

Список литературы / References:

1. Davydova V.N., Solov'eva T.F., Naberezhnykh G.A., Gorbach V.I., Yermak I.M. Chitosan as a binding agent for modification of endotoxin biological activity. *Handbook of Chitosan Research and Applications*, Nova Publishers, New York, 2011, pp. 85-102.
2. Шапкин Н.П., Ермак И.М., Разов В.И., Давыдова В.Н., Хальченко И.Г., Шкуратов А.Л. Получение органомодифицированных алюмосиликатов для очистки биологических растворов. *Журнал неорганической химии*, 2014, т. 59, № 6, с. 766-770. [Shapkin N.P., Ermak I.M., Rozov V.I., Davydov V.N., Halchenko I.G., Shkuratov A.L. Getting organo-aluminum silicates for purification of biological solutions. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 59, no 6, pp. 766-770. (In Russ.)]
3. Troelstra A., Antal-Szalmas P., de Graaf-Miltenburg L.A., Weersink A.J., Verhoef J., Van Kessel K.P., Van Strijp J.A., Saturable CD14-dependent binding of fluorescein-labeled lipopolysaccharide to human monocytes. *Infect. Immun.*, 1997, vol. 65, pp. 2272-2277.
4. Davydova V.N., Volod'ko A.V., Sokolova E.V., Chusovitin E.A., Balagan S.A., Gorbach V.I., Galkin N.G., Yermak I.M., Solov'eva T.F. The supramolecular structure of LPS–chitosan complexes of varied composition in relation to their biological activity. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 123, pp. 115-121.
5. Davydova V.N., Naberezhnykh G.A., Yermak I.M., Gorbach V.I., Solov'eva T.F. Determination of binding constants of lipopolysaccharides of different structure with chitosan. *Biochemistry (Mosc.)*, 2006, vol. 71, pp. 332-339.
6. Davydova V.N., Bratskaya S.Yu., Gorbach V.I., Solov'eva T.F., Kaca W., Yermak I.M. Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes. *Biophys. Chem.*, 2008, vol. 136, pp. 1-6.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ В ПРИРОДЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
PINUS PALLASIANA**

Ходаков Г.В.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»

пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 295492, РФ

e-mail: gennadii-hodakov@mail.ru

Аннотация. Идентифицированы углеводородные компоненты грунта, отобранного с глубины 1.5-2.0 метра неподалеку от поселка Сосняк (южный берег Крыма) на территории произрастания сосны крымской (*Pinus pallasiana*), ее растительных остатков и эфирного масла хвои. Химические структуры углеводородов сравнили между собой и компонентами нефти. В результате выявлена биогенетическая связь между ними.

Ключевые слова: углеводороды, изопреноиды, нефтеобразование, сосна крымская.

**CHEMICAL TRANSFORMATION AND ACCUMULATION IN THE NATURE OF HYDROCARBONS
PINUS PALLASIANA**

Khodakov G.V.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University

Vernadskogo av., Simferopol, 29549, Russia

e-mail: gennadii-hodakov@mail.ru

Abstract. Identified hydrocarbon components of soil, sampled from a depth of 1.5-2.0 meters far from the village of Sosnjak (the southern coast of Crimea) in the territory of growing Crimean pine (*Pinus pallasiana*), its plant residues and essential oils of pine needles. The chemical structure of hydrocarbons compared with each other and the components of the oil. The result revealed biogenetic relationship between them.

Key words: hydrocarbons, isoprenoids, oil formation, Crimean pine.

Природными источниками органических компонентов атмосферы являются все виды живых организмов, начиная с одноклеточных бактерий и заканчивая высшими растениями и животными. Выделение в атмосферу этих веществ происходит в процессе дыхания, деятельности органов внешней секреции и выброса отходов метаболизма.

Особое внимание обращает на себя биоэмиссия летучих выделений хвойных растений. В их структуре абсолютно преобладают изопреноиды (70-95 % в зависимости от растительного таксона), которые являются компонентами эфирных масел [1].

Известно, что испарение растениями эфирных масел составляет 176 млн. тонн/год, причем «глобальная биоэмиссия углеводородов оценивается величиной 1,5·10⁹ тонн/год» [1, 2]. Количество летучих терпеноидов в сосновых лесах Красноярской лесостепи составляет в среднем по региону 40-47 кг/га [3].

