инструментальных методов анализа, как ЯМР-спектроскопия и капиллярная газо-жидкостная хроматография, позволило получить достоверные данные с исключением побочных превращений терпеноидов, искажающих результаты исследований. В ранее проведенных исследованиях в данном направлении эти методы не применялись. Кроме того, в качестве объектов были приняты только экологически чистые лесохимические продукты.

Проведенный комплекс химических и химико-технологических исследований, результаты которых представлены в настоящей диссертационной работе, терпеноидов живицы и эфирных масел хвои сосны позволили установить закономерности изменения состава эфирного масла хвои, которые позволяют проводить биомониторинг лесных сосновых насаждений, на ранних стадиях выяв-

лять ухудшение их состояния и прогнозировать рациональное направление их переработки. Результаты исследований позволяют также научно обосновывать возможность заготовки живицы на территориях, подверженных радиоактивному загрязнению, а также внести изменения в технологическую схему канифольно-терпентинного производства.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Диссертационная работа, выполненная в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», включена в утвержденные Министерством образования Республики Беларусь от 03.03.2003 г., 02.03.2006 г., 03.03.2008 г. научные планы организации. Она соответствует приоритетному направлению фундаментальных научных исследований Республики Беларусь на 2006–2010 гг. «Научные основы воспроизводства, рационального использования и охраны лесных и других биологических ресурсов» (п. 8.3 Постановления Совета Министров Республики Беларусь от 17.05.2005 г. № 512).

Работа выполнена на кафедре химической переработки древесины в рамках следующих программ и тем:

– Государственной научно-технической программы, утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 30.06.2003 г. № 884 «Усовершенствовать и внедрить новые технологии в лесохозяйственном и промышленном производствах, обеспечивающие повышение продуктивности и устойчивости лесов, рациональное использование лесных ресурсов, производство конкурентной и импортозамещающей продукции, усиление экономических, экологических и социальных функций лесов» (ГНТП «Леса Беларуси и рациональное использование») задание 5.06 «Разработать технологию получения хвойного целебного экстракта из древесной зелени для ее внедрения на предприятиях лесного комплекса» (БС 23-210, № гос. регистрации 20033197, 3 кв. 2003 – 4 кв. 2005 г.).

– Государственной программы прикладных исследований «Получение и рациональное использование многофункциональных веществ и композиционных материалов на основе нефтехимического и лесохимического сырья промышленных предприятий Республики Беларусь» на 2006-2010 гг., включенной в состав Государственной программы прикладных исследований (ГПИ) «Полимерные материалы и технологии», задания 3.18 «Получение, свойства и применение амидосолей металлов переменной валентности на основе малеинизированной канифоли» (ГБ 26-15-1, № гос. регистрации 20062519, 2006-2010 гг.).

– Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований темы проекта «Синтез и свойства новых душистых веществ на основе монотерпенов живичного скипидара для парфюмерно-косметической промышленности» (ФФ 28-075, № гос. регистрации 20081443, 2 кв. 2008 – 1 кв. 2010 гг.).

Цель и задачи исследования. Целью работы является сравнительная оценка качественного и количественного состава терпеноидов живицы и эфирного масла хвой сосны обыкновенной, измененного условиями техногенного загрязнения лесов Беларуси для определения возможности выбора рациональной схемы их промышленной переработки.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

– изучить химический состав терпеноидов эфирного масла хвои и живицы различных видов сосен, произрастающих в условиях Беларуси, как лесохимического сырья для последующей оценки его потребительских свойств;

– определить уровни аккумуляции соединений серы, тяжелых металлов и радиоактивных элементов в ассимилирующих органах сосны обыкновенной в условиях техногенного загрязнения;

– изучить воздействие техногенных факторов на состав терпеноидов живицы сосны обыкновенной для оценки ее пригодности в качестве сырья для химической переработки;

– выявить возможность усовершенствования технологической схемы канифольно-терпентинного производства для повышения качественных показателей продуктов переработки;

– установить закономерности изменения содержания отдельных компонентов эфирного масла хвои сосны обыкновенной от воздействия техногенных факторов для прогнозирования экологического состояния сосновых насаждений;

– оценить сырьевую базу предприятий и направления переработки древесной зелени и живицы сосны обыкновенной, используя экспериментальные данные по их химическому составу с целью определения путей их рационального использования.

Объектом исследований приняты естественные насаждения и посадки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в возрасте 60–80 лет, произрастающие в различных экологических условиях, из которых были отобраны образцы хвои и живицы для выделения терпеноидов. Предметом исследований являлись терпеноиды живицы и эфирного масла хвои сосны обыкновенной.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие положения:

– состав моно-, сесквитерпенов и кислородсодержащих терпеновых углеводородов эфирного масла хвои различных видов сосны обыкновенной, произрастающих в экологически чистых условиях;

– закономерности изменения состава эфирного масла хвои сосны обыкновенной под воздействием тяжелых металлов (Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr), радиоактивных элементов (Cs^{137} , Sr^{90}), парогазовых выбросов пиролизного производства;

– результаты использования метода ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидов живицы и канифоли, позволяющего повысить информативность и сократить продолжительность анализа за счет упрощения пробоподготовки;

– обоснование направления переработки живицы сосны обыкновенной, загрязненной радиоуклидами территории, для получения канифоли и скипидара в условиях функционирующей технологии.

Личный вклад соискателя. Соискатель провел анализ научной литературы по теме диссертации, принимал непосредственное участие в формулировании цели и задач исследований, в получении, обработке, интерпретации данных экспериментальных исследований, полученных в лабораторных и производственных условиях.

Апробация результатов диссертации. Основные положения работы докладывались на международных научно-технических конференциях: «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (г. Минск, 24–26 ноября 2004 г.), «Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов» (г. Минск, 6–7 декабря 2005 г.), «Структура и динамика молекулярных

систем (Йошкар-Ола, Россия, 27 июня – 2 июля 2005 г. и 30 июня – 4 июля 2008 г., Уфа, Россия, 25 июня – 1 июля 2006 г.); Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных работников и аспирантов Белорусского государственного технологического университета (Минск, 2004–2008 гг.).

