

ВЛИЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИИ НА СОДЕРЖАНИЕ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

Исследовано влияние степени загрязнения воздуха района произрастания пихты сибирской на синтез и накопление как эфирного масла, так и его отдельных компонентов. Получены сведения, что увеличение содержания загрязняющих веществ в воздухе снижает содержание сесквитерпенов и кислородсодержащих терпеноидов в древесной зелени пихты сибирской.

Ключевые слова: *древесная зелень, пихта сибирская, антропогенная нагрузка, эфирное масло, компонентный состав.*

E.A. Efremov, R.A. Nazirov, A.A. Efremov

THE INFLUENCE OF THE TERRITORY ENVIRONMENTAL CONDITION ON THE CONTENT AND COMPONENT COMPOSITION OF THE SIBERIAN FIR-TREE (ABIES SIBIRICA) ESSENTIAL OIL

The influence of air pollution on the area where Siberian fir tree (Abiessibirica) grows on the synthesis and accumulation of both essential oil and its separate components is researched. The data that the increase in the content of pollutants in the air reduces the amount of sesquiterpenes and oxygen-containing terpenoids in the arboreal greenery of the Siberian fir-tree (Abiessibirica) is received.

Key words: *arboreal greenery, Siberian fir-tree (Abies sibirica), anthropogenic load, essential oil, component composition.*

Введение. Образование и накопление в дикорастущих растениях фармакологически активных веществ является динамическим процессом, изменяющимся в онтогенезе растения, а также зависящим от многочисленных факторов окружающей среды. В ходе онтогенеза (индивидуального развития) растение проходит фазы от проростка, вегетативного развития, цветения, плодоношения и до конца жизни. Каждая клетка, каждый орган растения сначала растут и затем, достигнув определенных размеров, некоторое время выполняют свойственные им функции, после чего отмирают. Онтогенез, естественно, сопровождается характерными изменениями обмена веществ, причем изменения в обмене белков, углеводов, липидов (а также ферментов, коферментов, витаминов) влекут за собой изменения и в динамике образования продуктов вторичного биосинтеза (алкалоидов, антоцианов, терпенов и терпеноидов, фенольных соединений) [1–3].

К признакам онтогенетического характера нужно отнести специфичность качественного состава фармакологически активных веществ в систематических подразделениях растений (виды, роды, семейства, классы). Общеизвестно, что имеются группы растений, в которых накапливаются преимущественно эфирные масла, в других – алкалоиды и т.п. Образование одного и того же химического вещества в родственных растениях возможно лишь потому, что филогенетически близкие виды имеют одни и те же ферменты, вызывающие образование близких веществ. Важной особенностью является неравномерность распределения фармакологически активных веществ по органам и тканям растения с преимущественной локализацией в определенных органах. Так, в хинном дереве алкалоиды накапливаются преимущественно в коре, в наперстянке сердечные гликозиды накапливаются преимущественно в листьях, в растениях семейства зонтичных (сельдерейных) эфирное масло накапливается в плодах [2–5]. Качественный состав фармакологически активных веществ может быть различным в разных органах у одного и того же растения. Например, в подземных органах солодки содержится глицирризиновая кислота, а в надземных частях – другие тритерпеновые соединения. Таким образом, наблюдается нечто подобное родовой корреляции биохимического (а следовательно, и физиологического) признака.

Динамика образования действующих веществ также подчиняется онтогенетическим закономерностям. На образование действующих веществ влияют возраст растений, фаза вегетации, месяц года, а для ряда растений – даже различные часы дня. Например, количество жирного масла в семенах клецевины непрерывно увеличивается от фазы молочной спелости до фазы полной хозяйственной зрелости семян, причем это увеличение составляет почти 100 %. Другой пример – количество ментола (свободного и связанного) в эфирном масле перечной мяты непрерывно увеличивается в период ее цветения. Очень часто меняется при этом и качественный состав действующих веществ. Классическим примером может служить эфирное масло кориандра, состав которого в период молочной спелости плодов совершенно иной, чем в период их полной зрелости [2–5].

Хорошо известно, что помимо природно-климатических факторов на химический состав растений оказывают влияние экологические факторы антропогенного характера.

Вещественные техногенные загрязнители по уровню структурирования вещества разделяют на химические и биологические, причем наиболее опасными из них признаны химические [6–7].

К химическим загрязнителям относятся газообразные, жидкие и твердые вещества, среди которых соединения азота, серы, галогены, оксиды углерода, озон, тяжелые металлы (свинец, ртуть, никель, кобальт, кадмий, мышьяк, соединения марганца, медь, таллий, цинк и др.) [6–7].