Значение летучих выделений изопреновой природы для растений трудно переоценить, т.к., с одной стороны, их биосинтез является «эволюционно выработанным механизмом неспецифического иммунитета

растений» [2], с другой - избыточный биосинтез летучих выделений изопреновой природы это способ растительной терморегуляции.

Летучие выделения хвойных частично окисляются в атмосфере, затем трансформированные терпеноидные соединения оседают на поверхность и участвуют в формировании подзолистых почв хвойных лесов [4], общая годовая масса терпеноидов почвы оценивается в 65-80 кг/га, что составляет 2-3 % от количества гумусовых веществ [3].

Терпеновые соединения обнаружены на достаточно больших глубинах, так «группа изопреноидных реликтов в нефтях представлена значительно большим числом различных соединений, чем группа неизопреноидных реликтов» [5]. Считается, что это связано с процессами тысячелетнего катагенеза захороненных растительных и животных остатков. Однако в последнее время появились факты, указывающие на высокую возобновляемость запасов нефтяных углеводородов, к которым относятся и изопреновые соединения (терпаны). Установлено, что нефть в пределах интенсивно эксплуатируемого Ромашкинского месторождения характеризуется повышенной вязкостью и преобладанием тяжелых фракций. Но изучение физико-химических свойств показывает, что в ряде скважин отмечено поступление легкой газированной нефти [6]. Российские ученые обратили внимание, что наблюдается необъяснимое увеличение запасов на давно эксплуатируемых нефтегазовых месторождениях в регионах с относительно высоким потреблением углеводородов.

Цель работы: выявить возможность проникновения летучих выделений сосны крымской в грунт до глубины 2-х метров и на основании анализа химических структур накопившихся в грунте веществ выявить их биогенетическую связь с нефтяными углеводородами.

Экспериментальная часть. На территории произрастания сосны крымской (*Pinus pallasiana*) неподалеку от поселка Сосняк (южный берег Крыма) отобрано три образца грунта с глубины 1.5-2.0 метра массами 226.4 г, 64.21 г и 155.0 г. Образцы грунта освободили от растительных остатков, которые объединили, измельчили и разделили на два образца массами 1.0 г и 0.92 г. Образцы грунта освободили от растительных остатков. Растительные остатки объединили, измельчили и разделили на два образца массами 1.0 г и 0.92 г. Навеску грунта массой 226.4 г экстрагировали гексаном объемом 100 мл, а навеску растительных остатков массой 1.0 г - 3 мл. Навеску грунта массой 64.2 г экстрагировали бензолом объемом 40 мл, навеску растительных остатков массой 0.92 г - 3 мл. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течении 7 дней. Третий образец грунта массой 155.0 г экстрагировали бензолом объемом 100 мл при кипячении в течении 3 часов. Экстракты отфильтровали и упарили до 4-5 мл. Навеску хвои сосны крымской, собранную в ноябре близ пос. Сосняк, массой 240 г и образец сырой нефти объемом 5 мл обработали методом гидродистилляции с использованием ловушки Гинзберга. В результате получили 0.5 мл эфирного масла (выход: 0.25 %) и 2.1 мл нефтяной фракции (выход: 42 %).

Качественное и количественное исследование компонентов полученных смесей проводили методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973 и базой данных NIST 02. Условия хроматографического анализа: кварцевая колонка длиной 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, газ-носитель – гелий, расход газ-носитель 1мл/мин, температура испарителя 249 °С, температура термостата программирована от 50-230 °С (3 °С/мин), объем вводимого образца 0.1 мкл. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа вышеперечисленных экстрактов представлены в таблицах.

В результате анализа экстрактов грунта и растительных остатков выявлен 71 компонент (см. табл.1). Все относятся к веществам, которые легко извлекаются неполярным и малополярным растворителями. В грунте из них идентифицировано 36 компонентов, которые по химической структуре относятся к циклическим и ациклическим углеводородам, содержащие алкильные заместители, в том числе метильные терпенового характера, двойные связи и функциональные группировки. В результате установлено, что компоненты экстракта грунта являются углеводородами:

- циклического строения (циклоэйкозан), в том числе циклические изопреноиды (α -пинен, камфен, β -пинен, лимонен, лимоненксид, пиперитон, сквален);
- нормального строения (нонан, декан, ундекан, додекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, нонадекан, эйкозан, трикозан, тетракозан, пентакозан, гексакозан, гептакозан, нонакозан);
- метилзамещенными (2-метилнонан, 3-метилдодекан, 2,3,5,8-тетраметилдекан), причем, некоторые из них замещены по типу изопреноидов (2,6-диметилундекан, 2,10-диметилундекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан),
- непредельными (β -мирцен, нексакоз-1-ен);
- 2-этил-гексановая кислота, фенилэтиловый спирт.

