

УДК 630.187.1.+630.551.52

С. И. Шпак, аспирант; С. А. Ламоткин, ст. преподаватель; А. И. Ламоткин, доцент;
Е. Д. Скаковский, доцент ИФХОХ НАН Беларуси

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЖИВИЦЫ СОСНЫ

The qualitative and quantitative analysis of turpentine of a pine ordinary, growing in regions with various ecological conditions is lead. It is established, that radioactive and toxic elements influence structure of turpentine and pitch acids of turpentine.

Лесные экосистемы, преобладающие в напочвенном покрове, выполняют не только важные рекреационные и средообразующие функции, но и являются основной сырьевой базой для предприятий лесопромышленной отрасли. Одним из важнейших направлений использования лесных ресурсов в Республике Беларусь является добыча и переработка живицы сосны обыкновенной. Мировое производство канифоли составляет около 1 млн. т в год. В Беларуси на канифольно-терпентинном заводе ежегодно перерабатывается 6–8 тыс. т сосновой живицы с целью получения канифоли и скипидара, которые используются в химической промышленности для изготовления широкого спектра продукции [1].

Известно, что загрязнение лесных экосистем промышленными выбросами оказывает существенное влияние как на морфологические характеристики, так и на химический состав компонентов древесины [3].

Заготовка живицы в Республике Беларусь проводится в регионах с различным уровнем загрязнения лесов. Так, во время аварии на Чернобыльской АЭС значительная часть территории республики была загрязнена радиоактивными выбросами, что составило около 40 тыс. км², из которых примерно 810 тыс. га приходится на лесные фитоценозы. Поскольку леса являются естественным фильтром, задерживающим радиоактивные аэрозоли, в них выпало радионуклидов в 5–10 раз больше, чем на пашне [2]. Кроме того, в Республике Беларусь сосредоточено значительное количество промышленных объектов, разнообразных не только по производимой продукции, но и по выбрасываемым в окружающую среду промышленным поллютантам, оказывающим неблагоприятное воздействие на экологическую систему в целом.

В связи с этим в настоящей работе проведено изучение влияния техногенного и радиаци-

онного загрязнения хвойных лесов на химический состав живицы сосны с целью последующего определения влияния на качество производимой канифоли и скипидара.

Отбор образцов живицы проводился с таким расчетом, чтобы охватить территории, подверженные действию радиоактивных элементов, промышленных поллютантов, а также территории с минимальным количеством загрязнений. Такой выбор мест отбора образцов позволил объективно оценить результат воздействия различных техногенных факторов на химический состав живицы сосны.

Образцы живицы сосны отбирали с 10 деревьев в период проведения подсочных работ. Подсочка проводилась без использования химических стимуляторов с целью устранения их влияния на состав живицы сосны [1]. Возраст деревьев – 80–90 лет.

Радиационное загрязнение территории контролировали путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов с помощью дозиметра РКСБ-104. Территория считалась однородно загрязненной по содержанию гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений в 10 точках заготовления живицы различались не более чем на 50% [4].

Степень загрязненности территории радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs¹³⁷. Содержание Cs¹³⁷ в почве контролировали по стандартной методике на радиометре РУГ-91М [5].

Как видно из табл. 1, образцы 1 и 2 отобраны с деревьев, произрастающих в зоне с радиоактивным загрязнением, образцы 3 и 4 – с деревьев, произрастающих на территории г. Минска, где наблюдается повышенное загрязнение токсичными элементами (Pb, Cd, Cr) фитомассы дерева [6, 7]. Образцы 5 и 6 использовались в качестве контрольных.

**Характеристики радиационного загрязнения территорий отбора образцов,
показатель преломления скипидаров живиц**

№ образца	Территория отбора образцов	Мощность дозы γ -излучения, мЗв/ч	Плотность загрязнения, Ки/км ²	Показатель преломления скипидара, $n(D)^{20}$
1	Калинковичский лесхоз	0,20	0,9	1,4698
2	Гомельский лесхоз	0,19	0,6	1,4682
3	ТЭЦ (Минск)	0,12	—	1,4684
4	Промзона «Чижовка» (Минск)	0,13	—	1,4688
5	Парк БГУ (Минск)	0,10	—	1,4681
6	Зона отдыха «Минское море»	0,11	—	1,4679

Выделение из живицы скипидара проводили методом гидродистилляции, а его количественный выход определяли волнометрически. Содержание скипидара в живице изменялось от 27 до 31,8%. Традиционно суммарной характеристикой скипидара является показатель преломления. Как видно из табл. 1, величина показателя преломления для скипидаров не является постоянной и имеет минимальное значение для скипидаров, выделенных из наиболее «чистых» образцов живицы.

