

УДК 630.187.1:630.425

Д. С. Владыкина, магистрант (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ);
А. В. Саморядов, аспирант (БГЭУ)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЕЛИ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ Г. МИНСКА

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел. Из отобранных образцов получены эфирные масла методом гидродистилляции. Выполнен качественный и количественный анализ эфирных масел елей, произрастающих на территории с различным уровнем загрязнения. В составе эфирного масла идентифицировано 43 компонента. Полученные данные свидетельствуют, что состав эфирных масел существенно зависит от степени загрязнения хвои и может быть использован как индикатор экологического состояния.

Conditions of the chromatography analysis of essential oils are selected up. Essential oil from the investigated samples is received by the method of hydrodistillation. The qualitative and quantitative analysis of essential oils of the spruces growing on sites with a various level of pollution is carried out. In the structure of essential oils 43 components are identified. Also the structure of oil mainly depends on the degree of pollution of needles and can be used as the indicator of the ecological condition of a region.

Введение. Обратной стороной промышленных достижений и благополучия является усиление загрязнения среды и пропорциональный ему рост числа заболеваний населения. В связи с этим целесообразно определение экологического состояния территории городов и промышленных зон. В настоящее время большое внимание уделяется методам биологической оценки, которые дают возможность прямого определения качества среды, ее опасности для человека. Наиболее приемлемым и значимым для этой цели считается использование физиолого-биохимических методов анализа древесных растений, изменчивости содержания биологически активных веществ в их ассимиляционном аппарате [1].

В г. Минске сосредоточено значительное количество промышленных объектов разнообразных не только по производимой продукции, но и по выбрасываемым в окружающую среду промышленным поллютантам, оказывающим неблагоприятное воздействие на экологическую систему в целом.

Леса города, занимая значительные площади 1083 га, выполняют важные рекреационные и средообразующие функции. В почвенно-гидрологических условиях Беларуси ель обыкновенная – одна из основных лесообразующих пород [2].

Важной задачей экологического мониторинга лесов является контроль за состоянием лесов для информационного обеспечения, принятия управленческих решений в области рационального природопользования, поддержания их устойчивости и функциональной эффективности экосистем в сочетании с системой оповещения хозяйственных и директивных органов и прогнозированием состояния лесов.

В связи с этим целью данной работы было изучение влияния техногенных факторов на качественный и количественный состав эфир-

ных масел елей, произрастающих вдоль кольцевой дороги г. Минска.

Основная часть. Объектами исследования служили 2040-летние деревья ели обыкновенной, произрастающие на территории г. Минска, находящиеся под различным антропогенным воздействием. Образцы хвои отбирали в осенне-зимние месяцы, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [3].

На рисунке схематично приведена кольцевая дорога г. Минска с отметками мест отбора образцов. Как видно, образцы были отобраны с девяти участков с таким расчетом, чтобы полностью охватить периметр города. Во всех точках отбор образцов проводили с трех деревьев с целью контроля однородности образцов. В качестве эталона сравнения использовали древесную зелень, отобранную в Дзержинском районе внутри лесного массива в 5060 км от города в стороне от господствующих ветров (образец 10).

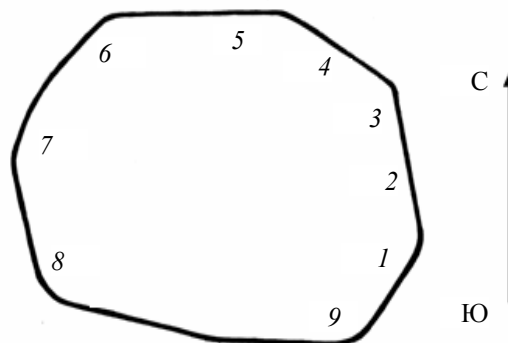


Схема отбора образцов хвои ели вдоль кольцевой дороги г. Минска

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм и из нее методом гидродистилляции отгоняли эфирное

масло, а количественный выход определяли вольомертрически.

Качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [4].

К числу наиболее опасных загрязнителей лесов относятся тяжелые и другие токсичные металлы. В избыточных количествах эти металлы способны нарушать жизнедеятельность растений. В соответствии с данными работы [5] высокой степенью загрязнения металлами от-

личаются южная и юго-восточная окраина города, где сосредоточено значительное количество крупных промышленных объектов (МАЗ, тракторный завод, ТЭЦ и т. д.). Кроме того, анализ розы ветров показал, что в данном регионе преобладают западные и северо-западные ветра, что также способствует увеличению антропогенной нагрузки на деревья, произрастающие на 1, 2 и 8 участках.