Идентифицированные компоненты грунта являются органическими веществами не образующими прочных физических и химических связей с подпочвенным грунтом, благодаря чему легко экстрагируются органическими растворителями. Однако следует обратить внимание, что в зависимости от природы каждый растворитель десорбирует из грунта собственный набор компонентов. Для выявления источников накопления в грунте представленных соединений провели экстракцию теми же растворителями растительных остатков, находящихся в исследуемом грунте и собрали эфирное масло из хвои абсолютно преобладающих на данной территории растений – сосны крымской.

Таблица 1 – Компоненты экстрактов грунта и растительных остатков с глубины 1.5-2.0 м на территории произрастания сосны крымской (пос. Сосняк)

Компоненты	Комнатная температура								Кипячение	
	Гексан				Бензол					
	Грунт		Растительные остатки		Грунт		Растительные остатки		Грунт	
	С, мг/кг	t, мин	С, мг/кг	t, мин	С, мг/кг	t, мин	С, мг/кг	t, мин	С, мг/кг	t, мин
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нонан	-	-	-	-	0.14	5.25	0.10	5.14	-	-
α -Пинен	-	-	-	-	0.08	5.80	29.35	5.72	-	-
2-Этил-гексановая кислота	-	-	-	-	0.31	6.96	-	-	-	-
Камфен	-	-	-	-	0.10	6.20	2.00	5.95	-	-
4-Метил-1-изопропил бицикло[3.1.0] гекс-2-ен	-	-	-	-	-	-	1.52	6.03	-	-
Сабинен	-	-	-	-	-	-	0.13	6.45	-	-
2-Метилнонан	-	-	-	-	0.19	6.66	-	-	-	-
β -Пинен	-	-	-	-	0.10	6.74	0.79	6.51	-	-
2,6-Диметил-окта-1,3,5,7- тетраен	-	-	-	-	-	-	0.14	6.82	-	-
β -Мирцен	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	6.97
2,4,6-Триметилгептан	-	-	-	-	-	-	0.26	7.06	-	-
p-Мента-1,5,8-триен	-	-	-	-	-	-	0.16	7.14	-	-
Декан	0.14	7.66	0.74	7.65	0.36	7.27	0.29	7.24	0.06	7.14
Лимонен	0.17	7.74	1.55	7.73	0.30	7.79	0.24	7.76	0.14	7.78
Фенилэтиловый спирт	-	-	-	-	0.79	9.83	-	-	-	-
Лимоненоксид	-	-	-	-	-	-	1.09	9.82	-	-
Ундекан	0.27	10.05	5.54	10.04	0.58	9.95	0.27	10.04	-	-
α -Камфоленаль	-	-	-	-	-	-	0.17	10.10	-	-
β -Камфоленаль	-	-	-	-	-	-	0.40	10.20	-	-
Пинокарвеол	-	-	-	-	-	-	0.43	10.83	-	-
Транс-вербенол	-	-	-	-	-	-	0.48	10.23	-	-
Цис-вербенол	-	-	-	-	-	-	0.89	11.10	-	-
Борнеол	-	-	-	-	-	-	0.28	11.79	-	-
Миртеналь	-	-	-	-	-	-	0.30	12.24	-	-
Вербенон	-	-	-	-	-	-	0.46	12.47	-	-
Додекан	0.15	13.26	1.72	13.28	3.08	12.92	0.21	13.24	0.02	13.26
2,6-Диметилундекан	0.06	13.75	0.71	13.77	0.44	13.31	-	-	-	-
Пиперитон	-	-	-	-	0.84	13.89	-	-	-	-
2,10-Диметилундекан	0.53	15.33	0.96	15.35	0.83	15.32	1.41	15.33	0.05	15.16
3-Метилдодекан	0.64	15.53	0.85	15.55	0.59	15.52	1.26	15.53	0.03	15.31
4-Метилдодекан	-	-	-	-	-	-	0.62	17.79	-	-
Юпинен	-	-	10.33	19.35	-	-	2.35	19.33	-	-
Тетрадекан	0.32	19.84	-	-	0.81	19.40	0.33	19.71	0.51	19.13
Кариофиллен	-	-	3.88	19.81	-	-	-	-	-	-
Аморфен	-	-	-	-	-	-	0.71	21.55	-	-
Гермакрен D	-	-	4.80	21.70	-	-	-	-	-	-