Качественный и количественный анализ компонентов выделенных скипидаров проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения компонентов использовали кварцевые капиллярные колонки длиной 70 м с жидкими фазами ПЭГ-2000 и SE-70. Разделение компонентов проводили в изотермическом режиме при температуре колонки 80°C. Идентификацию отдельных компонентов осуществляли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [8].

Качественный и количественный состав выделенных скипидаров представлен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, идентифицированы 11 компонентов скипидара. Следует отметить, что в образцах 5 и 6 более высокое содержание α -пинена и меньше 3-карена, сабинена, мирцена, терпинолена. Интересно отметить тот факт, что минимальное содержание лимонена – в образцах 3 и 4, загрязненных исключительно промышленными поллютантами.

После отгонки скипидара из живицы получили смесь смоляных кислот, жирных кислот и неомыляемых веществ. Основным компонентом в ней являются смоляные кислоты. На их долю приходится 92–93%, на долю жирных кислот и неомыляемых веществ – 0,4–1,6 и 6,4% соответственно [1]. Смоляные кислоты являются составной частью живицы хвойных пород и особенно получаемых из них различных видов канифоли, а также вторичных продуктов на их основе. Поэтому изучение изменения химического состава смесей этих кислот представляет теоретический и практический интерес. В настоящее время для анализа смоляных кислот живицы и канифоли используется метод газожидкостной хроматографии [9].

Данная методика имеет, на наш взгляд, ряд существенных недостатков. Во-первых, необходимо отделять кислотную часть живицы от скипидара. Во-вторых, для анализа кислотной части живицы или канифоли необходимо проводить предварительное метилирование кислотной части с целью получения соответствующих метиловых эфиров смоляных кислот [9, 10]. Все это значительно увеличивает время проведения анализа и может привести к потере части соединений. Имеется незначительное количество работ, в которых анализ смоляных кислот канифоли проводили методом спектроскопии ЯМР [11, 12]. Использование данного метода позволяет исключить метилирование смоляных кислот, а запись спектров занимает значительно меньше времени, чем при использовании хроматографического анализа.

Таблица 2

Содержание основных компонентов, %, в скипидаре живицы сосны, произрастающей в регионах с различным уровнем загрязнения территории

Соединение	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Трициклен	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
α -Пинен	73,3	79,8	79,8	68,7	85,1	86,0
Камфен	0,8	1,0	0,9	0,7	1,1	1,0
Сабинен	0,4	0,2	0,4	0,7	0,1	0,1

1	2	3	4	5	6	7
β -Пинен	1,8	2,2	1,4	0,9	1,5	1,6
Мирцен	1,3	1,3	0,9	1,3	0,7	0,9
3-Карен	13,1	7,0	11,4	22,9	2,7	1,7
α -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Лимонен	6,4	7,0	3,0	1,7	5,6	7,0
γ -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Терпинолен	1,9	0,9	1,2	2,2	0,3	0,4

В связи с этим, в настоящей работе анализ химического состава сосновой живицы и ее кислотной части был проведен методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (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. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовились растворы смоляных кислот определенной концентрации в CDCl_3 (1–10%).

Химические сдвиги сигналов протонов и атомов углерода соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов и атомов углерода всех соединений.

На рисунке представлены спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) смоляных кислот живицы. Как видно, спектры содержат значительное количество сигналов. В спектре ^1H (а) можно выделить характерные группы сигналов в диапазоне $\delta = 4,5$ – $6,5$ м. д., принадлежащие водородам СН-групп смоляных кислот. Спектр ^{13}C (б) еще более информативен, в диапазоне химических сдвигов $\delta = 105$ – 150 м. д. присутствуют хорошо разрешенные сигналы атомов углерода смоляных кислот при двойных связях. Как видно из рисунка (б) были

идентифицированы сигналы следующих смоляных кислот: левопимаровая (1), абиетиновая (2), дегидроабиетиновая (3), пимаровая (4), изопимаровая (5), неоабиетиновая (6), палюстровая (7).

