lycopersici) do tomateiro. // In: XXIV Congress Padisla de *Fitopatologia.* Piracicaba, 2001, resumos.

50. Rolim P.R.R., Brignani Neto F. Souza S.A., Mizote F.A., Naritn N., Jesus. C.R., Shinohara D., Oliveira D.A. / Manejo da culture de maracuja seni o usode agroqimicos convendonais. // In: *Anais da III Reuniflo Tecnica de Pesquisa on Maracujazeiro,* Vicosa, 2002.

51. Rolim P.R.R., Hojo K., Rossi F. / Comroie de acaro vermetlho do tomateiro por preparatos homeopaticas // *Anais 45 Congresso Brasilero de Olericultura,* Fortaleza, 2005, CD Rom.

52. Rolim P.R.R., Tofoli J.G., Domingues R.J., Rossi F / Preparados homeopaticos no controle da pinta preta do tomateiro // *Anais 45 Congresso Brasilero de Olericultura,* Fortaleza,, Fortaleza, 2005, CD-Rom.

53. Rolim P.R.R., TofiMi J.G., Domingues R.J. / Preparados homeopaticos em tratamentos pos-colheita de tomate // *Anais III Congresso Brasilero* de *Agroecologia,* Florianopoiis, 2005.

54.Carneiro S.M.T.P.G., Teixeira M.Z. / Pesquisa homeopatica na agricultura: premissas basicas. // Revista de *Homcopatic* (APH) 2003; 68 (1-2), 63-73.

55.Meneses Moreno N. Suarez Perez C., Barroso Mendez G., Berrillo Gonzalez G., Gonzalez Alvarez I./. Influence del *Arsenicuw album* en la germinacion de las semitlas de cafeto *(Coffea arabica L.) // Hom. Mex. 2004. 73:* 3-7.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ *HYPOGYMNIA PHYSODES* (L.) NYL., ПОДВЕРГНУТЫХ АТМОСФЕРНОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ. МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

А.Ф. Мейсурова, С.Д. Хижняк, С.М. Дементьева, П.М. Пахомов

Дана интерпретация ИК-спектров образцов Hypogymnia physodes (L.) Nyl., *подвергнутых атмосферному загрязнению в условиях модельного эксперимента. Установлено, что появление полосы поглощения на частоте 1326 см$^{-1}$ и рост интенсивности полосы 781 см$^{-1}$ вызваны присутствием в атмосфере диоксида серы, полосы на частотах 1499, 754 и 690 см$^{-1}$ свидетельствуют о загрязнении атмосферы фенолом, 1384 см$^{-1}$ – окислами азота, 883 и 841 см$^{-1}$ – соляной кислотой.*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из основных и наиболее разработанных методов экологического мониторинга является лихеноиндикация, которая достоверно и без больших затрат определяет общую степень загрязнения воздуха. Однако, несмотря на высокую эффективность, данный метод имеет ряд ограничений, устранение которых частично возможно благодаря применению физико-химических методов, например, ИК-спектроскопии. Этот метод является одним из основных при качественном и количественном анализе различных химических соединений и их примесей [1]. Использование метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием открывает широкие перспективы в исследовании не только быстропротекающих химических реакций, но и биологических систем, подверженных действию антропогенного фактора.

Применение метода Фурье-ИК-спектроскопии в лихеноиндикационных исследованиях позволяет устранить такие недостатки, как «… отсутствие прямых сведений о концентрации загрязнителей и их составе» [2], проблемы сравнения индикационной способности одних и тех же видов в различных макроэкологических средах (регионах), сравнения действия различных загрязнителей на жизнедеятельность лишайников [3]. Именно выяснению этих вопросов и была посвящена наша предыдущая работа [4]. Тогда же возникла и проблема корректной интерпретации ИК-спектров слоевищ лишайников, испытывающих воздействие основных групп поллютантов. В этой связи стала ясна необходимость составления атласа спектров, где уточнены отнесения ряда ИК полос поглощения, связанных с накоплением слоевищем лишайника основных групп поллютантов. Вероятно, это определит дальнейшую перспективность комплексного сочетания методов ИК-спектроскопии и лихеноиндикации при анализе состояния атмосферы, поскольку данная информация может быть использована для ранней диагностики качественного состава и уровня загрязнения атмосферы.

