

УДК 631*4:621.43.06:633.877

Влияние содержания тяжёлых металлов на молекулярную динамику функциональных групп структуры хвойных деревьев

Умаров Н. Н.¹, Абдуманонов А.², Шукуров Т.³, Абдулаев С. Ф.³

¹Худжандский государственный университет имени академика Б. Гафурова
Худжанд, Таджикистан,
nasimchon-74@mail.ru

²Худжандский научный Центр НАНТ
Худжанд, Таджикистан
abduali-53@mail.ru

³Физико-технический институт имени С. У. Умарова НАНТ
Душанбе, Таджикистан,
t_shukurov@mail.ru

Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследовано влияние выхлопных газов автотранспорта на молекулярную динамику функциональных групп вечнозелёных декоративных хвойных деревьев. Выявлено, что колебания значений спектральных характеристик функциональных групп в зависимости от вида деревьев изменяются. Показано, что максимум полосы поглощения в области гидроксильных групп исследованных деревьев смещается от 10 до 50 см⁻¹, в области метильно-метиленовых групп – от 10 до 30 см⁻¹, а в области деформационных колебаний С–О–Н – от 10 до 20 см⁻¹, что, очевидно, связано с изменением межмолекулярного взаимодействия функциональных групп. Концентрация тяжёлых металлов в листьях вечнозелёных декоративных растений отражается на инфракрасных спектрах, о чём свидетельствуют смещения максимума полос поглощения и интенсивности полос. Установлено, что кипарис арizonский (*Cypress arizonica*), можжевельник заравшанский (*Juniperus seravschanica*) и туя восточная (*Thuja orientalis*) поглощают свинца примерно в 3 раза больше, чем каждого из других исследованных элементов, кипарис вечнозелёный (*Cypress sempervirens*) поглощает больше мышьяка более чем в 1,5 раза, а можжевельники *Juniperus seravschanica* и *Juniperus virginiana* поглощают примерно в 1,5 раза больше кобальта. Установлено, что коэффициент биологического поглощения в зависимости от вида деревьев и металлов изменяется от 0,1 до 3,6 раза. Сделан вывод, что при правильном подборе и размещении растений и использовании современных методов их выращивания можно значительно снизить загрязнение окружающей среды – воздуха и почвы.

Ключевые слова: колебания функциональных групп, тяжёлые металлы, хвойные деревья, рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В современном технологическом мире в результате производственной деятельности человека происходит загрязнение атмосферы, водной среды и почвы. В промышленно развитых странах, по оценкам специалистов (Коробкин, Передельский, 2001; Березина, Афанасьева, 2009; Добровольский, Никитин, 2012), загрязнение воздуха более чем на 50 % обусловлено транспортом, около 20 % приходится на отопительные системы, столько же на промышленность, около 10 % на переработку и сжигания отходов.

В состав выхлопных газов входят разные компоненты – сернистый газ (SO₂), оксиды азота (NO, NO₂), угарный газ (CO₂), озон (O₃), соединения фтора, углеводороды, а также тяжёлые металлы (ТМ), которые загрязняют атмосферу и почву (Березина, Афанасьева, 2009; Добровольский, Никитин, 2012).

Загрязнения атмосферы, почв, биообъектов выхлопными газами и тяжёлыми металлами приводят к ухудшению экологических условий окружающей среды (Коробкин, Передельский, 2001; Березина, Афанасьева, 2009). Растения и деревья, которые растут в этих условиях, естественно реагируют на загрязнённости среды, при этом происходят изменения структуры и свойства биоматериалов. Однако, влияние экологических условий на структуру

и свойства биообъектов растительного происхождения для декоративных вечнозелёных растений, произрастающих в Северном Таджикистане, практически не исследовано. В связи с этим, важным является детальное исследование влияние экоусловий на структуру и свойства указанных биообъектов прямыми физическими методами, в том числе методом инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Цель работы – исследовать колебания функциональных групп для выявления количественного содержания тяжелых металлов в составе листьев вечнозелёных декоративных деревьев.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследований были выбраны образцы листьев кипариса арizonского (*Cypress arizonica* E. L.) и кипариса вечнозелёного (*Cypress sempervirens* L.), можжевельника виргинского (*Juniperus virginiana* L.) и можжевельника зеравшанского (*Juniperus seravschanica* Kom.), а также туи восточной (*Thuja orientalis* L.).