Опубликованность результатов диссертации. По вопросам, относящимся к теме диссертации, опубликовано 12 печатных работ (3,15 авт. лист.), в том числе 7 в рецензируемых научных журналах (2,67 авт. лист.), 2 материалов (0,27 авт. лист.) и 3 тезиса доклада научных конференций (0,21 авт. лист.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав, заключения, библиографического списка и 4 приложений. Содержание работы изложено на 138 стр. машинописного текста. Работа содержит 23 рисунка (9 стр.), 31 таблицу (15 стр.), 213 использованных источников (17 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертации. Исходя из литературных данных сделано заключение, что хвойные породы, и в частности, сосна обыкновенная, отличаются высокой чувствительностью как к кратковременным, так и длительным воздействиям загрязняющих веществ. Данные Министерства лесного хозяйства и статистического отчета за 2008 г. показывают, что в Республике Беларусь 1934,6 тыс. га лесного фонда загрязнены цезием-137. Кроме того, в лесных экосистемах Республики Беларусь наблюдается явное увеличение содержание тяжелых металлов, в первую очередь, свинца, стронция и кадмия. Данная тенденция наиболее выражена в освоенных районах, вблизи дорог и промышленных центров. Это позволило сделать выбор основного объекта исследования – естественные насаждения и посадки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Литературные данные показывают, что в результате техногенного загрязнения происходят изменения в составе экстрактивных веществ древесины хвойных пород. Однако его воздействие на состав терпеноидов сосны обыкновенной мало изучено и по этой причине ограничивает сырьевую базу. Это обусловило выбор предмета исследований – терпеноиды живицы и эфирного масла сосны обыкновенной.

В результате выполненного анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования и используемые при проведении исследования методы, оборудование и лабораторные установки.

Древесную зелень отбирали в насаждениях сосны с 20 деревьев, выбранных методом рандомизации, т. е. случайного выбора, срезали ветки равномерно с четырех сторон. Отбор осуществляли в сентябре-октябре, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется. От срезаемых веток древесной зелени сосны обыкновенной отделяли хвою и получали исходный образец изучаемого материала. Образование среднего образца из исходного осуществляли путем крестообразного деления. Добычу живицы проводили в период с июня по сентябрь методом открытых ранений без применения хим-

воздействия. Сбор живицы проводили через сутки после нанесения ранения. Средний образец живицы получали с 20 деревьев.

Эфирные масла из хвои выделяли методом гидродистилляции. Отгонку терпентинного масла из живицы, смоляные кислоты которой нейтрализовывали карбонатом калия, производили парами воды. Выделение смоляных кислот из живицы проводили путем обработки живицы 2%-ным водным раствором гидроксида натрия с последующим разложением уксусной кислотой.

Степень загрязненности образцов хвои радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs^{137} и Sr^{90} . Содержание серы в хвое определяли нефелометрическим методом, определение pH клеточного сока хвои – с помощью pH-метра. Анализ содержания тяжелых металлов в хвое проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой по стандартной методике.

Анализ эфирного и терпентинного масел, смоляных кислот в виде их метиловых эфиров осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Двет-800». Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 A, BS-567 A (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер 1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно, и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц, соответственно.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты статистическому анализу и обработке в соответствии с общепринятыми методиками.

В третьей главе представлены результаты сравнительного исследования состава терпеноидов эфирного масла и нативной живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей в экологически чистых условиях (национальные парки «Браславские озера», «Беловежская пушта», «Нарочанский»). В ходе анализа получены более полные данные по составу эфирного масла хвои сосны обыкновенной. В нем идентифицировано 28 компонентов. Основными компонентами являются 3-карен (24,6–25,8%), α -пинен (17,1–18,2%), кариофиллен (8,5–9,0%). Особенностью эфирного масла является высокое содержание 3-карена и низкое α -пинена для данного вида, что объясняется географическим расположением республики, что имеет большое значение для оценки биологической активности и товарной ценности.

Кроме аборигенного вида *Pinus sylvestris* L., в Беларуси произрастают в ботанических садах интродуцированные виды сосен рода *Pinus* с целью отбора для выращивания в промышленных масштабах новых видов.

Исследован состав эфирного масла 10 интродуцированных видов сосен: сосна жесткая (*Pinus rigida* Mill.), сосна горная (*Pinus mugo* Turra), сосна желтая горная (*Pinus scopulorum* Lemm.), сосна веймутова (*Pinus strobus* L.), сосна румелийская × сосна веймутова (*Pinus peuce* Gris. × *Pinus strobus* L.), кедровый стланник (*Pinus pumila* (Pall.) Rgl.), сосна кедровая корейская (*Pinus koraiensis* Sieb et Zucc.), сосна румелийская (*Pinus peuce* Gris.), сосна Муррея (*Pinus murrayana* Balf.), сосна крымская (*Pinus pallasiana* Lamb.). В Центральном ботаническом саду Национальной академии наук Беларуси в г. Минске все эти виды деревьев произрастают в новых для них климатических и экологических условиях. Больше всего в составе всех эфирных масел монотерпеновых углеводородов, на их долю приходится 51,2–88,0%, на долю кислородсодержащих производных приходится 1,3–15,5%, на сесквитерпены – 7,0–44,3%. Внутри фракций эфирных масел также наблюдаются значительные расхождения в содержании

отдельных компонентов. Среди монотерпеновых углеводородов оно наиболее значительно в случае α -пинена, β -пинена, камфена, лимонена, 3-карена, терпинолена, мирцена. Так, основным представителем монотерпенов эфирного масла сосны жесткой является β -пинен (36,8%), сосны кедровой корейской – терпинолен (25,6%) и лимонен (23,6%), сосны Муррея – лимонен (38,5%) и β -пинен (32,6%), у остальных видов сосен – α -пинен. Полученные данные по составу эфирных масел хвои интродуцированных видов сосны позволяют оценить устойчивость к вредителям в условиях Беларуси и хозяйственную ценность для переработки их древесной зелени с целью выделения эфирных масел.

Применение метода ЯМР для анализа терпеноидов эфирного масла хвои потребовало записать и расшифровать ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры чистых образцов терпеноидов, структурные формулы которых с нумерацией углеродных атомов приведены на рисунке 1.

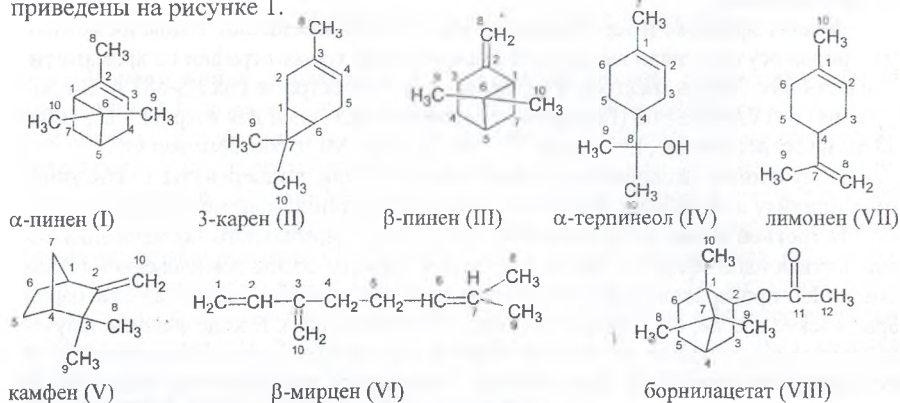


Рисунок 1 – Структурные формулы терпеноидов

Как показал анализ спектров, спектры ЯМР ^{13}C значительно информативнее протонных, поскольку сигналы атомов углерода более характеристичны, поэтому в дальнейшем они использовались для качественного и количественного анализа эфирных масел и живицы. Отнесение химических сдвигов углеродных атомов представленных терпеноидов приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Химические сдвиги ^{13}C терпеноидов