Интересно отметить, что в спектре живицы (в) присутствуют сигналы как смоляных кислот, так и терпеновых углеводородов скипидара. Несмотря на то что в спектре присутствует значительное количество сигналов, имеется возможность проводить качественный и количественный анализ химического состава живицы без предварительного разделения ее на канифоль и скипидар.

Таким образом, на основании анализа спектров, представленных на рисунке, были получены данные по качественному и количественному составу смоляных кислот живицы, приведенные в табл. 3.

Как видно из табл. 3, основным компонентом в составе смоляных кислот во всех случаях является левопимаровая кислота, а не абиетиновая. Это объясняется тем, что выделение смоляных кислот производилось в мягких условиях, при которых не происходит изомеризация левопимаровой кислоты, как в случае получения канифоли в промышленных условиях [1]. Интересно отметить, что в живице из наименее загрязненных районов несколько выше содержание левопимаровой и меньше абиетиновой и изопимаровой кислот. Полученные данные по качественному и количественному составу смоляных кислот живицы *Pinus silvestris* хорошо согласуются с известными литературными данными [13].

Таблица 3

Состав смоляных кислот, % от суммы, живицы сосны, произрастающей в регионах с различным уровнем загрязнения территории

Кислота	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
Левопимаровая	31	31	32	32	37	33
Палюстровая	21	16	17	16	15	19
Абиетиновая	14	15	14	15	11	13
Пимаровая	10	10	12	12	13	10
Неоабиетиновая	8	9	8	9	11	10
Дегидроабиетиновая	6	5	6	5	5	3
Изопимаровая	5	9	5	6	2	3