Для проведения ИК-спектроскопических исследований образцы, листья хвойных деревьев отобрали в середине августа. Для повышения надёжности экспериментальных результатов, а также для статистики образцы были отобраны у шести деревьев. Образцы (листья) собирали с высоты 2–2,3 м от поверхности земли. Расстояние между деревьями составило около 50 м.

ИК-спектры записывались на спектрометре SPECORD-75IR. Образцы были приготовлены согласно (Ильяшенко и др., 2009; Умаров и др., 2014, 2016, 2020). В состав таблетки входило 600 мг КВг (калий бром) и 8 мг измельченной листвы растений.

Для получения информации о влиянии окружающей среды на накопление микроэлементов и ТМ был проведен рентгенофлуоресцентный анализ. Относительное содержание ТМ в хвойных растениях определено по методике, предложенной в работах (Ширкин, 2009; Абдуллаев и др., 2019; Умаров и др., 2020).

В работе для определения коэффициента биологического поглощения элементов растений использовали формулу, предложенную в работах (Растения для..., 1986; Федорова, 1996; Абдуллаев и др., 2019):

$$K_i^{бп} = \frac{C_i^p}{C_i^{почв}},$$

где: C_i^p – содержание i -го тяжёлого металла в растении, мг/кг; $C_i^{почв}$ – содержание i -го тяжёлого металла в почве, мг/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мониторинг экологической ситуации окружающей среды в современном технологическом мире является важнейшей задачей общества и науки. Растительный мир, в том числе, декоративные деревья, которые широко используются для озеленения и очистки воздуха в урбанистической среде, являются индикатором экологического состояния внешней среды.

На рисунке 1 приведены примеры ИК-спектров листьев деревьев из одинаковых экологических условий среды. В таблице 1 приведены ИК-спектроскопические характеристики листьев указанных видов деревьев.

Из данных таблицы и рисунка 1 можно заключить, что во всех спектрах в диапазоне частот 2600–3800 см⁻¹ наблюдаются две широкие полосы с максимумами при 3280, 2910 см⁻¹ – *Cypress arizonica*; 3280, 2900 см⁻¹ – *Juniperus virginiana* .; 3250, 2890 см⁻¹ – *Juniperus seravschanica*..; 3280, 2880 см⁻¹ – *Thuja orientalis* .; 3250, 2890 см⁻¹ – *Cypress sempervirens* ., также полоса с более низкой интенсивностью в области 2880–2990 см⁻¹. Согласно (Ильяшенко и др., 2009; Умаров и др., 2014, 2016), первую полосу с максимумами в области 3290–3240 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям межмолекулярных связей ОН-групп. Как видно,