Реакция растительного покрова на загрязнения сложна и неоднозначна. Здесь играют роль не только вид загрязнения, его концентрация в среде и время воздействия, но и способность самих растений поглощать загрязнители, общее состояние растений, почвенно-климатические условия, фаза вегетации и другие. При этом надо иметь в виду, что растения не обладают наследственными защитными механизмами, препятствующими ассимиляции загрязнителей. Газообразные загрязнители способны проникать в основную часть листа через устьица, разрушая при этом часть хлорофилла, что сказывается на скорости фотосинтеза как первичных, так и вторичных продуктов биосинтеза [6–7].

Хвойные древесные растения также подвергаются антропогенному воздействию со стороны окружающей среды. Такая нагрузка на лесные массивы в Красноярском крае непрерывно увеличивается [8], и для нас представляло интерес оценить влияние такой нагрузки на синтез и накопление в хвойных древесных растений отдельных терпеновых соединений. В этой связи в данной работе исследовано количественное содержание как самого эфирного масла, так и его отдельных компонентов в древесной зелени пихты сибирской в двух заметно различающихся по количеству загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосфере районах ее произрастания.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования служила древесная зелень пихты сибирской, собранная в Емельяновском и Шарыповском районах в различные времена года: зимой (январь 2012 года), весной (май 2012 года), летом (июль 2012 года), осенью (октябрь 2012 года) – с 50–55 деревьев в возрасте 30–40 лет. Районы выбраны нами как территории, различающиеся количеством выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в течение 2012 года (табл. 1) [8]. Видно, что удельные выбросы ЗВ в этих районах различаются более чем в 17 раз.

Таблица 1

Количество выбросов загрязняющих веществ в районах заготовки древесной зелени в 2012 году

Район края	Площадь территории на 01.01.2013 г., тыс. км ²	Количество выбросов ЗВ от стационарных источников, тыс. т	Удельные выбросы ЗВ, т/км ²
Емельяновский	7,4	3,2	0,43
Шарыповский	3,8	28,1	7,39

Выделение эфирного масла осуществляли на укрупненной экспериментальной установке объемом 40 литров, описанной в [9]. Для этого собранное сырье в количестве не менее 1,5–2,0 кг загружали в цельнометаллическую установку с насадкой Клевенджерера и осуществляли процесс исчерпывающей гидропародистилляции в течение 16–18 часов до прекращения выделения эфирного масла. Собранное масло сушили над безводным Na₂SO₄, взвешивали, определяли содержание эфирного масла в расчете на абсолютно сухое сырье и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent Technologies 7890, как и ранее [9–10]. Идентификацию компонентов проводили по полным масс-спектрам и линейным индексам удерживания, которые определялись для каждого компонента экспериментально. Содержание компонентов определяли по площадям соответствующих пиков без корректировки коэффициентов чувствительности для компонентов, содержание которых составляло более 0,1 % от цельного масла. Содержание масла и его компонентный состав определяли в 3–5 параллелях, усредняя полученные результаты, ошибка которых не превышала 3 % от определяемой величины.

Результаты и их обсуждение. С учетом антропогенной нагрузки на Емельяновский и Шарыповский районы первый район можно принять за условно благополучный в экологическом плане, второй – за экологически «грязный» район. Тогда можно считать, что изменения в содержании отдельных компонентов эфирного масла пихты сибирской обусловлены различной экологической нагрузкой на древесные растения.

В таблице 2 приведены данные по содержанию эфирного масла в древесной зелени пихты сибирской в обоих районах в зависимости от годового сезона.

Таблица 2

Содержание эфирного масла пихты сибирской в зависимости от годового сезона в древесной зелени Емельяновского и Шарыповского районов

Исходное сырье	Содержание эфирного масла, % отв.с.н.	
	Емельяновский район	Шарыповский район
Весенняя древ. зелень	3,86±0,08	3,40±0,06
Летняя древ. зелень	5,40±0,16	4,67±0,12
Осенняя древ. зелень	3,78±0,22	3,36±0,18
Зимняя древ. зелень	3,92±0,23	3,42±0,20

Из представленных данных видно, что содержание эфирного масла в древесной зелени более «грязного» района заметно меньше, чем в древесной зелени более чистого района. Причем такая закономерность характерна для всех годовых сезонов. Таким образом, синтез и накопление эфирного масла в древесной зелени пихты сибирской могут быть связаны с экологической нагрузкой 3В атмосферного воздуха территорий произрастания древесных растений.

Меньшее содержание эфирного масла в древесной зелени Шарыповского района может свидетельствовать, что 3В, по-видимому, замедляют синтез компонентов эфирного масла. С этой точки зрения представляло интерес проследить за содержанием в эфирных маслах отдельных терпенов и по возможности определить, как антропогенная нагрузка может влиять на содержание монотерпенов, сесквитерпенов и кислородсодержащих терпеноидов.