Мууролен	-	-	-	-	-	-	0.36	22.26	-	-
γ -Кадинен	-	-	1.53	22.71	-	-	0.54	22.61	-	-
Пентадекан	-	-	-	-	0.08	22.62	-	-	-	-
тау-Кадинен	-	-	-	-	-	-	0.14	22.71	-	-
2,3,5,8-Тетраметилдекан	0.23	22.78	-	-	0.02	22.66	-	-	-	-
δ -Кадинен	-	-	2.47	22.94	-	-	0.46	22.89	-	-
Кариофилленоксид	-	-	-	-	-	-	1.05	23.83	-	-
Сальвиал-4(14)-ен-1-он	-	-	-	-	-	-	1.12	24.61	-	-
Гексадекан	-	-	-	-	0.45	25.27	0.22	25.26	-	-
Ароматендреноксид	-	-	-	-	-	-	0.78	25.39	-	-
Пентадекан	0.34	25.58	1.79	25.55	-	-	-	-	-	-
Кадиол	-	-	-	-	-	-	1.28	26.36	-	-
Леденоксид	-	-	-	-	-	-	0.93	27.02	-	-
2,6,10-Триметилтетрадекан	-	-	-	-	0.40	27.60	0.26	27.77	-	-
Гексадекан	0.23	27.82	1.28	27.81	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гептадекан	0.11	17.96	1.22	17.96	0.56	28.14	0.48	27.98	-	-
4-Метилдектадекан	-	-	-	-	-	-	0.79	29.57	-	-
Нонадекан	0.45	29.78	1.28	29.77	0.28	29.75	0.30	29.75	-	-
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	0.21	30.18	0.54	30.15	0.50	29.88	-	-	-	-
Андрост-7-ен	-	-	-	-	-	-	0.51	31.01	-	-
Циклоэйкозан	0.12	31.14	0.74	31.13	0.62	31.25	0.77	31.11	-	-
2,4-Диметил-8-метил-2-винил-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,8,8а,9-додекагидрофенантрин	-	-	-	-	-	-	1.87	31.41	-	-
1,1,4а-Триметил-6-метил-5-[(2Е)-3-метил-2,4-пентадиен]декагидронафталин	-	-	-	-	-	-	3.97	31.54	-	-
Эйкозан	0.42	33.30	2.14	33.33	1.20	32.60	0.59	32.48	-	-
Трикозан	0.15	33.59	3.70	33.59	2.00	33.83	7.50	33.88	0.39	36.37
Пимара-8(14),15-диен-18-аль	-	-	27.23	34.22	-	-	-	-	-	-
Тетракозан	-	-	-	-	0.83	36.08	7.33	35.98	-	-
Метилдегидроабиеат	-	-	29.73	36.10	-	-	-	-	-	-
Пентакозан	0.39	37.15	0.74	37.13	0.58	37.11	5.03	37.02	0.09	37.42
Метилабиеат	-	-	3.75	37.19	-	-	-	-	-	-
Нексакоз-1-ен	0.46	38.04	2.80	38.03	0.33	38.08	-	-	-	-
Гексакозан	0.28	39.38	1.27	39.41	0.81	38.18	6.09	38.01	0.37	38.32
Гептакозан	0.21	40.93	3.92	40.86	0.61	39.95	1.58	39.86	-	-
Сквален	-	-	-	-	0.62	40.93	0.99	40.84	-	-
Нонакозан	-	-	-	-	0.83	41.68	0.58	41.58	-	-

С – содержание, мг/кг; t – время удержания, мин.

В растительных остатках содержится 64 компонента, являющиеся углеводородами:

- циклического строения (циклоэйкозан, 2,4-диметил-8-метил-2-винил-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,8,8а,9-додекагидрофенантрин, 1,1,4а-триметил-6-метил-5-[(2Е)-3-метил-2,4-пентадиен]декагидронафталин), в том числе изопреноиды (α - и β -пинены, камфен, 4-метил-1-изопропилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен, сабинен, р-мента-1,5,8-триен, лимонен, α - и β -камфональ, пиноварвеол, цис- и транс-вербенон, борнеол, миртеналь, вербенон, юпинен, аморфен, мууролен, кадинен, кариофилленоксид, сальвиал-4(14)-ен-1-он, аромадендренксид, леденксид, андроста-7-ен, пимара-8(14),15-диен-18-аль, метилдегидроабиеат, метилабиеат, сквален);