Соединение	*Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Химические сдвиги ^{13}C δ , мд											
α -Пинен	47,8	145,0	116,6	32,1	41,4	38,5	31,9	21,4	27,0	23,5	–	–
3-Карен	17,6	25,6	131,7	120,2	21,6	19,3	17,4	29,1	24,2	13,9	–	–
β -Пинен	52,9	152,7	24,0	23,9	41,3	41,2	27,6	106,8	26,5	22,2	–	–
α -Терпинеол	133,9	121,2	27,2	45,4	24,3	31,4	23,5	72,7	27,6	26,5	–	–
Камфен	47,5	166,4	42,3	48,7	24,4	29,4	38,0	29,9	26,4	99,8	–	–
β -Мирцен	113,8	140,3	147,5	32,0	27,2	125,4	132,6	25,9	17,8	116,3	–	–
Лимонен	134,4	121,4	31,5	41,8	28,6	31,1	150,9	109,1	21,4	24,1	–	–
Борнилацетат	49,0	80,0	37,1	45,3	27,4	28,3	48,1	20,0	19,1	13,7	171,4	21,3

Примечание – обозначение номеров атомов углерода соответствует рисунку 1.

Из таблицы 1 видно, что каждое из соединений обладает характеристическими химическими сдвигами, что позволяет с их помощью проводить анализ смеси, содержащей эти соединения. В таблице 2 приведен состав эфирного масла хвой сосны обыкновенной, полученный при анализе спектров ЯМР ^{13}C и данных газо-жидкостной хроматографии.

Таблица 2 – Состав эфирных масел хвой сосны обыкновенной в условиях национальных парков Беларуси

Соединение	Место отбора		
	НП «Браславские озера»	НП «Беловежская пуша»	НП «Нарочанский»
	Содержание, % к маслу		
α -Пинен	17,1	16,4	16,3
	18,2	17,3	17,1
3-Карен	23,5	25,2	24,6
	24,6	25,8	25,4
β -Пинен	4,0	5,2	5,1
	3,6	4,9	4,5
α -Терпинеол	1,0	1,2	1,0
	1,1	1,1	1,0
Камфен	2,2	2,1	2,0
	1,9	2,0	2,1
β -Мирицен	2,1	2,0	2,0
	1,7	1,6	1,7
Лимонен	3,1	2,1	2,0
	2,5	1,8	1,9
Борнилацетат	1,0	1,0	1,0
	0,8	0,9	0,9

Примечание – в числителе представлены данные ЯМР, в знаменателе – ГЖХ.

Из таблицы 2 видно, что данные по составу эфирного масла хвой сосны обыкновенной, полученные с помощью газо-жидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии в основном сопоставимы между собой. Расхождения в содержании таких компонентов, как α -пинен, 3-карен, β -пинен, α -терпинеол, камфен, лимонен лежат в пределах ошибки методов определения.

Для идентификации сигналов в спектрах бальзамов были записаны спектры ^1H , ^{13}C и ДЕРТ ЯМР растворов в CDCl_3 следующих смоляных кислот: левопимаровая, палкостровая, абиетиновая, пимаровая, неоабиетиповая и изо-пимаровая. Химические сдвиги атомов углерода, нумерация которых соответствует рисунку 2, смоляных кислот приведены в таблице 3.

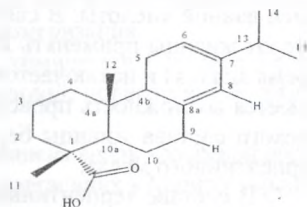


Рисунок 2 – Структурная формула левопимаровой кислоты

Таблица 3 – Химические сдвиги сигналов, используемых для количественного анализа в спектрах ^{13}C ЯМР смоляных кислот (растворы в CDCl_3)

Название кислоты	Номер углеродного атома*					
	4б	5	6	7	8	8а
	Химические сдвиги ^{13}C δ , м.д.					
Левопимаровая			115,5	139,5	119,8	139,2
Палюстровая						
Абиетиновая				136,2	121,2	145,9
Пимаровая					129,5	138,3
Неоабиетиновая				124,2	122,8	139,1
Дегидроабиетиновая	147,4	124,6	124,8	146,4	127,6	135,4
Изопимаровая						136,3

Продолжение таблицы 3

Название кислоты	Номер углеродного атома					
	9	11	12	13	14	15
	Химические сдвиги ^{13}C δ , м.д.					
Левопимаровая		17,0	14,8		22,1	22,0
Палюстровая						
Абиетиновая	123,1	17,4	14,7		22,1	21,5
Пимаровая		17,5	15,9	147,9	113,3	30,2
Неоабиетиновая		17,5	16,0	128,9	21,0	20,4
Дегидроабиетиновая		25,8	16,9		24,7	24,7
Изопимаровая	121,6	17,8	16,0	22,2	151,0	110,0

*Примечание – обозначение номеров атомов углерода в соответствии с рисунком 2.

Данные таблицы 3 использовали для анализа смеси смоляных кислот живицы сосны обыкновенной. На основании анализа спектров ЯМР с использованием стандартных методик и данных ГЖХ, были получены данные по качественному и количественному составу смоляных кислот живицы, приведенные в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что во всех образцах наблюдаются только незначительные отличия в количественном содержании смоляных кислот. Сандаракимаровая и дигидроабиетиновая не определены методом ЯМР, так как отсутствовали чистые индивидуальные образцы данных веществ. Расхождение в содержании левопимаровой кислоты в 12,3 % объясняется частичной изомеризацией данной кислоты. В связи с этим, предпочтительнее для анализа смоляных кислот живицы применять ЯМР-спектроскопию, так как при этом сокращается время анализа и исключается протекание изомеризационных процессов, а также имеется возможность проводить качественный и количественный анализ химического состава живицы без предварительного выделения смоляных кислот и терпентинного масла.

В составе терпентинного масла сосны обыкновенной идентифицировано 11 компонентов. Содержание компонентов терпентинного масла отличается незначительно для всех образцов и лежит в пределах ошибки метода определения. Средний состав терпентинного масла (%): трициклен – 0,2, α -пинен – 67,4,

Таблица 4 – Содержание смоляных кислот живицы сосны обыкновенной

Кислота	Место отбора		
	НП «Беловежская пуща»	НП «Браславские озера»	НП «Нарочанский»
	Содержание, %		
Левопимаровая	35,1	34,8	34,1
	30,9	31,8	29,9
Палостровая	16,1	15,8	14,6
	17,3	17,3	15,4
Абиетиновая	10,6	10,9	11,7
	11,0	13,2	12,0
Пимаровая	10,5	10,4	11,5
	11,4	9,7	10,0
Неоабиетиновая	13,7	12,6	11,9
	14,3	12,2	13,1
Дегидроабиетиновая	4,1	3,9	4,6
	3,7	5,1	5,2
Изопимаровая	5,2	5,4	5,4
	4,6	5,2	5,1
Сандаракопимаровая	–	–	–
	2,1	1,6	2,0
Дигидроабиетиновая	–	–	–
	1,0	1,2	0,9

Примечание – в числителе представлены данные ЯМР, в знаменателе – ГЖХ.