Цель работы – отнесение ряда новых полос поглощения в ИК-спектре образцов *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., обусловленных загрязнением атмосферы. При этом были поставлены следующие задачи: подбор вида-индикатора для ИК-спектроскопического анализа; проведение экспериментов, моделирующих антропогенное загрязнение в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы лишайника *Hypogymnia physodes*, так как последний проявляет значительные изменения химического состава слоевищ в условиях атмосферного загрязнения [5-6]. Образцы лишайника были собраны весной 2003 г. в экологически чистом районе, расположенном в 60 км от г. Твери (окрестности дер. Ферязкино Калининского района Тверской области), т.е. в фоновой зоне [7].

Моделирование антропогенного загрязнения воздуха в лабораторных условиях осуществляли следующим образом (табл. 1).

Высушенный образец *Hypogymnia physodes* №1 помещали в эксикатор над парами диоксида азота. Для этого предварительно в эксикатор налили азотную кислоту и нагрели до температуры 86^{0}C. Последняя, будучи сильным окислителем, при нагревании и под действием света выделяла пары диоксида азота, в которых образец *Hypogymnia physodes* выдерживали в течение 2 и 4 недель:

$$4HNO_3 \xrightarrow{t,свет} 4NO_2 \uparrow +2H_2O + O_2 \uparrow .$$

Таблица 1

Моделирование антропогенного загрязнения в лабораторных условиях

№ образца	Физиологическое состояние слоевища	Длительность обработки (недели)	Загрязнитель
1	сухой	2, 4	диоксид азота
2	сухой	2,4	диоксид серы
3	сухой	2,4	фенол
4	сухой	2,4	соединения хлора
5	сухой	2,4	ксилол
6	влажный	1	диоксид азота
7	влажный	1	диоксид серы
8	влажный	1	фенол
9	влажный	1	соединения хлора
10	влажный	1	ксилол

Высушенный образец *Hypogymnia physodes* №2 помещали в эксикатор и выдерживали над парами диоксида серы в течение 2 и 4 недель. Для этого в эксикатор с концентрированной серной кислотой опускали медную проволоку и нагревали на слабом пламени:

$$2H_2SO_{4конц.} + Cu \xrightarrow{t} CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$

Высушенный образец *Hypogymnia physodes* №3 помещали в эксикатор и выдерживали над парами растворимого в воде ароматического соединения - фенола в течение 2 и 4 недель. Для этого в эксикаторе на слабом пламени нагревали водный раствор фенола.

Высушенный образец *Hypogymnia physodes* №4 помещали в эксикатор и выдерживали над парами соединений хлора в течение 2 и 4 недель. Для этого в эксикаторе концентрированную соляную кислоту разбавляли водой в соотношении 3:1.

Высушенный образец *Hypogymnia physodes* №5 помещали в эксикатор и выдерживали над парами летучего нерастворимого в воде ароматического соединения – ксилола в течение 2 и 4 недель.

Кроме того, после предварительного увлажнения в небольшом количестве воды высушенные образцы *Hypogymnia physodes* №6-10 также помещали в эксикатор и выдерживали раздельно в парах диоксидов азота и серы, фенола, соединений хлора и ксилола в течение одной недели.

Из большого разнообразия методик подготовки образцов для записи ИК спектров выбрали метод приготовления смеси с бромидом калия (KBr) и дальнейшего прессования таблеток, который наилучшим образом соответствовал задачам исследования [8]. Собранные образцы лишайников сушили при комнатной температуре (22-25^{0}C), тщательно измельчали в вибромельнице, смешивали с порошком KBr (в соотношении 1:100 мг). Затем смесь прессовали в специальной пресс-форме при комнатной температуре в вакууме при давлении 20 атм. и получали прозрачную таблетку. ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре «Equinox 55» немецкой фирмы Bruker. В предварительных экспериментах была установлена хорошая воспроизводимость ИК-спектров одного и того же образца лишайника. С одного образца снимались 7 ИК-спектров. В дальнейшем из полученных семи повторяющихся проб выбрали один средний ИК-спектр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование загрязнения воздуха диоксидами азота и серы, фенолом, хлорсо-

держащими продуктами и ксилолом в лабораторных условиях дало следующие результаты. Сравнение ИК-спектров сухих образцов *Hypogymnia physodes* №1-5, выдержанных в течение 2 и 4 недель в парах соответствующих загрязнителей и образцов этого вида из фоновой зоны, показало отсутствие каких-либо изменений в химическом составе лишайника. При сопоставлении же ИК-спектров увлажненных образцов *Hypogymnia physodes* №6-10, выдержанных в течение одной недели в парах указанных загрязнителей, было обнаружено изменение в химическом составе лишайника. Отсутствие изменений в химическом составе сухого образца этого вида можно объяснить тем, что поллютант поглощается лучше влажным слоевищем [2].