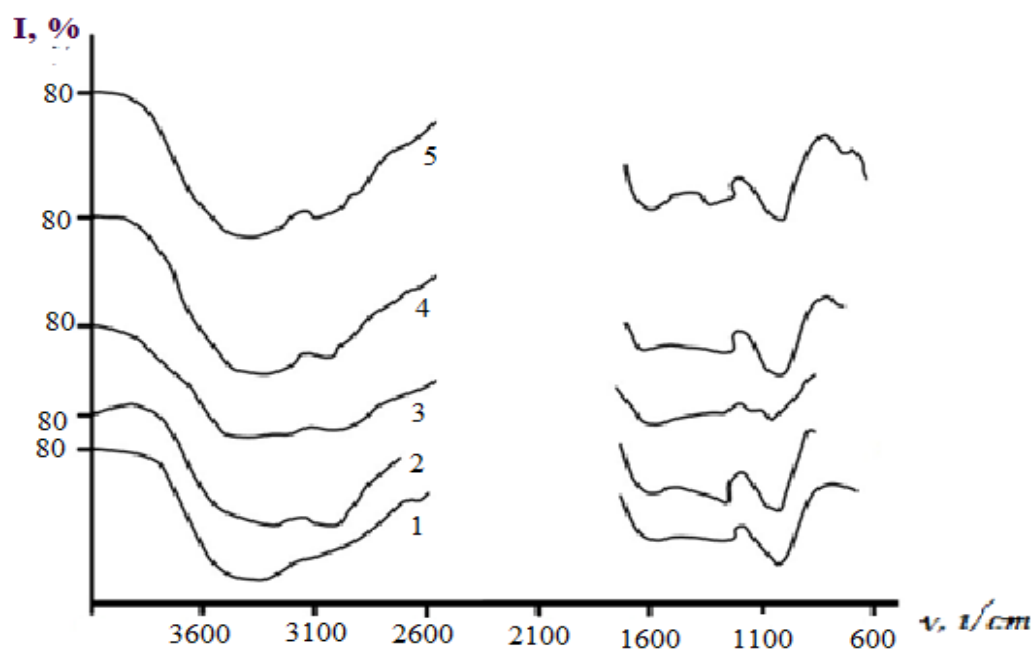


Рис. 1. ИК-спектры листьев вечнозелёных растений

1 – кипарис аризонский (*Cypress arizonica*), 2 – можжевельник виргинский (*Juniperus virginiana*), 3 – можжевельник зеравшанский (*Juniperus seravschanica*), 4 – туя восточная (*Thuja orientalis*), 5 – кипарис вечнозелёный (*Cypress sempervirens*). По вертикали: I – интенсивность полос поглощения; по горизонтали: ν – частота максимумов полос поглощения.

Таблица 1

Спектральные характеристики листьев вечнозелёных хвойных деревьев

Вид	Функциональная группа	$\nu_{max} \text{ см}^{-1}$	D	$0,5\nu \text{ см}^{-1}$
Кипарис аризонский (<i>Cypress arizonica</i> .)	ОН CH, CH ₂ , CH ₃ C–O–H	3290	0,506	430
		2910	0,438	
		1080	0,300	
Можжевельник виргинский (<i>Juniperus virginiana</i>)	ОН CH, CH ₂ , CH ₃ C–O–H	3280	0,359	520
		2900	0,270	
		1070	0,320	
Можжевельник зеравшанский (<i>Juniperus seravschanica</i> .)	ОН CH, CH ₂ , CH ₃ C–O–H	3250	0,351	720
		2890	0,293	
		1090	0,270	
Туя восточная (<i>Thuja orientalis</i>)	ОН CH, CH ₂ , CH ₃ C–O–H	3280	0,590	520
		2880	0,325	
		1090	0,293	
Кипарис вечнозелёный (<i>Cypress sempervirens</i> .)	ОН CH, CH ₂ , CH ₃ C–O–H	3240	0,351	420
		2890	0,351	
		1090	0,370	

Примечание к таблице. ν_{max} – частота максимумов полос поглощения функциональных групп; D – оптическая плотность функциональных групп; $0,5\nu$ – полуширина полос поглощения гидроксильных групп.

спектры отличаются друг от друга по величине полуширины полос поглощения, оптической плотности, а также смещения полос поглощения на величину до 50 см^{-1} , очевидно, это зависит от вида деревьев и их структурного строения. Можно полагать, что эти изменения связаны с

инородными веществами в составе древесины. Полосы поглощения в области 2880–2910 см⁻¹, имеющие широкую полуширину полос с незначительной интенсивностью, можно отнести к валентным колебаниям метильных и метиленовых функциональных групп. Обычно в этой области появляются две или три чёткие узкие полосы поглощения, однако, в нашем случае вместо редких узких полос наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 2910–2880 см⁻¹. Появление широких полос в данной области частот можно отнести за счёт наложения полос поглощения метильных и метиленовых функциональных групп. Незначительные смещения около 30 см⁻¹ полос поглощения можно объяснить за счёт меж- и внутримолекулярных взаимодействий этих функциональных групп.