камфен – 0,8, сабинен – 0,1, β -пинен – 1,9, мирцен – 0,8, 3-карен – 21,0, α -терпинен – 0,1, лимонен – 7,0, γ -терпинен – 0,1, терпинолен – 0,4.

Полученные данные по составу эфирного масла и живицы сосны обыкновенной, произрастающей в экологически чистых условиях, позволяют сделать вывод, что в географическом и климатическом отношении в пределах Республики Беларусь состав терпеноидов стабилен. В связи с этим, их усредненный состав в этих условиях может быть принят в качестве эталона при анализе влияния на состав терпеноидов сосны обыкновенной техногенных факторов. Для анализа смоляных кислот живицы предпочтительно применять ЯМР-спектроскопию, так как сокращается время анализа до 10-15 минут за счет упрощения пробоподготовки и не происходит их изомеризация.

Четвертая глава посвящена исследованию химического состава терпеноидов эфирного масла и живицы сосны обыкновенной, подверженной техногенному загрязнению.

Образцы хвои и живицы отбирали вокруг г. Минска вдоль кольцевой дороги (образцы 1–7), промзонах МТЗ, ТЭЦ-3, МАЗ и прилегающих к Минску городах (таблица 5). Содержание металлов в каждом образце относили к среднему содержанию металлов в образцах из фоновых точек и находили коэффициент концентрации металлов (K_c), что позволило выявить приоритетные загрязнители.

Таблица 5 – Оценка степени загрязнения хвои тяжелыми металлами

Место произрастания	Коэффициент концентрации металлов (K_c)					
	K_S	K_{Cd}	K_{Co}	K_{Cu}	K_{Ni}	
 <p>Схема отбора образцов хвои сосны обыкновенной вдоль кольцевой дороги г. Минска</p>	1	1,07	65,00	7,19	2,05	0,73
	2	1,05	31,00	5,10	1,39	0,66
	3	1,04	45,00	5,44	1,79	0,69
	4	1,02	28,00	4,30	1,88	1,01
	5	1,08	51,00	8,52	2,86	1,18
	6	1,10	78,00	8,63	2,91	1,13
	7	1,13	31,00	6,13	2,11	0,68
8. Минск, промзона МТЗ	1,15	23,00	4,12	2,57	0,62	
9. Минск, ТЭЦ-3	1,81	40,00	5,34	2,24	0,60	
10. Минск, промзона МАЗа	1,09	68,00	8,79	1,35	1,16	
11. Минское море	0,98	82,00	3,53	1,13	0,32	
12. Дзержинск	0,97	83,00	7,35	0,90	0,43	
13. Негорелое	0,96	43,00	4,43	1,02	0,56	

Продолжение таблицы 5

Место произрастания	Коэффициент концентрации металлов (K_c)				ΣK_c
	K_{Pb}	K_{Zn}	K_{Mn}	K_{Cr}	
1	40,53	0,54	2,58	710,0	829,70
2	31,29	0,76	1,35	228,0	300,59
3	32,79	0,51	2,35	319,0	408,61
4	37,77	0,55	1,75	408,00	484,27
5	59,09	0,21	2,77	1948,0	2074,71
6	61,93	0,29	2,92	1028,0	1184,89
7	41,73	0,46	2,06	659,0	744,31
8. Минск, промзона МТЗ	49,98	0,74	0,67	2352,0	2434,83
9. Минск, ТЭЦ-3	38,09	0,68	0,69	1430,0	1519,45
10. Минск, промзона МАЗа	18,78	0,87	3,98	320,0	424,01
11. Минское море	16,88	1,52	2,10	280,0	388,45
12. Дзержинск	11,73	0,69	2,92	66,0	173,99
13. Негорелое	7,15	0,69	2,14	45,0	104,95

Из таблицы 5 видно, что согласно коэффициентам концентрации металлов (K_c) приоритетными загрязнителями в образцах хвои являются хром, свинец и кадмий. Кроме того, происходит накопление таких элементов как S, Co, Cu, Mn. Наряду с обогащением хвои сосны обыкновенной химическими элементами идет процесс снижения в ней концентрации таких элементов, как Ni и Zn.

Большинство минеральных элементов питания участвуют в разных процессах обмена веществ. Поэтому ввели интегральный показатель загрязнения растений токсичными элементами (ΣK_c), который характеризует степень накопления токсичных элементов по сравнению с природным фоновым их содержанием в растении.

Из таблицы 5 видно, что по суммарному показателю химического загрязнения (ΣK_c) наибольшей степени загрязнения подвергаются растения, произрастаю-

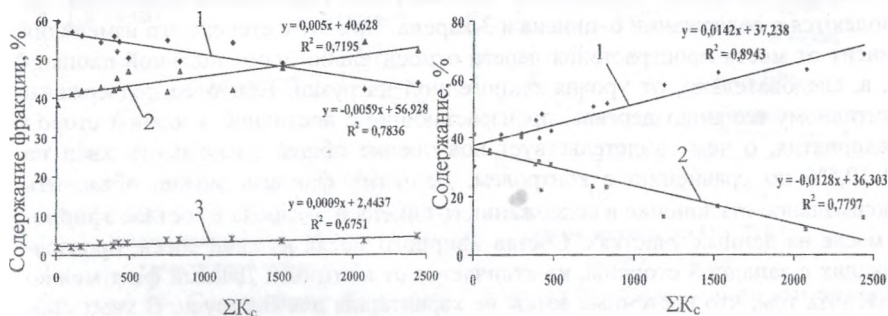
щие в промзонах МГЗ, ТЭЦ-3, а также на участках 5 и 6 вдоль кольцевой дороги г. Минска, расположенных в направлении преобладающих ветров.

В результате изменения природного баланса минеральных веществ в ассимиляционном аппарате сосны обыкновенной произошло нарушение протекания биосинтеза терпеноидов, что привело к изменению состава эфирного масла хвои.

На основании корреляционного анализа установлен линейный характер зависимости содержания отдельных фракций эфирного масла от суммарного показателя химического загрязнения хвои, которая представлена на рисунке 3.

Из зависимостей на рисунке 3 видно, что с увеличением интегрального показателя загрязнения растений токсичными элементами, т.е. с увеличением техногенной нагрузки возрастает содержание кислородсодержащих соединений, сесквитерпенов и снижается содержание монотерпенов. Такую закономерность можно объяснить, во-первых, возрастанием доли окислительных процессов протекающих с участием монотерпенов под воздействием различного рода загрязнителей, во-вторых, увеличением содержания марганца, что привело к интенсификации конденсационных процессов изопреновых групп при биосинтезе терпеноидов и соответственно к увеличению массовой доли сесквитерпенов.