Сравнение ИК спектров увлажненного образца *Hypogymnia physodes* №6 с ИК-спектром образца фоновой зоны, демонстрирует существенное поглощение на частоте 1384 $см^{-1}$, которое, скорее всего, относится к нитрогруппе (-NO_2) (рис. 1, спектр 2).

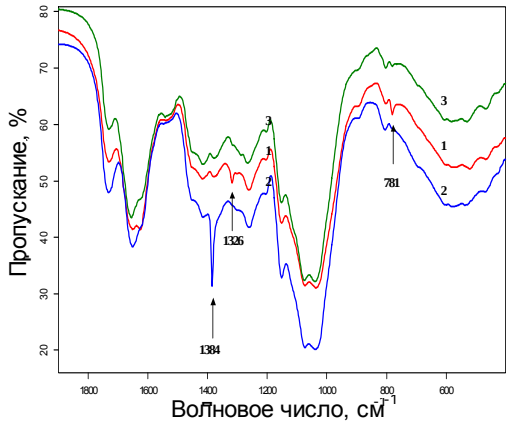

Рисунок 1 – ИК-спектры слоевищ *Hypogymnia physodes*, собранного в фоновой зоне (3) (дер. Ферязкино Тверской области) и выдержанного над парами диоксидов серы (1) и азота (2)

Наиболее характерные ИК полосы поглощения, появившиеся в модельном эксперименте, и их отнесения на основе литературных данных приведены в табл. 2.

В ИК-спектре увлажненного образца *Hypogymnia physodes* №7 обнаружено изменение в химическом составе на частоте 1326 $см^{-1}$ (сульфоны), а также увеличение интенсивности полосы 781 $см^{-1}$ (сульфокислоты) (рис. 1, спектр 1). Появление полосы поглощения на частоте 781 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии веществ ароматической природы. Однако тот факт, что увеличение интенсивности полос поглощения 1326 и 781 $см^{-1}$ происходит одновременно, позволяет предположить, что увеличение интенсивности полосы 781 $см^{-1}$ происходит за счет присоединения к радикалу ароматической природы SO_2-группы, с образованием сульфокислоты (RSO_3H).

ИК-спектр увлажненного образца *Hypogymnia physodes* №8 демонстрирует различия, по крайней мере, на четырех частотах - 1499, 1317, 754 и 690 $см^{-1}$ (рис. 2, спектр 2). Полосы 1499 и 754 $см^{-1}$ могут быть обусловлены колебаниями ароматического кольца, а 690 $см^{-1}$ – внеплоскостными колебаниями группы -OH в феноле.

Таблица 2

Отнесение новых полос поглощения в ИК-спектре образцов, подвергшихся действию загрязнителей

№ образца	Загрязнитель	Волновое число, $см^{-1}$	Отнесение
6	диоксид азота	1384	симметричные валентные колебания группы -NO_2 (алкилнитраты)
7	диоксид серы	1326	асимметричные валентные колебания группы – SO_2 (сульфоны)
		781	асимметричные валентные колебания группы–SO_2 (сульфокислоты
8	фенол	1499	внеплоскостные деформационные колебания ароматического кольца
		1317	валентные колебания группы – SO_2
		754	внеплоскостные деформационные колебания ароматического кольца
		690	внеплоскостные деформационные колебания группы –OH в феноле
9	соединения хлора	1288	валентные колебания группы – SO_2
		883 841	валентные колебания группы C-Cl

Появление полосы 1317 $см^{-1}$, вызванное валентными колебаниями группы-SO_2, вероятно связано с разрушением третичной структуры белка и дальнейшим окислением серы.

ИК-спектр увлажненного образца *Hypogymnia physodes* №9 показал изменения на нескольких характерных частотах – 1288, 883, 841 см$^{-1}$ (рис. 3, спектр 1).

