

ИНДИКАЦИЯ СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ

С.А.Ламоткин, Е.Д.Скаковский, С.И.Шпак, С.В.Рыков

В настоящее время во всем мире отмечается резкое ухудшение экологической обстановки в связи с постоянно нарастающей промышленной деятельностью человека. Ежегодно увеличивается количество выбрасываемых в атмосферу токсичных элементов и радионуклидов, что естественно негативным образом сказывается на состоянии биосферы [1]. Экологическую обстановку Республики Беларусь усугубляет тот факт, что в результате аварии на ЧАЭС значительная часть территории была загрязнена радиоактивными выбросами, что составило около 40 тыс. кв.км. из которых примерно 50% приходится на естественные фитоценозы.

Лесные экосистемы Республики Беларусь, преобладающие в напочвенном покрове, выполняют важные рекреационные и средообразующие функции и являются важной сырьевой базой для предприятий лесопромышленной отрасли. Хорошо известно, что хвойные леса и в частности сосновые насаждения достаточно быстро реагируют на различные антропогенные нагрузки, что приводит к различного рода изменениям химического и морфологического строения древесины [2,3]. В ряде рабо-

тах показано, что отдельные элементы фитомассы сосны весьма чувствительны к изменениям содержания токсичных элементов в воздухе и почве [4,5] и могут использоваться как индикаторы экологической обстановки региона. Также авторами работ [6,7] рассмотрено влияние радиации на изме-



нение таких морфологических характеристик древесины как рост, строение годичных колец и др.

В некоторых работах показано, что химический состав эфирного масла сосен существенно изменяется под влиянием промышленных выбросов и может использоваться в качестве биологических индикаторов экологической обстановки лесных массивов [8,9].

В связи с этим целью данной работы было, используя физико-химические методы, изучить влияние токсичных элементов и изотопов Sr^{90} и Cs^{137} , основных радиоактивных загрязнителей окружающей среды, на химический состав эфирного масла сосен произрастающих в различных регио-

нах Республики Беларусь.

Экспериментальная часть.

Образцы древесной зелени отбирали в сосняках естественного происхождения с деревьев 20-40 летнего возраста в осенние и зимние месяцы, в период максимального содержания эфирного масла в хвое [10]. Каждую пробу помещали в маркированную бумагу и полиэтиленовые пакеты с целью избежать потери наиболее ле-

Сергей Александрович Ламоткин, к.х.н., Сергей Иванович Шпак, Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь г. Минск, Евгений Доминикович Скаковский, к.х.н., Институт физико-органической химии НАН РБ, г. Минск, Станислав Витальевич Рыков, к.ф.-м.н., кафедра Управление природопользованием и экологической безопасностью Государственного университета управления, г. Москва

тухих компонентов. Как показано в работе [11] содержание радионуклидов в кроне сосны существенно различается по ярусам и снижается сверху вниз. Однако количественная фитоиндикация радионуклидов вполне обеспечивается отбором проб хвои с нижнего яруса кроны сосен. Начальным этапом отбора проб являлась проверка однородности хвои путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов с помощью дозиметра РКСБ-104. Отобранные образцы считались однородными по содержанию в них гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений различались не более чем на 50% [12].

Из отобранных образцов хвои по методике предложенной в работе [13] составляли сборную пробу от 35-40 деревьев, с которой и проводили дальнейшие эксперименты.

Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции, а количественный выход определяли волюметрически. С целью минимизации потерь компонентов при выделении эфирного масла данный процесс проводили не позднее чем через четыре часа после отбора [14].

Качественный и количественный анализ ряда компонентов выделенных эфирных масел и живичного скипидара

проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Цвет-800. Для разделения компонентов использовали кварцевые капиллярные колонки длиной 70 м с жидкими фазами ПЭГ-2000 и SE-70. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [15].

Запись спектров ЯМР проводилась 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. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовились растворы эфирных масел определенной концентрации в CDCl_3 (1 / 10 %). Химические сдвиги сигналов протонов 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 всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ($\delta=77.7$ м.д.). Для количественного анализа спектры записывали с подавлением взаимодействия с протонами с использованием импульсных последовательностей, исключающих проявление эффекта Оверхаузера, и с задержками между импульсами $>5 T_1$, где T_1 – время спин-решеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации в растворы добавляли трис-ацетилацетонат хрома. Поскольку релаксант незначительно изменяет химические сдвиги ядер ^{13}C компонентов эфирных масел, для контроля были записаны спектры доступных соединений, присутствующих в этих маслах: α -пинена, Δ^3 -карена, β -пинена, α -терпинеола, камфена, β -мирцена, лимонена и борнилацетата. Отнесение сигналов проводилось с использованием методик записи спектров с переносом поляризации (DEPT, GATED).