- нормального строения (нонан, декан, ундекан, додекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, нонадекан, эйкозан, трикозан, тетракозан, пентакозан, гексакозан, гептакозан, нонакозан);

- метилзамещенными углеводородами (3-метилдодекан, 4-метилдодекан), причем, некоторые из них замещены по типу изопреноидов (2,4,6-триметилгептан, 2,6-диметилундекан, 2,10-диметилундекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан),

- непредельными (нексакоз-1-ен);

В эфирном масле сосны крымской идентифицировано 20 компонентов (табл.2). Все принадлежат к изопреноидам как монотерпеновой природы циклического и ациклического характера, так и циклическим сесквитерпеноидам:

- циклические монотерпены (α - и β -пинен, камфен, лимонен, цис-оцимен, терпинолен, р-мента-1-ен-8-ол, эндоборнилацетат, α -терпенилацетат);

- циклические сесквитерпены (копаен, транс-кариофиллен, кубебен, α -кариофиллен, гермакрин D, аморфен, α -мууролен, β -кадинен, γ -кадинен, δ -кадинен);

- ациклические монотерпены (β -мирцен, цис-оцимен).

Основными компонентами монотерпеновой природы являются α - и β -пинены (41.82 % и 11.13 % соответственно), сесквитерпеновой природы - транс-кариофиллен (10.05 %) и гермакрин D (20.82 %), остальные относятся к числу минорных компонентов.

Легкая фракция нефти получена в качестве образца сравнения (см. табл. 3). Нами проведен анализ экстрактивных веществ и компонентов эфирных масел с углеводородами легкой фракции нефти и в первую очередь с углеводородами изопреноидного характера. Набор экстрактивных веществ ограничен диапазоном от С-9 до С-29, а фракция нефти – от С-8 до С-19. Поэтому проведем анализ совпадающего диапазона веществ, т.е. от С-9 до С-19. Причем, этот диапазон входит в состав так называемого «тела нефти».

Таблица 2 – Компоненты эфирного масла сосны крымской (пос. Сосняк)

Компонент	w, %	t, мин	Компонент	w, %	t, мин
1	2	3	1	2	3
α -Пинен	41.82	5.35	Копаен	0.17	17.86
Камфен	1.20	5.61	Транс-кариофиллен	10.05	19.94
β -Пинен	11.13	6.26	Кубебен	0.57	20.20
β -Мирцен	1.00	6.71	α -Кариофиллен	1.53	20.89
Лимонен	2.04	7.69	Гермакрен D	20.82	21.83
Цис-оцимен	0.71	8.29	Аморфен	0.35	22.09
Терпинолен	0.49	9.41	α -Мууролен	0.36	22.33
p-Мента-1-ен-8-ол	1.50	12.63	β -Кадинен	.26	22.48
Эндоборнилацетат	1.29	15.48	γ -Кадинен	1.04	22.68
α -Терпенилацетат	1.44	17.59	δ -Кадинен	2.08	22.97

w – содержание, %; t – время удержания, мин.