Полоса поглощения деформационных колебаний С–О–Н наблюдается при частотах для кипариса аризонского – 1080; можжевельника виргинского – 1070; можжевельника зеравшанского – 1090; туи восточной – 1090 и кипариса вечнозелёного – 1090 см⁻¹. Здесь также наблюдаются смещения частот максимумов полос поглощения на 20 см⁻¹ и изменение интенсивности от вида деревьев. Это свидетельствует о неравнозначности межмолекулярных взаимодействий функциональных групп листьев исследованных растений, то есть они, возможно, по-разному поглощают вредные вещества из состава атмосферы и почв, что отражается на ИК-спектрах.

Изучение концентрации ТМ в почвах и растениях позволяет оценить распределение и миграции этих веществ в экосистеме.

В таблице 2 приведены результаты анализа микроэлементов ТМ в листьях деревьев, полученных рентгенофлуоресцентным методом. По результатам анализа обнаружено, что декоративные хвойные деревья по-разному поглощают тяжёлые металлы.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в листьях хвойных деревьев (мг/кг воздушно-сухой массы)

Металлы и их оксиды	Кипарис аризонский (<i>Cypress arizonica</i>)	Можжевельник виргинский (<i>Juniperus virginiana</i>)	Можжевельник зеравшанский (<i>Juniperus seravschanica</i> .)	Туя восточная (<i>Thuja orientalis</i>)	Кипарис вечнозелёный (<i>Cypress sempervirens</i>)	Почва
Sr	84,6	85,2	85,3	84,0	86,4	91,34
Pb	22,2	15,1	22,1	22,3	8,05	6,06
As	40,6	57,3	50,2	50,4	75,3	51,2
Zn	34,2	32,2	37,3	30,2	33,4	32,5
Cu	54,1	54,3	53,1	54,6	54,1	49,9
Ni	2,10	1,10	2,13	0,75	1,04	8,12
Co	1,30	1,80	1,70	1,20	1,32	1,10
Fe ₂ O ₃ (%)	2,14	2,11	2,15	2,13	2,14	1,70
MnO	142,0	142,2	143,5	142,6	142,1	150,9
Cr	94,3	94,4	94,0	94,1	94,5	94,8
V	74,3	68,1	73,2	68,6	67,3	66,8

Примечание к таблице. Тяжёлые металлы: Sr – стронций, Pb – свинец, As – арсений, Zn – цинк, Cu – медь, Ni – никель, Co – кобальт, Fe₂O₃ – оксид железа, MnO – оксид марганца, Cr – хром, V – ванадий.

На рисунке 2 приведены коэффициенты биологического поглощения ТМ листьями деревьев. Этот параметр можно использовать для оценки экологического состояния окружающей среды. В случае $K_i^{бп} > 1$ можно говорить о высоком накоплении элементов, если $K_i^{бп} < 1$, то можно говорить о низком уровне накопления тяжёлых металлов и их оксидов.

Из данных рисунка 2 и таблицы 2 видно, что самое большое количество свинца имеется в листьях *Cypress arizonica*, *Juniperus seravschanica* и *Thuja orientalis*, то есть эти деревья хорошо поглощают атомы свинца. А мышьяка больше всего поглощают *Cypress Sempervirens* L. и *Juniperus Virginiana* (L.). Атомов никеля больше чем другие, поглощают *Juniperus seravschanica* Kom. и *Cypress arizonica* *Juniperus seravschanica* и *Juniperus virginiana* больше поглощают атомов кобальта. Содержание других элементов ТМ отличается от 5 до 15 % для остальных изученных хвойных деревьев.