Определение содержания Pb, Cd, Zn, Cu в зольных остатках хвои проводили методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-1. Подготовку образцов для опре-

Таблица 1. Содержание отдельных элементов в хвое сосен и значение показателя преломления для выделенных эфирных масел

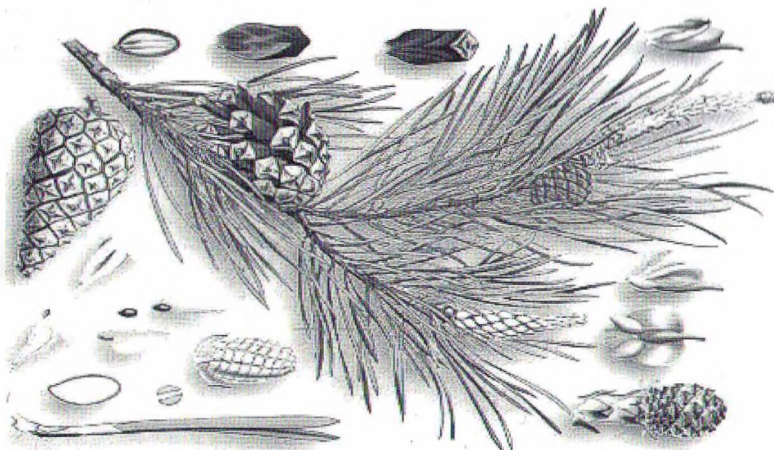
№	Место отбора образцов	Удельная активность (Sr^{90}), Бк/кг	Удельная активность (Cs^{137}), Бк/кг	Содержание отдельных элементов в хвое, мг/кг а.с.д				Показатель преломления, $n(D)^{20}$
				Zn	Pb	Cu	S	
1	Лельчицы	410	620	2,88	0,10	1,7	1086	1,4884
2	Наровля	405	560	3,1	0,10	1,4	860	1,4888
3	Речица	190	260	3,0	0,11	1,4	890	1,4864
4	Добруш	180	310	3,21	0,11	1,6	936	1,4852
5	Островец	15	10	4,1	0,11	0,8	1067	1,4838

деления в них валового содержания тяжелых металлов проводили традиционным методом [16]. Индикаторным электродом служил пирографитовый стержень, электродом сравнения хлоридсеребряный полуэлемент, вспомогательным – платиновая проволока. В качестве фонового электролита использовали водный раствор $0,001 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0,05 \text{ M KNO}_3$, состав которого определяли ранее [16]. Накопление определяемых элементов проводили при потенциале 1300 мВ в течение 60 с.

Определение S проводили методом нефелометрии по стандартной методике [17].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs^{137} и Sr^{90} . Содержание Cs^{137} в образцах хвои контролировалось по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr^{90} определяли на радиометре РУБ-91 [18].

Отбор образцов древесной зелени проводился с таким расчетом, чтобы охватить территории, подвергающиеся действию радиоактивных элементов, промышленных поллютантов, а также террито-



рии с минимальным количеством загрязнений. Такой выбор мест отбора образцов позволил объективно оценить результат воздействия различных техногенных факторов на химический состав эфирных масел и общее состояние хвойных лесов.

Обсуждение результатов.

Как видно из таблицы 1, наиболее загрязнены радионуклидами Sr^{90} и Cs^{137} образцы 1-4, отобранные в Гомельской и Могилевской областях. Содержание остальных элементов в хвое этих образцов незначительно отличается от содержания в образце 5, отобранном в экологически «чистой» природоохранной зоне. Таким образом видно, что в об-

разцах 1-4 основным загрязнителем является радиоактивный изотоп Sr^{90} и Cs^{137} .

Общее количество выделенного масла изменялось в пределах 1,0-1,4% а.с.д. и зависело от места отбора образцов хвои. Максимальный выход масла был получен из образцов древесной зелени 3, 4, 5 где содержание токсичных элементов и радионуклида минимально, что хорошо согласуется с литературными данными [19].

Традиционно суммарной характеристикой эфирного масла является показатель преломления. Как видно из таблицы 1, его величина минимальна для образца 5, постепенно нарастает с увеличением техногенной нагрузки и максимальна для масла, выделенного из образцов 1 и 2.