В таблицах 3 и 4 представлены данные по содержанию компонентов эфирного масла пихты сибирской обоих районов в различные времена года.

Таблица 3

Компонентный состав эфирного масла древесной зелени пихты сибирской в различный годовой сезон Емельяновского района

RI экс.*	RI банка**	Компонент	Процент совп. масс спек.***	Содержание масла, % от цельного			
				Весеннее	Летнее	Осеннее	Зимнее
1	2	3	4	5	6	7	8
884	884	Сантен	99	4,48	3,33	3,49	3,17
920	921	Трициклен	99	2,64	2,27	2,41	2,28
931	932	Альфа-пинен	99	9,62	9,99	10,44	8,42
947	947	Камфен	99	21,07	19,47	22,71	20,57
978	975	Бета-пинен	98	1,72	1,02	0,97	1,37
992	991	Бета-мирцен	98	0,30	0,27	0,37	0,90
1004	1004	Альфа-фелландрен	99	0,11	-	0,13	0,14
1010	1010	3-карен	99	3,03	4,17	7,51	8,65
1028	1028	Бета-фелландрен	99	7,69	8,45	6,65	9,17
1087	1086	Терпинолен	98	0,87	0,90	0,85	1,26
Итого монотерпенов				51,53	49,87	55,53	55,93
1034	1033	Бензиловый спирт	98	1,08	0,18	-	-
1146	1144	Камфора	98	0,12	-	0,10	0,10
1164	1166	Борнеол	99	1,57	2,97	0,21	6,82
1288	1287	Борнилацетат	99	37,45	36,21	37,58	29,13
1386	1366	Нерилацетат	98	0,22	-	0,16	0,26
1410	1409	Додеканаль	99	0,41	-	0,42	0,40
Итого содержание кислородсодержащих соединений				40,85	39,36	38,47	36,71
1403	1408	Лонгифолен	98	0,23	0,29	0,20	0,20
1421	1422	Кариофиллен	99	1,96	3,98	2,02	2,08
1454	1456	Гумулен	98	1,09	-	1,11	1,22
1477	1479	Гамма-химахален	98	0,10	0,18	-	-
1496	1498	Альфа-алескен	99	0,10	-	0,14	-
1500	1501	Бета-химахален	99	0,10	0,15	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8
1510	1511	Бета-бизаболен	99	0,37	0,51	0,48	0,13
1524	1527	Дельта-кадинен	98	0,10	-	0,13	0,30
1533	1534	(E)-γ-бизаболен	99	0,19	0,30	0,35	0,12
1565	1565	(E)-неролидол	99	0,15	0,14	-	0,10
1690	1688	Альфа-бизаболол	98	1,29	2,29	0,54	0,22
1729	1730	Хамазулен	99	0,11	0,02	-	1,40
Итого сесквитерпеноидов				5,79	7,59	4,97	5,77
Итого идентифицировано				98,17	96,82	98,97	98,41

Здесь и далее. *линейный индекс удерживания компонента, вычисленный экспериментально; ** линейный индекс удерживания из банка данных по [10]; *** процент совпадения экспериментального масс-спектра и из банка данных NIST08 по данным программы ChemStation и AMDIS (имеются и другие терпеноиды, концентрация которых менее 0,1%).

Таблица 4

Компонентный состав эфирного масла древесной зелени пихты сибирской в различный годовой сезон Шарыповского района