В зависимости от степени загрязнения хвои изменяется не только групповой состав эфирного масла, но также определенным образом изменяется состав компонентов в группах. На основании анализа данных о суммарном показателе химического загрязнения и содержания отдельных компонентов монотерпеновой фракции эфирного масла нами установлены линейный характер зависимостей, которые представлены на рисунке 4.



1 – монотерпены; 2 – сесквитерпены;
2 – кислородсодержащие производные терпенов
Рисунок 3 – Содержание фракций в эфирном масле

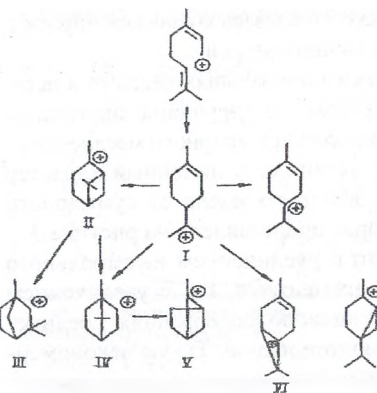
1 – α-пинен; 2 – 3-карен
Рисунок 4 – Содержание компонентов монотерпеновой фракции эфирного масла

Как видно из зависимостей на рисунке 4, с возрастанием техногенной нагрузки увеличивается содержание α-пинена и снижается содержание 3-карена. Кроме того установлено, что между содержанием α-пинена и 3-карена в составе монотерпеновой фракции существует отрицательная корреляция $r = -0,70135$. Увеличение содержание α-пинена можно связать с особенностями биосинтеза монотерпенов. Согласно литературным данным биосинтез монотерпеновых углеводородов можно представить схемой, представленной на рисунке 5.

Согласной этой схеме состав продуктов биосинтеза монотерпеновых углеводов может изменяться в зависимости от условий. В естественных условиях качественный и количественный состав терпеноидов у одного определенного вида хвойных остается постоянным от поколения к поколению, что свидетельствует о регулировании процесса биосинтеза.

В условиях техногенного загрязнения тяжелые металлы могут изменить направления протекания биосинтеза терпеноидов, что и приводит к увеличению содержания α -пинена и снижению 3-карена.

Установлено, что в составе фракции сесквитерпеновых углеводов эфирного масла содержание основного компонента – кариофиллена, уменьшается (22,6–9,1%) с



I – промежуточный α -терпенилкатион, II – пинановый, III – фенохановый, IV – борнаповый, V – изокамфановый, VI – карановый, VII – туйановый катион
Рисунок 5 – Ионная схема биосинтеза циклических монотерпенов

увеличением показателя химического загрязнения.

Однако не только тяжелые металлы приводят к изменению состава терпеноидов эфирного масла сосны обыкновенной, но и органические вещества парогазовых выбросов пиролизного производства. Наибольшие изменения наблюдаются в содержании α -пинена и 3-карена. При этом степень его изменения зависит от места произрастания дерева относительно промышленной площадки, а, следовательно, от уровня техногенной нагрузки. Наиболее подвержены негативному влиянию деревья, произрастающие с восточной и южной сторон предприятия, о чем свидетельствует повышение общей кислотности хвои на 8,9–10,5% по сравнению с контролем. Данными фактами можно объяснить максимальное отклонение в содержании α -пинена и 3-карена в составе эфирного масла на данных участках. Состав эфирного масла из хвои сосен, произрастающих с западной стороны, не отличается от контроля. Данный факт можно объяснить тем, что восточные ветры не характерны для Беларуси. В хвое, собранной с деревьев с северной стороны, не выявлено изменения pH клеточного сока, но установлено увеличение содержания α -пинена на 46 % и уменьшение 3-карена на 9 % в составе эфирного масла, что свидетельствует о начальной стадии изменения биохимических процессов.

Радиационное воздействие на сосну обнаруживается в зависимости от дозовых нагрузок. Наблюдаемые в таблице 6 значения активностей хвои образцов 1–7 обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Отличие в содержании Cs^{137} и Sr^{90} можно объяснить тем, что, во-первых, в древесных растениях эти элементы накапливаются в разных частях растений, во-вторых, неоднородностью загрязнения местности данными элементами.

В результате корреляционного анализа установлена взаимосвязь между содержанием монотерпеновой и сесквитерпеновой фракциями эфирного масла

Таблица 6 – Характеристики радиационного загрязнения хвои сосны обыкновенной в условиях радиоактивного загрязнения территории отбора проб

№ образца	Район произрастания	Удельная активность А (Sr ⁹⁰), Бк/кг	Удельная активность А (Cs ¹³⁷), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗ/ч
1	Лельчицы	410	620	0,24
2	Калинковичи	390	600	0,30
3	Наровля	405	556	0,38
4	Хойники	160	305	0,22
5	Чаусы	146	388	0,18
6	Речица	75	188	0,17
7	Пинск	21	28	0,12
Фоновое значение		14,7	11,0	0,10

и удельной активностью хвои А (Cs¹³⁷). Из зависимостей на рисунке 6 видно, что с увеличением радиоактивной нагрузки возрастает содержание сесквитерпенов и снижается содержание монотерпенов в составе эфирного масла.

В зависимости от степени загрязнения хвои Cs¹³⁷ изменяется не только групповой состав, но также определенным образом изменяется состав компонентов в группах. На рисунке 7 представлены зависимости содержания α-пинена и 3-карена монотерпеновой фракции эфирного масла от удельной активности хвои А (Cs¹³⁷).

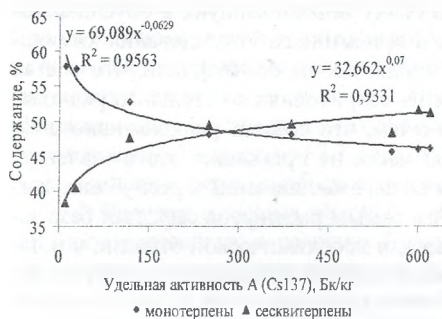


Рисунок 6 – Содержание фракций эфирного масла в зависимости от удельной активности хвои

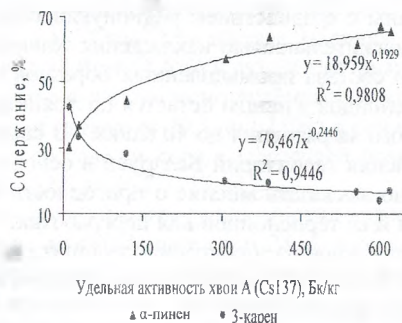


Рисунок 7 – Содержание компонентов эфирного масла в зависимости от удельной активности хвои

Как видно из графических зависимостей на рисунке 7, с увеличением степени загрязнения радионуклидами хвои сосны обыкновенной увеличивается содержание α-пинена, и снижается содержание 3-карена. Скачкообразное увеличение содержания сесквитерпеноидов и снижение монотерпеноидов в составе эфирного масла можно объяснить высокой радиочувствительностью сосны обыкновенной.