Общее количество выделенного масла существенно зависело от места отбора образцов хвои. Причем, как правило, содержание эфирного масла в «чистых» образцах 5 и 6 превышает на 50% содержание эфирного масла в более загрязненных образцах 7 и 8, что хорошо согласуется с данными работы [6].

Не менее чувствительным индикатором аэротехногенного загрязнения воздушной среды служит варьирование компонентного состава эфирного масла ассимиляционного аппарата хвойных древесных пород. По-видимому, оно обусловлено некоторым изменением метаболизма, возникающим в растении под влиянием аэротехногенных выбросов (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эфирных масел ели

Соединение	Номер образца									
	Содержание, %									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Сантен	0,45	1,24	0,84	0,98	1,29	1,15	0,71	0,46	0,95	1,92
Трициклен	0,97	1,36	1,46	1,42	1,49	1,37	0,39	0,32	1,72	2,26
α-Пинен	5,92	7,85	7,77	8,04	8,63	7,02	2,02	1,96	7,37	13,34
Камфен	15,41	18,30	19,51	21,29	18,41	16,91	4,37	3,27	21,09	27,04
Сабинен	0,31	0,11	0,38	0,43	0,73	0,35	0,17	0,08	0,49	0,25
β-Пинен	0,60	1,29	0,75	0,95	0,96	0,81	0,49	0,40	0,91	2,74
Мирицен	3,73	2,24	3,41	2,88	4,96	3,72	0,98	0,76	2,98	5,17
α-Фелландрен	0,10	0,16	0,12	0,12	0,11	0,09	0,03	0,03	0,10	0,61
3-Карен	0,25	0,09	0,14	1,76	0,06	0,34	0,05	0,29	0,32	0,53
α-Терпинен	0,36	0,11	0,24	0,33	0,31	0,26	0,05	0,15	0,26	0,33
p-Цимен	0,18	0,14	0,11	0,20	0,11	0,18	0,08	0,07	0,15	0,35
Лимонен (с β-фелландреном)	28,88	19,06	17,58	15,51	22,84	16,44	4,56	4,72	15,17	8,82
1,8-Цинеол	0,05	0,03	0,08	0,05	0,09	0,05	0,01	0,01	0,04	0,04
транс-Оцимен	0,16	0,13	1,01	0,30	0,56	0,22	0,01	0,04	0,07	0,08
γ-Терпинен	0,58	0,14	0,40	0,52	0,52	0,43	0,09	0,23	0,42	0,41
Терпинолен	0,63	0,48	0,65	0,80	0,55	0,51	0,15	0,27	0,53	1,03
Линалоол	0,19	0,33	0,26	0,30	0,44	0,41	0,30	0,48	0,30	0,16
Фенхол	0,15	0,28	0,38	0,18	0,18	0,24	0,11	0,10	0,17	0,09
Терпинен-1-ол	0,04	–	0,01	–	–	0,01	0,02	0,14	–	0,01
Камфора	2,49	1,39	2,67	3,13	5,02	1,57	1,30	1,63	2,99	4,26
β-Терпинеол	0,07	0,09	0,13	0,04	0,06	0,03	0,07	0,05	0,07	0,02
Борнеол	2,46	4,68	6,94	5,52	6,01	6,58	3,55	3,81	3,77	3,66
Терпинен-4-ол	0,92	0,24	0,86	1,01	1,17	1,18	0,94	3,07	0,93	0,71
1,8-Цименол	–	0,004	0,005	–	–	–	–	–	–	0,001
α-Терпинеол	1,70	0,92	2,64	2,68	4,09	3,45	2,70	6,67	2,96	1,65
γ-Терпинеол	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,16	0,01	0,04

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Метилтимол	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	–	0,04	0,03	–
Борнилацетат	27,22	30,72	22,42	25,13	14,68	24,14	47,81	38,07	27,03	19,76
Лонгипинен	0,004	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–	–
α -Терпинилацетат	1,26	0,43	0,18	0,95	0,53	1,75	3,48	6,73	0,48	0,46
α -Кубебен	0,04	0,08	0,11	0,03	0,07	0,08	0,04	0,08	0,06	0,02
β -Элемен	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01
α -Илаген	0,04	0,06	0,02	0,02	–	0,12	0,51	0,30	0,08	0,04
Лонгифолен	0,06	0,06	0,02	0,11	0,04	0,08	0,33	0,17	0,07	0,10
β -Кариофиллен	0,03	0,09	0,12	0,09	0,13	0,24	0,60	1,01	0,30	0,08
α -Гумулен	0,05	0,09	0,13	0,12	0,16	0,28	1,63	0,90	0,29	0,08
γ -Мууролен	0,01	0,12	0,20	0,07	0,08	0,16	0,28	0,36	0,13	0,13
β -Селинен	0,002	0,003	0,002	–	0,002	0,01	0,05	0,03	0,01	–
α -Селинен	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04	0,58	0,39	0,09	–
α -Мууролен	0,08	0,12	0,08	0,05	0,07	0,27	0,72	1,24	0,20	0,09
γ -Кадинен	0,004	0,16	0,11	0,09	0,10	0,42	1,85	1,62	0,29	0,13
δ -Кадинен	0,54	0,83	0,58	0,26	0,51	1,96	8,70	8,56	1,39	0,39
<i>Всего</i>	95,97	93,53	92,47	95,46	95,04	92,96	89,83	88,68	94,24	96,80