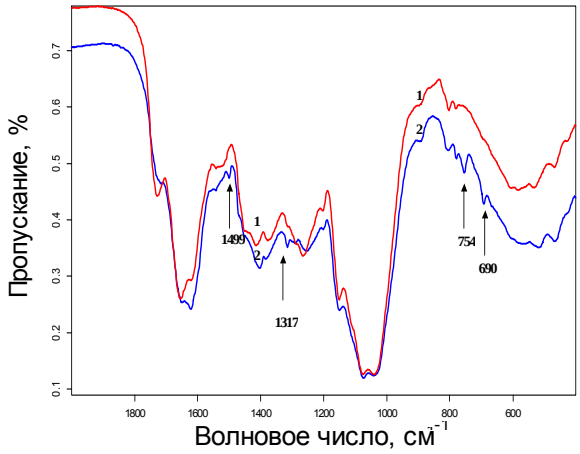

Рисунок 2 – ИК-спектры слоевищ *Hypogymnia physodes*, собранного в фоновой зоне (1) (дер. Ферязкино Тверской обл.) и выдержанного над парами фенола (2)

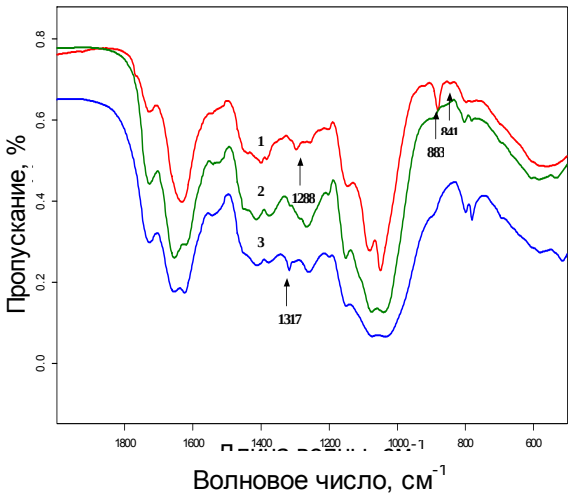

Рисунок 3 – ИК-спектры образцов *Hypogymnia physodes*, собранного в фоновой зоне (2) (дер. Ферязкино Тверской обл.) и выдержанных над парами соединений хлора (1) и ксилола (3)

Полосы 883 и 841 см$^{-1}$ могут быть вызваны валентными колебаниями группы C-Cl. Появление полосы 1288 см$^{-1}$, вызванное валентными колебаниями группы-SO_2, вероятно связано также с разрушением третичной структуры белка и дальнейшим окислением серы.

Сопоставление ИК-спектров увлажненного образца *Hypogymnia physodes* №10 показало, что полосы поглощения характерные для этого вещества в ИК-спектре не проявились (рис. 3, спектры 3). Однако на частоте 1317 см$^{-1}$ появилась очень слабая по интенсивности полоса поглощения, которая может быть обусловлена валентными колебаниями групп - SO_2. По-видимому, ксилол также вызывают денатурацию белка в лишайнике. Одинаково низкая интенсивность этой полосы в образцах объясняется тем, что белки в лишайниках составляют всего 3 % и их количество слабо изменяется [13].

В заключение хотелось бы отметить, что полосы поглощения, обнаруженные в ходе эксперимента, наблюдаются и в реальных условиях [4]. Поэтому в дальнейшем целесообразно проведение дополнительных модельных исследовании по выяснению характера отнесения других полос поглощения в ИК-спектре образцов *Hypogymnia physodes*, возникающих в результате атмосферного загрязнения. Упрощенная модель быстрого накопления конкретного загрязнителя слоевищем лишайника позволяет эффективно и грамотно интерпретировать сложные ИК-спектры образца *Hypogymnia physodes* из загрязненных зон, поскольку известно, что в естественных условиях слоевище лишайника накапливает сразу несколько экотоксикантов и процесс этот весьма длительный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода Фурье-ИК спектроскопии и моделирования загрязнения воздуха различного рода поллютантами в лабораторных условиях удалось дать отнесение ряда ИК-полос поглощения образца *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., обусловленных основными загрязнителями атмосферы. Полоса поглощения на частоте 1326 см$^{-1}$ и увеличение интенсивности полос 781 см$^{-1}$ свидетельствуют о загрязнении атмосферы диоксидом серы; 1499, 754 и 690 см$^{-1}$ – фенолом; 1384 см$^{-1}$ - окислами азота; 883 и 841 см$^{-1}$ – соединениями хлора. Соединения хлора, ксилол и фенол вызывают денатурацию белка и окисление его серы, о чем свидетельствует появление полос Полосы 1499 и 754 см$^{-1}$ могут быть вызваны колебаниями ароматического кольца, а 690 см$^{-1}$ – внеплоскостными колебаниями группы -OH в феноле. 1317 и 1288 см$^{-1}$.