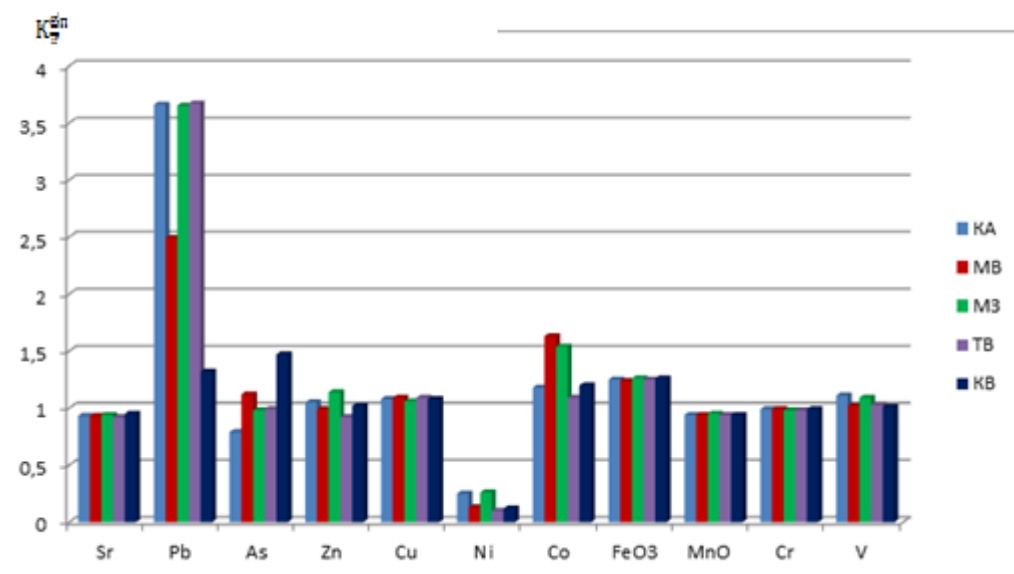


Рис. 2. Диаграмма коэффициента биологического поглощения ($K_i^{бп}$) тяжёлых металлов и оксидов листьями деревьев

КА – кипарис арizonский, MB – можжевельник виргинский, MЗ – можжевельник зеравшанский, ТВ – туя восточная, KB – кипарис вечнозеленый.

Накопление ТМ в листьях отражается и на ИК-спектрах, о чём свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения функциональных групп *Juniperus Seravschanica* и *Juniperus virginiana*, а также *Cypress arizonica*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате ИК-спектроскопического и рентгенофлуоресцентного исследований листьев хвойных растений установлено, что максимумы и интенсивности полос поглощения меж- и внутримолекулярных связей зависят от концентрации тяжёлых металлов в их составе. Тяжелые металлы (ТМ) существенно влияют на молекулярную динамику функциональных групп листьев и, тем самым, на их физико-химические свойства. На основе анализа результатов ИК-спектров и рентгенофлуоресцентного анализа можно оценить влияние ТМ на количество функциональных групп растений.

Как показали результаты исследований, *Cypress arizonica*, *Juniperus seravschanica* и *Thuja orientalis* поглощают свинца примерно в три раза больше, чем каждого из других элементов, *Cypress sempervirens* более чем в 1,5 раза поглощает больше мышьяка, а можжевельники *Juniperus seravschanica* и *Juniperus virginiana* поглощает примерно в 1,5 раза больше кобальта.

В зависимости от вида деревьев коэффициент биологического поглощения изменялся от 0,1 до 3,6. Результаты оценок поглощения тяжелых металлов хвойными деревьями свидетельствуют о возможности использования указанных растений в качестве своеобразных фильтров для реабилитации атмосферы и почв, загрязненных веществами выхлопных газов, в том числе ТМ. Поэтому, правильным подбором и размещением растений по территории с использованием современных методов их выращивания можно значительно уменьшить загрязнение воздуха и почвы, что позволит, в целом, улучшить экологическое состояние окружающей среды.

Благодарности. Авторы выражают признательность директору ФТИ имени С. У. Умарова НАНТ кандидату физико-математических наук Фарходу Шокиру за всестороннюю поддержку в проведении экспериментальных работ.