Таблица 3 – Компоненты легкой фракции нефти

Компонент	w, %	t, мин	Компонент	w, %	t, мин
1	2	3	1	2	3
2,3-диметилгексан	0.28	1.66	циклододекан	0.29	11.34
2-метилгептан	0.91	1.72	гексилбензол	0.16	11.52
3-метилгептан	0.45	1.81	5-метилундекан	0.97	11.71
1,3-диметилциклогексан	0.86	1.85	4-метилундекан	0.93	11.84
1,1-диметилциклогексан	0.19	1.94	2-метилундекан	1.13	11.10
2-метил-1-этилциклопентан	0.15	2.03	3-метилундекан	0.77	12.20
1,2-диметилциклогексан	0.48	2.10	1,4-диметил-2-изобутилбензол	0.29	12.44
октан	0.90	2.16	1-метил-пентилциклогексан	0.08	12.54
1,4-диметилциклогексан	0.20	2.20	додека-9-ен	0.43	12.69
2,2,4-триметилгексан	0.14	2.45	4-метилундека-4-ен	0.31	12.97
2,4-диметилгептан	0.18	2.51	додекан	5.73	13.25
2,6-диметилгептан	0.12	2.54	2,4,6-триметилдекан	0.36	13.47
этилциклогексан	1.75	2.62	2,6-диметилундекан	2.70	13.71
1,1,3-триметилциклогексан	2.04	2.71	3,7-диметилундекан	0.29	13.93
метилциклооктан	0.12	2.93	4,8-диметилундекан	0.20	14.12
1,2,4-триметициклогексан	0.37	2.97	гексилциклогексан	0.40	14.22
2,3-диметилгептан	0.32	3.10	1-бутил-2-пропил-циклогексан	0.10	14.37
p-ксилен	0.99	3.15	1,1,3-триметил-2-бутилциклогексан	0.11	14.65
2-метилоктан	1.42	3.27	1,1,3-триметил-2-пропилциклооктан	0.08	14.88
3-метилоктан	1.46	3.40	6-метилдодекан	0.24	14.93
o-ксилен	0.16	3.60	5-метилдодекан	0.13	15.00
циклононан	0.64	3.66	4-метилдодекан	0.30	15.15
4-метил-1-этилциклогексан	0.22	3.71	2-метилдодекан	0.81	15.30
нонан	2.97	4.03	3-метилдодекан	0.89	15.52
2-метил-1-этилциклогексан	0.41	4.08	7-метилдодекан	1.52	15.66
3,4,4-триметилгекс-2-ен	0.13	4.13	2,5,6-диметилдекан	0.15	15.84
изопропилбензол	0.34	4.31	1-метилнафталин	0.29	15.96
изопропилциклогексан	0.14	4.36	бициклогексил	0.24	16.09
2,4,6-триметилгептан	0.29	4.45	1,2-дибутилциклопентан	0.14	16.21
пропилциклогексан	1.57	4.62	тридекан	4.31	16.53
2,7-диметилоктан	0.53	4.74	1-метил-3-гексилциклогексан	0.21	16.78
1-метил-3-этилциклогексан	1.27	4.85	2,6,10-триметилундекан	0.17	16.88
2-метил-3-этилгептан	0.54	5.03	2,10-диметилдодекан	0.53	17.07
2,4-диметил-1-этилциклогексан	0.23	5.17	гептилциклогексан	0.45	17.59
1,1,2,3-тетраметилциклогексан	1.12	5.27	2,6-диметилдодекан	0.40	17.74
2-метилнонан	0.50	5.38	2,4-диметилдодекан	0.20	18.10
1,2,3-триметилбензол	0.56	5.47	5-метилтридекан	0.21	18.20
4-метилнонан	0.79	5.60	4-метилтридекан	0.40	18.34
2-метинонан	1.09	5.67	2-метилтридекан	0.54	18.51
3-метил-1-изобутилциклопентан	0.22	5.76	3-метилтридекан	0.40	18.71
3-метилнонан	1.12	5.85	1-метилциклотридекан	0.05	18.84
1-метил-3-пропилциклогексан	0.18	6.07	2,6,10-триметилдодекан	1.46	18.96

Продолжение таблицы 3

1	2	3	1	2	3
1,2,4-триметилбензол	1.59	6.13	циклотетрадекан	0.13	19.21
1-метил-2-пропилциклогексан	0.49	6.42	2,6-диметилнафталин	0.35	19.49
бутилбензол	0.25	6.54	тетрадекан	3.45	19.68
декан	4.92	6.73	2,6,10-триметилдодекан	0.26	19.80
1,2,3,4-тетраметилбензол	0.20	6.89	2,6,11-триметилдодекан	0.35	19.94
1,2,3,5-тетраметилбензол	0.21	6.95	1-метил-3-гептилциклогексан	0.17	20.14
1,2-дипропилпентан	0.29	7.21	2,10-диметилтридекан	0.05	20.32
2,6-диметилнонан	0.22	7.31	2,6-диметилтридекан	0.12	20.50
2,3-диметилнонан	1.50	7.415	2,4-диметилтридекан	0.09	20.68
бутилциклогексан	0.32	7.48	октилциклогексан	0.13	20.82
4,5-диметилнонан	0.29	7.56	циклопентадекан	0.06	20.92
3-этилнонан	0.16	7.76	6-метилтридекан	0.22	21.16
1-метил-3-пропилбензол	0.97	7.88	5-метилтетрадекан	0.12	21.26
декагидронафталин	0.57	8.01	4-метилтетрадекан	0.20	21.42
(2-метилпропил)бензол	0.59	8.30	2-метилтетрадекан	1.42	21.59
5-метилдекан	0.83	8.48	3-метилтетрадекан	0.26	21.77
4-метилдекан	0.57	8.58	2,6,10-триметилнафталин	0.15	22.10
2-метилдекан	1.50	8.71	пентадекан	2.68	22.68
3-метилдекан	1.30	8.90	2,10-диметилтетрадекан	0.05	24.18
4-метил-1-трет-бутилциклогексан	0.23	9.17	2,6-диметилтетрадекан	0.19	24.28
1-метил-4-(2-метилпропил)бензол	0.25	9.45	5-метилпентадекан	0.13	24.50
трет-пентилбензол	0.41	9.52	4-метилпентадекан	0.11	24.58
ундекан	5.89	9.91	2-метилпентадекан	0.13	24.69
5-метил-1,3-диэтилбензол	0.19	9.97	3-метилпентадекан	0.18	25.30
5-метил-1,2-диэтилбензол	0.30	10.05	гексадекан	1.61	25.52
2-метилгидронафталин	0.27	10.35	2,6,10-триметилпентадекан	0.70	26.751
3,8-диметилдекан	0.60	10.47	2-метилгексадекан	0.17	27.04
2-метилундекан	1.66	10.77	3-метилгексадекан	0.13	27.18
1,2-дипропилбензол	0.18	10.10	гептадекан	0.75	27.79
<u>1,2,3,4-тетрагидронафталин</u>	<u>0.48</u>	<u>11.14</u>	<u>2,6,10,14-тетраметилпентадекан</u>	<u>0.74</u>	<u>27.96</u>