RI экс.	RI банка	Компонент	Процент совп. масс спек.	Содержание масла, % от цельного			
				Весеннее	Летнее	Осеннее	Зимнее
884	884	Сантен	99	4,67	3,55	3,78	3,22
920	921	Трициклен	99	2,78	2,66	2,56	2,44
931	932	Альфа-пинен	99	10,54	11,22	11,34	9,34
947	947	Камфен	99	23,22	20,87	23,44	21,16
978	975	Бета-пинен	98	1,77	1,56	1,22	1,02
992	991	Бета-мирцен	98	0,45	0,33	0,56	1,23
1004	1004	Альфа-фелландрен	99	-	-	-	-
1010	1010	3-карен	99	5,34	6,22	8,10	8,88
1028	1028	Бета-фелландрен	99	8,66	9,66	7,32	9,64
1087	1086	Терпинолен	98	0,92	0,98	1,23	1,55
Итого монотерпенов				58,35	57,05	59,55	58,48
1034	1033	Бензиловый спирт	98	0,77	0,11	-	-
1146	1144	Камфора	98	0,10	-	0,10	0,10
1164	1166	Борнеол	99	0,44	1,66	1,88	8,44
1288	1287	Борнилацетат	99	34,22	34,17	33,57	27,45
1386	1366	Нерилацетат	98	0,17	-	-	0,20
1410	1409	Додеканаль	99	0,34	-	0,40	0,22
Итого кислородсодержащих соединений				36,04	35,94	35,95	36,41
1403	1408	Лонгифолен	98	0,10	0,10	0,10	0,10
1421	1422	Кариофиллен	99	1,24	3,14	1,86	2,00
1454	1456	Гумулен	98	0,78	-	1,00	1,02
1477	1479	Гамма-химахален	98	-	-	-	-
1496	1498	Альфа-алескен	99	-	-	-	-
1500	1501	Бета-химахален	99	-	0,10	-	-
1510	1511	Бета-бизаболен	99	0,20	0,24	0,20	0,10
1524	1527	Дельта-кадинен	98	-	-	0,10	0,30
1533	1534	(E)-γ-бизаболен	99	0,10	0,18	0,30	0,10
1565	1565	(E)-неролидол	99	-	-	-	-
1690	1688	Альфа-бизаболол	98	1,00	2,02	0,50	0,10
1729	1730	Хамазулен	99	0,10	-	-	0,98
Итого сесквитерпеноидов				3,52	5,78	4,06	4,60
Итого идентифицировано				97,91	98,77	99,56	99,49

Для более наглядного отображения полученных данных в таблицах 3 и 4 мы привели изменения в содержании отдельных типов соединений в таблице 5 для эфирного масла, полученного из древесной зелени этих двух районов.

Таблица 5

Изменение состава эфирного масла древесной зелени Шарыповского района по сравнению с древесной зеленью Емельяновского района

Исходное сырье	Содержание отдельных типов соединений		
	Монотерпены	Кислородсодержащие соединения	Сесквитерпены
Весенняя дрв. зелень	+ 11.69	- 11.77	-39.21
Летняя дрв. зелень	+12.59	-8.69	-23.85
Осенняя дрв. зелень	+6.75	-6.55	-18.31
Зимняя дрв. зелень	+4.36	-0.82	-20.28

Примечание. (+) – увеличение содержания, %; (-) – уменьшение содержания, %.

Очевидно, что увеличение антропогенной нагрузки воздуха Шарыповского района приводит не только к снижению содержания эфирного масла в древесной зелени пихты сибирской, но и к заметному изменению в компонентном составе масел. Данные, представленные в таблице 5, указывают, что антропогенное воздействие ЗВ воздуха сказывается, по-видимому, на фотосинтез вторичных продуктов – терпеновых соединений. Увеличение содержания ЗВ в воздухе приводит к снижению содержания в древесной зелени сесквитерпенов и кислородсодержащих терпеноидов. Причем заметно, что максимальное снижение наблюдается в весенний и летний периоды, что может быть связано как с тем, что в этот период скорость фотосинтеза имеет максимальные значения, так и с тем, что обычно в этот период наблюдается максимальное содержание ЗВ в воздухе территорий произрастания древесных растений.

Снижение содержания сесквитерпенов и кислородсодержащих терпеноидов в эфирном масле древесной зелени пихты сибирской условно «грязного» района влечет за собой повышение содержания монотерпенов, что и отражено в таблице 5.

Выводы. Таким образом, полученные экспериментальные результаты по количественному содержанию эфирного масла древесной зелени пихты сибирской, а также данные по содержанию отдельных компонентов эфирного масла свидетельствуют о влиянии степени загрязнения воздуха района произрастания древесных растений на синтез и накопление отдельных типов терпеновых соединений.

Литература

1. Горяев М.И. Эфирные масла флоры СССР. – Алма-Ата: Изд-во Акад. наук Казах. ССР, 1952. – 371 с.
2. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. – М.: Медицина, 2002. – 654 с.
3. Томчук Р.И., Томчук Г.Н. Древесная зелень и ее использование. – М.: Лесн. пром-сть, 1966. – 261 с.
4. Войткевич С.А., Хейфиц Л.А. От древних благовоний к современным парфюмерии и косметике. – М.: Пищ. пром-сть, 1997. – 215 с.
5. Лоулес Д. Энциклопедия ароматических масел. – М.: Крон-пресс, 2000. – 287 с.
6. Загрязнение воздуха и жизнь растений / под ред. М. Трешоу. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 535 с.
7. Гудериан Р. Загрязнение воздушной среды. – М.: Мир, 1979. – 200 с.
8. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае за 2012 год». – Красноярск, 2013. – 314 с.
9. Ефремов А.А., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирных масел хвойных растений Сибири. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2013. – 130 с.
10. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. – Новосибирск: Наука, 2008. – 969 с.