Целесообразно проведение дополнительных исследований, которые позволят выяснить характер других полос поглощения в ИК-спектре образцов *Hypogymnia physodes*, подвергнутых атмосферному загрязнению. Детальная информация об ИК-спектрах об-

разцов лишайников может быть использована для ранней диагностики качественного состава и уровня загрязнения атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов П.М. Спектроскопия полимеров: Учеб. пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т. 1997.
2. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М.: Научный мир, 2002.
3. Жидков А.Н. Эпифитные лишайники зоны хвойно-широколиственных лесов в условиях промышленного загрязнения: Обзорн. инфор. М.: ВНИИЦ лесресурс, 1994.
4. Уразбахтина А.Ф., Хижняк С.Д., Дементьева С.М., Нотов А.А., Пахомов П.М. Фурье-ИК спектральный анализ некоторых эпифитных видов лишайников в рекреационных зонах города // Растительные ресурсы. 2005. Вып. 2. С. 139-147.
5. Уразбахтина А.Ф., Дементьева С.М., Пахомов П.М. Данные ИК спектроскопии эпифитных лишайников и проблема мониторинга атмосферы в промышленных городах // Биология – наука 21 века. 7-ая Пущинская школа-конф. молодых ученых 14-18 апреля 2003 года. Сб. тез. Пущино. 2003а. С. 230.
6. Уразбахтина А.Ф., Дементьева С.М., Хижняк С.Д., Сурикова Е.И., Пахомов П.М. ИК спектроскопическое изучение некоторых видов эпифитных лишайников // Физика и химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. научн. трудов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2003б. Вып. 9. С. 141-145.
7. Уразбахтина А.Ф., Катаускайте Л.А. Некоторые итоги лихеноиндикационного анализа рекреационных зон г. Твери // Ботанические исследования в Тверском регионе. Тверь. 2003. С. 130-136.
8. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М., 1982.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
10. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.
11. Atlas IR spectral data and physical constants for organic compounds / Ed. J.G. Grasselli, W.M. Ritchey. Clevelund, Ohio USA, 1975. Vol. 1. 467 p.
12. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts / The ed. G. Socrates. London: Jorn Wiley & Sons. 1994.
13. Моисеева Е.Н. Биохимические свойства лишайников и их практическое значение. М., Л.: АН СССР. 1961.

ХРОМАТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАТУРАЛЬНЫХ УКСУСОВ

К.В. Севодина

Исследована хроматические показатели яблочных уксусов, которые могут быть использованы для идентификации продукта по срокам созревания и происхождения.

ВВЕДЕНИЕ

Хроматическая характеристика уксусов может служить одним из основных показателей характеризующих качество, натуральность, технологию производства, способ консервирования и степень выдержки натуральных уксусов. Например, яблочные уксусы при розливе имеют очень светлый, желтоватый оттенок или могут быть практически бесцветными. Это зависит от исходного сырья (яблоки, сусло и т.д.), из которого был произведен уксус, а также от помологического, хозяйственно-ботанического сорта яблок.

Известно, что цвет выдержанных уксусов со временем становится более интенсивным и приобретает коньячные тона в результате окисления веществ фенольного комплекса.

Установлено, что уксусы, содержащие аскорбиновую кислоту в качестве антиоксиданта при взаимодействии с кислородом воздуха в достаточно короткий промежуток времени меняет цвет на более темный. При хранении, особенно после вскрытия тары такой уксус интенсивно меняет окраску, что вероятно может быть связано с превращением аскорбиновой кислоты в 5-оксиметилфурфурол, который затем полимеризуется и дает окрашенные продукты.