Список литературы

- Абдуллаев С. Ф., Сафаралиев Н. М., Партоев К. Исследование биологического поглощения тяжёлых металлов растением-фиторемедиантом – топинамбуром (*Helianthus tuberosus* L.) // Химическая безопасность. – 2019. – Т. 3, № 1. – С. 110–117.
- Березина Н. А., Афанасьева Н. Б. Экология растений. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 400 с.
- Добровольский Г. В., Никитин Е. Д. Экология почв. – М.: Изд-во Московского университета, 2012. – 412 с.
- Ильяшенко Н. В., Дементьева С. М., Хижняк С. Д., Пахомов П. М., Ильяшенко В. Д. Использование метода Фурье ИК-спектроскопии для изучения изменений химического состава (*Potentilla erecta* (L.) Raeusch. под действием антропогенных факторов // Вестник Тверского государственного университета. Серия Биология и экология. – 2009. – Вып. 13. – С. 211–220.
- Коробкин В. И., Передельский Л. В. Экология. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 2001. – 576 с.
- Растения для декоративного садоводства Таджикистана. – М.: Наука, 1986. – 15 с.
- Умаров Н., Давлатмамадова С. Ш., Шукуров Т., Усмонов А., Марупов Р. Влияние экологических факторов молекулярного структурообразования корней донника лекарственного (*Melelotus officinalis* (L.) Pall.) // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57, № 3. – С. 215–219.
- Умаров Н. Н., Шукуров Т., Юсупов И. Х., Марупов Р. Исследования влияния дозы радиационного фона на спектральные характеристики лекарственного донника (*Melilotus officinalis* L.) методом ИК- и ЭПР-спектроскопии // Ученые записки Худжанского государственного университета имени академика Б. Гафурова. Естественные и экономические науки. – 2016. – № 4 (39). – С. 52–60.
- Умаров Н. Н., Шукуров Т., Абдуллаев С. Ф. Влияние пестицидов на содержание тяжёлых металлов и молекулярную динамику растительных природных соединений // Экосистемы. – 2020. – Выпуск 24. – С. 152–157.
- Федорова А. И. Биоиндексация состояния городской среды по реакции древесных растений // Геоэкологические проблемы устойчивого развития городской среды. Воронежского государственного университета «Квадрат». – 1996. – С. 212–213.
- Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды. – Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2009. – 65 с.

Umarov N. N., Abdumanonov A., Abdullayev S. F., Shukurov T. Influence of Heavy Metal Content on Molecular Dynamics of Functional Groups of Coniferous Trees Structure // Ekosistemy. 2021. Iss. 26. P. 78–83.

The influence of exhaust gases and heavy metals (HM) content on the molecular dynamics of functional groups of evergreen ornamental coniferous trees was studied by infrared spectroscopy and X-ray fluorescence analysis. Moreover, it was revealed that the fluctuations in the values of the spectral characteristics of functional groups varied depending on the tree species. The analyses showed that the maximum of the absorption band of hydroxyl groups shifted from 10 to 50 cm^{-1} , while methyl-methylene groups experienced shifts from 10 to 30 cm^{-1} , and deformation vibrations of C–O–H from 10 to 20 cm^{-1} . These results are the most probably connected with a change in the intermolecular interaction of functional groups. The concentration of heavy metals in the leaves of ornamental perennial plants influenced infrared spectra. This conclusion was supported by shifts of maximum of absorption bands and intensity of the bands. It was found out that *Cypress arizonica*, *Juniperus seravschanica* and *Thuja orientalis* absorbed approximately 3 times more lead than each of the other studied elements; *Cypress sempervirens* absorbed 1.5 times more arsenic; *Juniperus seravschanica* and *Juniperus virginiana* absorbed about 1.5 times more cobalt. It is concluded that correct selection and placement of plants enforced by application of modern methods of their cultivation can result in significant reduction of air and soil pollution.

Key words: fluctuations of functional groups, heavy metals, coniferous trees, X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy.

Поступила в редакцию 02.03.21

Принята к печати 06.04.21