На основании анализа спектров ЯМР эфирных масел получены данные по содержанию в них монотерпеновых углеводов (таблица 2).

Необходимо отметить, что состав эфирного масла хвои сосны достаточно сложен и проанализированные соединения составили только около половины весового количества.

Таблица 2. Содержание основных компонентов (%) в эфирном масле сосен, произрастающих в различных регионах Республики Беларусь

Соединение	№ образца				
	1	2	3	4	5
α-пинен	35	24	20	16	14
Δ ³ -карен	10	13	8	10	12
β-пинен	1	2	3	3	2
α-терпинеол	4	3	4	2	1
камфен	1	1	4	2	2
мирцен	2	2	1	4	3
лимонен	1	3	3	3	2
борнилацетат	1	1	2	3	2

При этом по мере уменьшения содержания α -пинена концентрация ни одного из анализируемых компонентов практически не изменяется, просто смесь становится разнообразнее по составу.

Еще одной важной особенностью является то, что содержание α -пинена увеличивается в экологически неблагоприятных районах, в частности, наиболее подвергшихся загрязнению радионуклидами. Это коррелирует с тем, что α -пинен относится к вторичным метаболитам, обладающим защитными свойствами для древесины в стрессовых ситуациях [8]. Однако для изучения влияния техногенной или радиационной нагрузки необходим учет всех факторов, указанных выше.



Заключение

Таким образом, в работе проведен анализ основных компонентов эфирного масла сосен, произрастающих на территориях с различным уровнем загрязнения токсичными элементами и радионуклидами. Показано, что токсичные элементы и изотопы Sr90 и Cs137

оказывают влияние на физико-химические процессы биосинтеза компонентов эфирного масла сосен и, в конечном счете, на его характеристики и компонентный состав. Изменения компонентного состава эфирных масел могут использоваться в качестве индикатора экологической обстановки сосновых лесов, подвергшихся радиационным загрязнениям.

Литература

1. А.Н.Боровиков, В.М.Бурак, А.П.Гриценко, и др. Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске. Мн.: БелНИЦ «Экология» (2000) 3–200
2. С.П.Васфилов. Лесоведение, 5 (1997) 24–31
3. В.Э.Власенко, С.Л.Менщиков, А.К.Махнев. Экология, 3 (1995) 193–196
4. И.Л.Фуксман, Я.Пойкалайнен, С.М.Шредерс и др. Экология, 3 (1997) 213–217
5. К.Х.Хейнсоо. Лесоведение, 4 (1994) 71–77
6. Е.К.Мусаев. Лесоведение, 1 (1996) 16–29
7. Д.М.Гродзинский Радиобиология растений. Киев: Наукдумка, (1989) 380
8. Р.А.Степень, Р.А.Коловский, Г.С.Калачева. Экология, 6 (1996) 410–414
9. Н.Е.Судачкова, И.В.Шейн, Л.И.Романова и др. Биологические индикаторы стрессового состояния древесных растений. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение РАН, (1997) 129–134
10. Р.А.Степень. Химия растительного сырья, 2 (1999) 125–129
11. Л.И.Пискунов, М.Ф.Лемясов, В.М.Гущин. Лесоведение, 5 (1996) 60–66
12. СТБ 1053-98 Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования. Мн.: Госстандарт. (1998) 1–6
13. А.И.Чернодубов, РИ.Держужкин Эфирные масла сосны. Воронеж: Изд-во ВГУ, (1990) 12–34
14. А.В.Ткачев, Е.А.Королюк, М.С.Юсубов, А.М.Гурьев. Химия растительного сырья. 1 (2002) 19–30
15. Хефтман Э. Хроматография. М.: Мир. (1986) 229–254
16. Н.П.Матвейно, Ю.А.Ткачева. МНТК «Новые достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов». Мн.: Изд-во БГТУ, (2003) 529–532
17. Г.Я.Ринькис, Х.К.Рамане, Т.А.Куницкая. Методы анализа почв и растений. Рига: Наука (1987) 109–125
18. Д.И.Лобач, А.И.Тимощенко, В.П.Штомпель Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии. Мн.: (1999) 35–79
19. О.В.Сотникова, Р.А.Степень. Химия растительного сырья, 1 (2001) 79–84
20. В.Д.Рощина, В.В.Рощина. Выделительная функция высших растений. М.: Наука. (1989) 119–128.