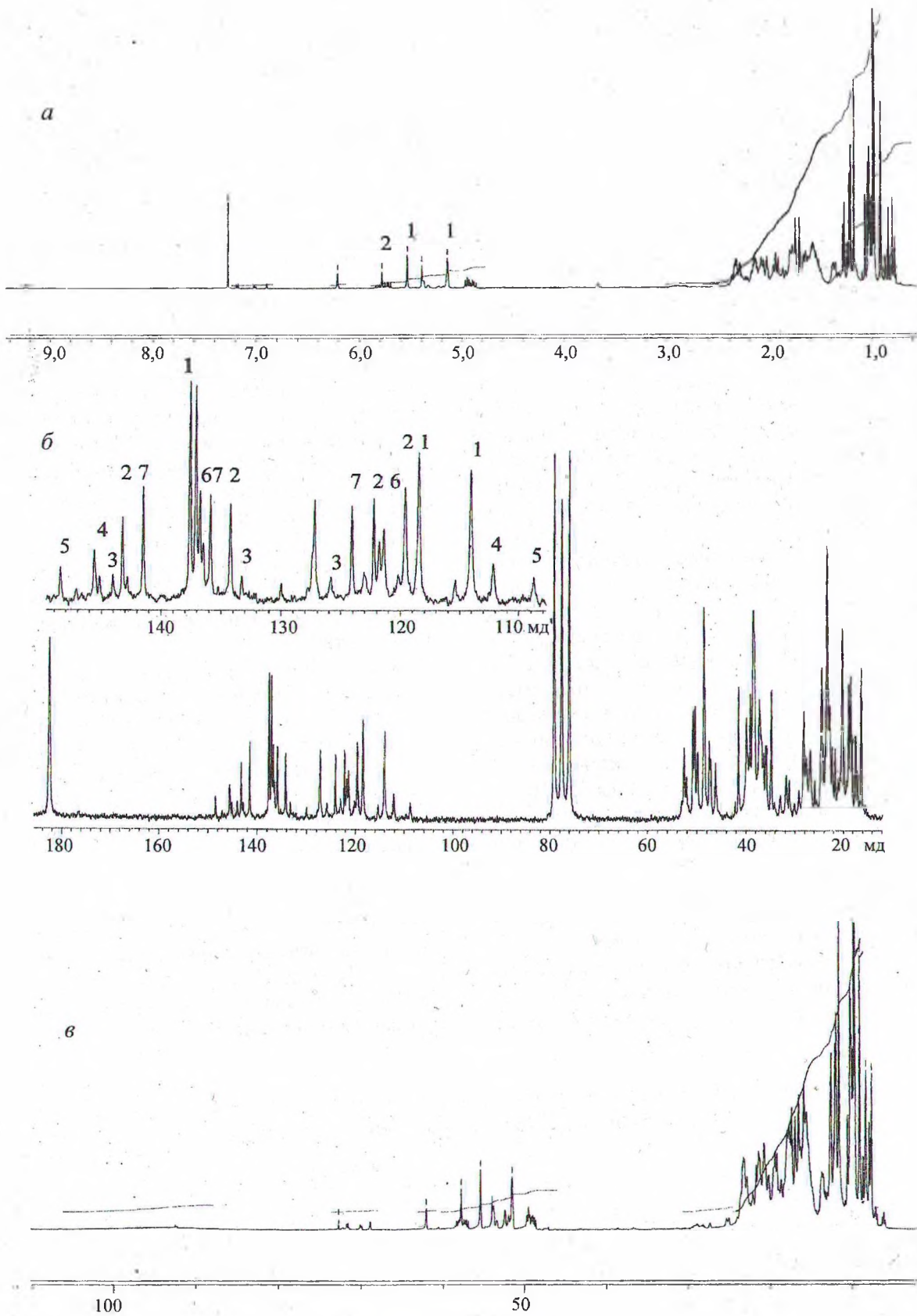


Рисунок. Спектры ЯМР:
 а - ^1H -спектр смоляных кислот живицы сосны;
 б - ^{13}C -спектр смоляных кислот живицы сосны;
 в - ^1H -спектр живицы сосны

Таким образом, в работе показано, что спектроскопия ЯМР может использоваться для качественного и количественного анализа живицы и канифоли сосны. Причем возможно проводить анализ скипидарной и кислотной частей без их предварительного разделения. Установлено, что токсичные и радиоактивные элементы оказывают влияние на состав смоляных кислот живицы сосны. Также установлено, что имеется взаимосвязь между степенью загрязнения мест произрастания сосны и химическим составом скипидаров.

Литература

1. Выродов В. А., Кислицын А. Н., Глухарева А. Н. и др. Технология лесохимических производств. – М.: Лесн. пром-сть. – 1987. – 352 с.
2. Люцко А. М., Ролевич И. В., Тернов В. И. Выжить после Чернобыля. – Мн.: Высшая школа. – 1990. – 109 с.
3. Судачкова Н. Е., Шеин И. В., Романова Л. И. и др. Биологические индикаторы стрессового состояния древесных растений. – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН. – 1997. – С. 129–134.
4. СТБ 1053-98. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования. – Мн.: Госстандарт. – 1998. – 6 с.
5. Лобач Д. И., Тимошенко А. И., Штомпель В. П. Методические и информационные

материалы для проведения практикума по дозиметрии. – Мн., 1999. – С. 35–79.

6. Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске // Под ред. Боровикова А. Н., Бурака В. М., Гриценко А. П. и др. – Мн.: БелНИЦ «Экология». – 2000. – 200 с.

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

8. Хефтман Э. Хроматография. – М.: Мир, 1986. – С. 229–254.

9. Медянец В. Е., Шияпова Г. А., Шушунова А. Ф. // Химия древесины. – 1982. – № 3. – С. 103–105.

10. Медянец В. Е., Шушунова А. Ф., Стукалина И. И. // Химия древесины. – 1983. – № 2. – С. 109–111.

11. Mosio-mosiewski Jan., Hetper Irena, Krogulecki Adam. Analiza Kalafonii metoda spektroskopii NMR // Prz. pap. – 1993. – Vol. 49. – № 1. – P. 9–11.

12. Yan Baozhen, li Wenxia, Jiao Shuke. Stading NMR of disproportion rosin // Chin. J. Mong. Res. – 1999. – Vol. 16. – № 5. – P. 449–453.

13. Семенов А. А. Терпеноиды хвойных растений. – Новосибирск: Наука, 1987. – 83 с.