w – содержание, %; t – время удержания, мин.

Компоненты нефти включают углеводороды нормальные строения и циклического (причем некоторые имеют изопреноидный характер), метилзамещенные углеводороды, включая изопреноиды, фенольные соединения и их замещенные аналоги. Из диапазона от C-9 до C-19 выберем углеводороды нормального строения, а также циклические и замещенные углеводороды, но только изопреноидного характера.

Углеводороды нефти диапазона от C-9 до C-19:

- нормального строения (нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан);

- циклические углеводороды изопреноидного характера (1,1,3-триметилциклогексан, 4-метил-1-этилциклогексан, 2-метил-1-этилциклогексан, изопропилбензол, изопропилциклогексан, пропилциклогексан, 2,4-диметил-1-этилциклогексан, 1,1,2,3-тетраметилциклогексан, 4-метил-1-трет-бутилциклогексан, 1,1,3-триметил-2-бутилциклогексан);

- метилзамещенные углеводороды изопреноидного характера (2,4-диметилгептан, 2,6-диметилгептан, 2,3-диметилгептан, 2-метилоктан, 2,4,6-триметилгептан, 2,7-диметилоктан, 2,6-диметилнонан, 2,4,6-триметилдекан, 2,6-диметилундекан, 3,7-диметилундекан, 4,8-диметилундекан, 2,5,6-триметилдекан, 2,6,10-триметилундекан, 2,10-диметилдодекан, 2,6-диметилдодекан, 2,6,10-триметилдодекан (фарнезан), 2,6,11-триметилдодекан, 2,10-диметилтридекан, 2,6-диметилтридекан, 2,10-диметилтетрадекан, 2,6-диметилтетрадекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)).

Теперь выберем совпадающие углеводороды в исследуемых объектах. Общими компонентами для экстрактов грунта и растительных остатков являются углеводороды:

- нормального строения это все, кроме пентадекана, выявленного только в грунте;
- циклические (α - и β -пинены, камфен, лимонен);
- замещенные ациклические (3-метилдодекан, 2,6-диметилундекан, 2,10-диметилундекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан);
- неопредельные (нексакоз-1-ен).

Общими компонентами для экстрактов грунта и эфирного масла сосны крымской являются монотерпеновые изопреноиды:

- циклические (α - и β -пинены, камфен, лимонен);
- неопредельные ациклические (β -мирцен).

Таким образом, результаты сравнительного анализа компонентов привели к тому, что источниками углеводов подпочвенного грунта являются частично растительные остатки, а частично летучие растительные изопреноиды.

Общими компонентами полученных экстрактов и легкой фракции нефти являются углеводороды:

- нормального строения (нонан, декан, ундекан, додекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан);

- замещенные ациклические (2-метилнонан, 3-метилдодекан, 4-метилдодекан, 2,4,6-триметилгептан, 2,6-диметилундекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан).