В составе кислородпроизводных терпенов наблюдается увеличение удельной доли борнилацетата с 32,5 % до 46,2 %. В составе сесквитерпеновой фракции наблюдается уменьшение удельной доли карофиллена с 22,57 % до 9,2 %. Приведенные зависимости свидетельствуют, что состав эфирного масла хвои претерпевает изменения в результате воздействия на сосну обыкновенную загрязнителей

различного характера. При этом выявлены закономерности содержания α -пинена и 3-карена от степени загрязнения хвои тяжелыми металлами и Cs^{137} . Они могут быть использованы при биомониторинге сосновых насаждений с целью выявления начала нарушения биохимических процессов, протекание которых определяет устойчивость растений к внешним факторам воздействия.

Химический анализ моно- и дитерпеноидов нативной живицы показал, что их состав изменяется в пределах ошибки метода определения. Это указывает на то, что радионуклиды и тяжелые металлы больше всего скапливаются в хвое и меньше всего их в древесине. Поэтому выделительные клетки смоляных ходов древесины в меньшей мере подвержены воздействию радионуклидов и тяжелых металлов.

В пятой главе представлены результаты исследований состава терпеноидов промышленных образцов живицы сосны обыкновенной из разных леспромхозов Республики Беларусь и продуктов ее переработки, а также предложены изменения в схеме канифольно-терпентинного производства.

Установлено отсутствие существенной разницы в химическом составе смоляных кислот, выделенных из промышленных образцов живицы сосны семи леспромхозов Беларуси, в том числе расположенных и на загрязненных радионуклидами территории. В качестве эталона сравнения использовался состав смоляных кислот нативной живицы сосны обыкновенной, произрастающей в экологически чистых условиях национальных парков «Браславские озера», «Беловежская пуща» и «Нарочанский». Выявленные отличия в составе терпеноидов терпентинного масла из промышленных образцов живицы по сравнению с нативной живицей не связаны с воздействием радионуклидов на сосну обыкновенную, а обусловлены продолжительностью нахождения живицы в приемниках. Исследования химического состава промышленных образцов живицы сосны подтвердили, что состав терпеноидов живицы остается постоянным на территориях со степенью радиоактивного загрязнения до 40 Ки/км^2 . В связи с тем, что степень радиоактивного загрязнения территорий Беларуси в основной массе не превышает этого значения, можно высказать мнение о пригодности всей заготавливаемой в республике живицы и ее терпеноидов для переработки. Тем самым расширена сырьевая база заготовки живицы и сокращен дефицит сырья для лесохимической отрасли, и в частности для ОАО «Лесохимик», а также исключена необходимость ее закупки на международном рынке.

В приложении к диссертации представлен акт от ОАО «Лесохимик», подтверждающий полноценность и стабильность химического состава терпеноидов живицы, поступившей из загрязненных радионуклидами территорий Беларуси и технологическая схема переработки живицы с внесением изменений для улучшения качества продуктов ее переработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Идентифицировано 28 компонентов в составе терпеноидов эфирного масла хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей в экологически чистых условиях. Особенностью эфирного масла является высокое содержание 3-карена и низкое α -пинена для данного вида, что объясняется географическим расположением республики. Установлено, что количественный состав терпеноидов эфирного масла хвон и живицы сосны обыкновенной, произрастающей в экологических усло-

виях таких национальных парков, как «Браславские озера», «Беловежская пушта» и «Нарочанский» может быть принят в качестве эталона при анализе влияния на состав терпеноидов сосны обыкновенной техногенных факторов [3, 6, 9].

2. Исследован элементный состав хвои сосны обыкновенной, произрастающей в Беларуси на территориях, загрязненных различными поллютантами (тяжелые металлы, радионуклиды, паргазовые выбросы пиролизного производства). Установлено, что элементный состав хвои может считаться критерием оценки экологической обстановки в местах отбора проб, а в качестве интегральной оценки загрязнения сосны тяжелыми металлами нужно использовать суммарный показатель химического загрязнения [2–5, 8].

3. Установлен химический состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей на территориях с различным уровнем загрязнения. Показано, что под воздействием техногенных факторов происходят изменения в составе эфирного масла сосны обыкновенной [3, 6, 9].

При увеличении суммарного показателя химического загрязнения хвои тяжелыми металлами в составе эфирного масла возрастает содержание сесквитерпенов (с 38,3 до 54,3%), кислородсодержащих терпеноидов (с 2,0 до 4,6%) и снижается содержание монотерпенов (с 59,7% до 42,1%). При этом, в составе монотерпеновой фракции эфирного масла увеличивается содержание α -пинена (с 30,3 до 68,6%) и снижается содержание 3-карена (с 41,0 до 4,4%), в составе сесквитерпенов – снижается содержание кариофиллена (с 22,6 до 9,1%) [2–5, 8].

Впервые показано, что воздействие радиоактивных элементов на терпеноиды эфирного масла сосны обыкновенной подобно воздействию тяжелых металлов. При увеличении удельной активности хвои по ^{137}Cs и ^{90}Sr в составе эфирного масла возрастает содержание сесквитерпенов (с 38,8 до 51,5%) и снижается содержание монотерпенов (с 59,7 до 45,6%). При этом в составе монотерпеновой фракции эфирного масла увеличивается содержание α -пинена (с 29,3 до 67,0%) и снижается содержание 3-карена (с 42,3 до 3,8%), в составе кислородсодержащей фракции увеличивается содержание борнилацетата (с 32,5 до 46,2%) [5–6].

4. Впервые в составе эфирных масел хвои 10 интродуцированных видов сосен, произрастающих в условиях Беларуси, идентифицировано 28 компонентов. Полученные данные отличаются от литературных, что связано с изменением климатических и экологических условий произрастания данных видов. Это свидетельствует, что и у других видов сосен происходят изменения в составе терпеноидов эфирного масла хвои под воздействием экологических и климатических факторов. Полученные данные необходимы биологам при оценке устойчивости данных видов сосен к вредителям в условиях республики [7, 12].

5. Впервые экспериментально обосновано перспективность метода спектроскопии ЯМР для качественного и количественного анализа терпеноидов живицы и эфирного масла хвои сосны обыкновенной. Его применение для анализа терпеноидов живицы не требует ее разделения на кислую и летучую части, а также метилирования смоляных кислот при их анализе. Использование метода позволит сократить продолжительность анализа до 10–15 мин и исключить побочные превращения терпеноидов, искажающих результаты исследований [1, 4, 11].

6. Выявленная стабильность состава терпеноидов живицы показала, что ее заготовку возможно осуществлять на всей территории Беларуси независимо от вида и уровня загрязнения. [5]. Это позволит увеличить площади заготовки живи-

цы за счет загрязненных радионуклидами территорий, которые ранее не использовались в полной мере по причине отсутствия сведений о воздействии радионуклидов на химический состав монотерпеноидов и смоляных кислот живицы, что представляется экономически выгодным и исключает необходимость ее импортирования.