Сравнивая углеродные каркасы обнаруженных компонентов наблюдается еще больше общего, так β -мирцен, находящийся в составе эфирного масла и экстракта почвы, имеют углеродный каркас 2,6-диметилпентана, который обнаружен в качестве компонента нефти. Мууролен и 1,1,4а-триметил-6-метил-5-[(2E)-3-метил-2,4-пентадиен]декагидронафталин обнаруженные в растительных остатках имеют циклическую углеродную основу декагидронафталина, который с химическими аналогами присутствует в исследуемой нефти. В экстракте растительных остатков находится 2,4-диметил-8-метил-2-винил-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,8,8а,9-додекагидрофенантрен, химическая основа которого додекагидрофенантрен, являющийся углеродным каркасом многих дитерпеновых растительных углеводов. Однако анализ химических структур 1,1,4а-триметил-6-метил-5-[(2E)-3-метил-2,4-пентадиен]декагидронафталина и 2,4-диметил-8-метил-2-винил-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,8,8а,9-додекагидрофенантрена приводит к тому, что первое соединение является результатом трансформации второго за счет раскрытия одного углеродного цикла. Поэтому, очевидно, растительные дитерпеновые углеводороды накапливаются в виде химических аналогов декагидронафталина (декалина). Бициклические сесквитерпены и трициклические дитерпены способны трансформироваться до декалина и его изомеров, которые, очевидно, термодинамически более устойчивы. Поэтому декалин и его изомеры широко представлены среди углеводов нефти (см. табл. 3).

Для полноты анализа проведем сравнение компонентов экстрактов и эфирного масла с литературными данными нефтяных углеводов [5]. Так эндоборнилацетат эфирного масла и борнеол из растительных остатков имеют углеродную основу норборнана, обнаруженного в нефти. 1-метил-4-изопропилциклогексан нефти является углеродным каркасом для следующих компонентов: лимонена из эфирного масла и полученных экстрактов; терпенилацетата, терпинолена и р-мента-1-ен-8-ола из эфирного масла; р-мента-1,5,8-триена и лимоненоксида из экстрактов растительных остатков.

Таким образом, наблюдается непосредственная химическая трансформация растительных углеводов сосны крымской в нефтяные с насыщением ими подпочвенного грунта на экологически чистой территории, для которой отсутствуют данные о нефтегазоносности.

Список литературы / References:

1. Акимов Ю.А. Филогенетические аспекты и экологическое значение летучих веществ эфиромасличных культур, *Автореф. дисс... д.б.н.*, М., 1990, 39 с. [Akimov Ju.A. Phylogenetic aspects and environmental importance of volatiles aromatic crops, *Autoabstract dissertations of the d.b.s.*, 1990, М., 39 p. (In Russ.)]
2. Зелинский К.Н. Органические вещества атмосферы. *Соросовский образовательный журнал*, 1998, № 4, с. 39-44. [Zelinski K.N. Organic substances atmosphere. *Soros Educational Journal*, 1998, no. 4, pp.39-44. (In Russ.)]
3. Степень Р.А., Репях С.М. Запасы терпеноидных соединений в сосновых лесах Красноярской лесостепи, *Сибирский экологический журнал*, 2005, № 1, с. 113-116. [Stepen R.A., Repjah S.M. Stocks terpenoid compounds in the pine forests of Krasnoyarsk forest steppes. *Siberian Journal of Ecology*, 2005, no. 1, pp.113-116. (In Russ.)]
4. Степень Р.А. *Летучие терпеноиды сосновых биогеоценозов (на примере лесостепной зоны и среднеенисейской тайги Средней Сибири)*. Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук, М., 1992, 20 с. [Stepen R.A. *The volatile terpenoids pine ecosystems (on the example of the forest-steppe zone and middle Yenisey taiga Central Siberia)*. Autoabstract dissertations ... d.b.s., 1992, М., 20 p. (In Russ.)]
5. Петров А.А. *Углеводороды нефти*. М.: Наука, 1984, 264 с. [Petrov A.A. *Hydrocarbons oil*. М.: Nauka, 1984, 264 p. (In Russ.)]
6. Муслимов Р.Х. Роль новых геологических идей в развитии старых нефтедобывающих районов в первой четверти XXI века, *Геология нефти и газа*, 2004, № 1, с. 2-10. [Muslimov R.Kh. The role of new environmental ideas in the development of old oil-producing areas in the first quarter of the XXI century, *Oil and Gas Geology*, 2004, no. 1, pp. 2-10. (In Russ.)]