7. На основании проведенных исследований внесены изменения в технологическую схему канифольно-терпентинного производства на ОАО «Лесохимик», которые включают уменьшение температуры плавления с 120 до 100 °С, снижение давления с 0,25 до 0,15 МПа, изменение подачи живицы из плавильника в буферную емкость. В результате замедляется процесс изомеризации смоляных кислот живицы в абиетиновую кислоту, снижается склонность канифоли к кристаллизации и тем самым повышается качество выпускаемой канифоли.

Рекомендации к практическому использованию результатов

1. Для качественного и количественного анализа терпеноидов живицы сосны обыкновенной рекомендуется использовать метод спектроскопии ЯМР.

2. Состав эфирного масла рекомендуется использовать в качестве индикатора для ранней диагностики физиологического состояния сосновых древостоев, так как выявлена их активная реакция на воздействие техногенных загрязнителей. Оптимальным индикатором является содержание α -пинена в составе эфирного масла хвои сосны. Это позволит оценить состояние сосновых лесов при экологическом мониторинге.

3. На основании исследования химического состава моно- и дитерпеноидов живицы сосны обыкновенной выявлено, что химический состав поступающей на переработку живицы из различных леспромхозов Беларуси, в том числе и из расположенных на загрязненных радионуклидами территориях, стабильный, что дало возможность ОАО «Лесохимик» сократить дефицит отечественного сырья за счет расширения площадей по заготовке живицы, загрязненных радиоактивными элементами и ранее не использовавшихся по причине отсутствия сведений о воздействии радионуклидов на химический состав монотерпеноидов и смоляных кислот живицы, что подтверждается актом о практическом использовании результатов исследования, представленном в приложении к диссертации.

4. Полученные результаты по составу монотерпенов и дитерпеноидов живицы сосны обыкновенной и 11 интродуцированных видов сосен рода *Pinus*, произрастающих в Республике Беларусь, рекомендации по применению метода ядерно-магнитного резонанса для определения смоляных кислот канифоли и живицы хвойных пород древесины внедрены в лекционный курс и лабораторные работы по дисциплинам «Технология лесохимических производств» и «Технология переработки древесной зелени» для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» специализации 1-48 01 05 03 «Технология лесохимических производств», а также по дисциплине «Химия природных и органических соединений» для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология» специализации 1-48 02 01 03 «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов», что подтверждено актами, представленными в приложении к диссертации.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1. Шпак, С.И. Физико-химические методы контроля качества эфирных масел / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 69–71.

2. Шпак, С.И. Эфирные масла сосны и ели как индикаторы состояния пригородных хвойных лесов Минска / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 116–119.

3. Шпак, С.И. Влияние антропогенных факторов на химический состав эфирного масла сосен пригородных лесов г. Минска / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – С. 79–83.

4. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е.Д. Скаковский, С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич, А.И. Ламоткин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 2. – С. 246–249.

5. Шпак, С.И. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Беларуси / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 272–277.

6. Зависимость химического состава эфирного масла сосны от степени азротехногенного загрязнения хвойных лесов / С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, А.И. Ламоткин, Е.Д. Скаковский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 1. – С. 101–107.

7. Изменчивость состава эфирных масел хвои в роду Pinus / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин, Е.Д. Скаковский, О.А. Гайдукевич, А.А. Котов // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 292–296.

Материалы конференций

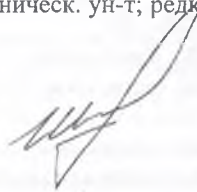
8. Шпак, С.И. Эфирные масла хвойных как экологические индикаторы региона / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 ноября 2004 г. / Белорус. гос. техн. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2004. – С. 155–157.

9. Шпак, С.И. Разработка технологии получения эфирных масел и концентратов биологически активных веществ из древесной зелени / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 6-7 декабря 2005 г. / Белорус. гос. техн. ун-т.; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 295–298.

10. Шпак, С.И. Влияние радиации на химический состав эфирных масел сосны / С.И. Шпак, С.А. Ламоткин, А.И. Ламоткин // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов и сообщений на XII Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 27 июня – 2 июля 2005 г. / Марийский гос. техническ. ун-т; редкол.: Ю.Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2005. – С. 252–254.

11. Применение спектроскопии ЯМР для анализа растительных масел / Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, С.А. Ламоткин, А.Н. Кулакова, С.И. Шпак // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тезисов докладов и сообщений на XIII Всероссийской конференции, Уфа, 25 июня – 1 июля 2006 г. / Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН; редкол. Е.Е. Шиховцева [и др.]. – Уфа, 2006. – С. 292.

12. Анализ состава эфирных масел хвои сосен различных видов / С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, Е.Д. Скаковский, О.А. Гайдукевич, А.А. Котов, А.П. Шешко // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XV Всероссийской конференции, Йошкар-Ола, 30 июня – 4 июля 2008 г. / Марийский гос. техническ. ун-т; редкол.: Чалых А.Е. [и др.]. – Йошкар-Ола, 2008. – С. 120.



Влияние техногенного загрязнения лесов Беларуси на состав терпеноидов, продуцируемых сосной обыкновенной

Монотерпены, сесквитерпены, тяжелые металлы, радионуклиды, сосна обыкновенная, живица, эфирное масло, хроматография, ЯМР-спектроскопия

Объектом исследований являются естественные насаждения и посадки сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в различных экологических условиях.

Целью работы является сравнительная оценка качественного и количественного состава терпеноидов живицы и эфирного масла хвои сосны обыкновенной, измененного условиями техногенного загрязнения лесов Беларуси для определения возможности выбора рационального направления их переработки.

Исследован групповой химический состав терпеноидов эфирного масла хвои и живицы сосны обыкновенной, произрастающей в различных регионах Беларуси. Установлено, что географические и климатические условия республики не оказывают существенного воздействия на качественный и количественный состав терпеноидов эфирного масла хвои и живицы сосны, произрастающей в экологически чистых условиях, таких как территории национальных парков «Браславские озера», «Беловежская пуща» и «Нарочанский». В связи с этим такой количественный состав эфирного масла хвои и живицы сосны может быть принят в качестве эталона при анализе влияния на состав терпеноидов сосны техногенных факторов.

Под воздействием техногенных факторов на сосну происходит обогащение ее ассимиляционных органов компонентами, входящими в состав техногенных выбросов. В результате этого наблюдаются изменения как в фракционном составе эфирного масла сосны, так и внутри самих фракций. Аналогичные изменения выявлены и при воздействии на сосну радионуклидов. На основании корреляционного анализа установлены зависимости содержания отдельных компонентов эфирного масла (α -пинен, 3-карен, борнилацетат, кариофиллен) от уровня загрязнения хвои тяжелыми металлами, радионуклидами, органическими кислотами.

Для анализа эфирного масла хвои, терпентинного масла и смоляных кислот живицы наряду с традиционным хроматографическим методом анализа использован метод спектроскопии ЯМР, позволивший упростить пробоподготовку и сократить продолжительность анализа.

Исследования химического состава промышленных образцов живицы сосны подтвердили, что состав терпеноидов живицы остается постоянным на территориях со степенью радиоактивного загрязнения до 40 Ки/км^2 . Это позволит увеличить площади заготовки живицы за счет загрязненных радионуклидами территорий, которые ранее не использовались в полной мере по причине отсутствия сведений о воздействии радионуклидов на химический состав монотерпеноидов и смоляных кислот живицы сосны.

Уплыў тэхнагеннага забруджвання лясоў Беларусі на састаў тэрпеноідаў, якія сінтэзіруюцца сасной звычайнай

Монатэрпены, сэквітэрпены, цяжкія металы, радыенукліды, сасна звычайная, жывіца, эфірнае масла, храматаграфія, ЯМР-спектраскапія

Аб'ектам даследаванняў з'яўляюцца прыродныя насаджэнні і насаджэнні сасны звычайнай (*Pinus sylvestris* L.) у розных экалагічных умовах.

Мэтай работы з'яўляецца параўнальная ацэнка якаснага і колькаснага саставу тэрпеноідаў жывіцы і эфірнага масла ігліцы сасны звычайнай, які змяніўся ўмовай тэхнагеннага забруджвання лясоў Беларусі для вызначэння магчымасці выбару рацыянальнага кірунку іх перапрацоўкі.

Даследаваны групавы хімічны састаў тэрпеноідоў эфірнага масла ігліцы і жывіцы сосны звычайнай, якая расце ў розных рэгіёнах Беларусі. Устаноўлена, што геаграфічныя і кліматычныя ўмовы рэспублікі не аказваюць адметнага ўздзеяння на якасны і колькасны састаў тэрпеноідаў эфірнага масла ігліцы і жывіцы сасны, якая расце ў экалагічна чыстых умовах, такіх як тэрыторыі нацыянальных паркаў «Браслаўскія азёры», «Белавежская пушча», «Нарачанскі». У сувязі з гэтым такія колькасны састаў тэрпеноідаў эфірнага масла ігліцы і жывіцы сасны звычайнай можа быць выкарыстаны ў якасці эталона пры аналізе ўздзеяння на састаў тэрпеноідаў сасны тэхнагенных фактараў.

Пад уздзеяннем тэхнагенных фактараў на сасну адбываецца ўзбагачэнне яе ігліцы кампанентамі, якія ўваходзяць у састаў тэхнагенных выкідаў. У выніку гэтага назіраюцца змяненні як саставу фракцый эфірнага масла сасны, так і ў саставе саміх фракцый. Адпаведныя змяненні знойдзены і пры ўздзеянні на сасну радыенуклідаў. На выснове карэляцыйнага аналізу вызначаны залежнасці змяшчэння некаторых кампанентаў эфірнага масла (α -пінен, 3-карэн, барнілацэтат, карыефілен) ад узроўню забруджвання ігліцы цяжкімі металамі, радыёнуклідамі, арганічнымі кіслотамі.

Для аналізу эфірнага масла ігліцы, тэрпенціннага масла і смаленых кіслот жывіцы побач з традыцыйным храматаграфічным метадам аналізу выкарыстоўвалі метады спектраскапіі ЯМР, які дазволіў спрашціць працэдуру і скараціць працягласць аналізу.

Даследаванні хімічнага саставу прамысловых узораў жывіцы сасны пацвердзілі, што састаў тэрпеноідаў жывіцы застаецца нязменным на тэрыторыях з узроўнем радыеактыўнага забруджвання да 40 Ки/км^2 . Гэта дазваляе павялічыць плошчы загатоўкі жывіцы за кошт забруджаных радыенуклідамі тэрыторый, якія раней не выкарыстоўваліся ў поўным аб'ёме з прычыны адсутнасці ведаў аб уздзеянні радыенуклідаў на хімічны састаў монатэрпеноідаў і смаленых кіслот жывіцы сасны.

SUMMARY

Shpak Sergey Ivanovich

Influence of man-caused pollution of Belarus woods on terpenoids composition produced by *Pinus sylvestris*

Monoterpenes, sesquiterpenes, heavy metals, radionuclide, *Pinus sylvestris*, turpentine, essential oil, chromatography, NMR-spectroscopy

The investigation is concerned with the natural plantings and boarding of *Pinus sylvestris* (*Pinus sylvestris* L.) in different ecological conditions.

Here the object of work is an estimation of qualitative and quantitative composition of turpentine terpenoids and essential oil of the *Pinus sylvestris* needles modified by conditions of man-caused pollution of Belarus woods for determination for capabilities of rational direction of their processing.

The group chemical composition of turpentine terpenoids of needles and essential oil of *Pinus sylvestris* growing in different region of Belarus is explored. It is installed that geographical and climatic conditions of republic do not render the essential influence upon qualitative and quantitative composition of essential oil terpenoids of needles and essential oil of such wood sprouting in conditions of minimum industrial pollution on the territory of national parks «lakes Braslavskie», «Belovezhskaya virgin» and «Narochanskiy». In this connection that quantitative composition of essential oil of needles and turpentine of pine common sprouting on territory of given national parks can be accepted as standard at analysis of the man-caused influence on terpenoids composition.

Under influence of man-caused factors on *Pinus* occurs the enrichment of it assimilative body by the component included in man-caused surge. As a result the changing both in factious composition of the essential oil of the *Pinus sylvestris* and in the interior fraction themselves occurs. Similar changing noted and upon influence of radioactive nuclide of *Pinus sylvestris*. Using the correlation analysis it is installed dependencies of contents separate component essential oil (α -pinene, 3-carene, bornyl acetate, caryophyllene) from level of the contamination on needles by heavy metals, radioactive nuclides and organic acids.

For the analysis of essential oil of needles, turpentine and resin acids of essential oil alongside with traditional chromatography the method NMR spectroscopy allowing to simplify the sample preparation and to reduce the length of the analysis is used.

The studies of chemical composition of industrial samples turpentine pines have confirmed that composition of turpentine terpenoids remains constant on territory with degree of radioactive contamination before 40 Ku/km². This will allow to enlarge the area of the stocking up turpentine through polluted radionuclide territory which earlier were not used in full measure by reason of information absences about the radionuclide influence on chemical composition of monoterpenes and resin acids of turpentine pines.

Научное издание

Шпак Сергей Иванович

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕСОВ
БЕЛАРУСИ НА СОСТАВ ТЕРПЕНОИДОВ,
ПРОДУЦИРУЕМЫХ СОСНОЙ ОБЫКНОВЕННОЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ответственный за выпуск С.И. Шпак

Подписано в печать ^{22.01.2010} 17.11.2009. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж 60 экз. Заказ 519.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.