В составе эфирного масла было идентифицировано 43 компонента, общий вклад которых – более 90%. Как видно из табл. 1, основными компонентами эфирного масла сосны являются: α -пинен, камфен, мирцен, β -пинен, борнилацетат, лимонен, камфора, борнеол. Состав этих компонентов доминирует во всех образцах. Содержание практически всех остальных компонентов зависит от уровня загрязнения участка и изменяется сложным образом.

Как правило, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями. Вклад монотерпенои-

дов, интенсивность образования которых коррелирует с освещенностью, возрастает с увеличением прозрачности атмосферы, т. е. со снижением загрязнения. В эфирном масле хвои наиболее загрязненных образцов вклад этих компонентов снижается на 15–20% в сравнении с чистыми образцами. Такую закономерность можно объяснить, во-первых, возрастанием доли окислительных процессов, протекающих с участием монотерпеноидов под воздействием различного рода поллютантов, а во-вторых, под воздействием токсичных элементов могут изменяться механизмы биосинтеза компонентов эфирных масел.

Помимо этого, отмечается перераспределение в составе монотерпеновых углеводов (табл. 2).

Таблица 2

Фракционный состав эфирных масел елей

Наименование компонента	Номер образца									
	Содержание, % от фракции									
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Сантен	0,77	2,34	1,54	1,74	2,08	2,30	5,01	3,45	1,80	2,95
Трициклен	1,64	2,56	2,66	2,54	2,40	2,73	2,76	2,42	3,25	3,46
α -Пинен	10,03	14,83	14,16	14,37	13,91	14,01	14,14	14,66	13,95	20,46
Камфен	26,14	34,56	35,55	38,05	29,70	33,76	30,63	24,44	39,93	41,45
Сабинен	0,53	0,21	0,69	0,77	1,17	0,70	1,17	0,57	0,94	0,39
β -Пинен	1,02	2,44	1,38	1,70	1,55	1,62	3,46	2,98	1,73	4,20
Мирцен	6,32	4,23	6,22	5,14	8,00	7,43	6,87	5,66	5,64	7,92
α -Фелландрен	0,18	0,31	0,21	0,21	0,18	0,18	0,22	0,24	0,19	0,94
3-Карен	0,42	0,18	0,26	3,14	0,09	0,68	0,35	2,17	0,60	0,80
α -Терпинен	0,61	0,20	0,44	0,58	0,51	0,51	0,38	1,09	0,48	0,51
<i>p</i> -Цимен	0,30	0,27	0,20	0,37	0,18	0,36	0,56	0,54	0,28	0,54
Лимонен (с β -фелландреном)	48,99	35,99	32,03	27,72	36,83	32,81	32,02	35,31	28,72	13,52
1,8-Цинеол	0,08	0,05	0,14	0,09	0,14	0,10	0,08	0,08	0,08	0,06
<i>транс</i> -Оцимен	0,27	0,24	1,84	0,54	0,90	0,45	0,10	0,29	0,14	0,13

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
γ-Терпинен	0,99	0,26	0,72	0,93	0,84	0,86	0,66	1,69	0,80	0,62
Терпинолен	1,07	0,92	1,19	1,43	0,88	1,01	1,09	2,01	1,01	1,58
Неидентифицированные	0,65	0,42	0,77	0,65	0,62	0,47	0,48	2,39	0,45	0,46
<i>Всего монотерпеноидов</i>	<i>58,95</i>	<i>52,96</i>	<i>54,88</i>	<i>55,97</i>	<i>62,01</i>	<i>50,10</i>	<i>14,25</i>	<i>13,36</i>	<i>52,80</i>	<i>65,22</i>
Линалоол	0,47	0,73	0,61	0,70	1,20	0,91	0,47	0,73	0,69	0,48
Фенхол	0,38	0,61	0,87	0,42	0,50	0,53	0,18	0,15	0,40	0,26
Терпинен-1-ол	0,09	–	0,03	–	–	0,02	0,03	0,22	–	0,02
Камфора	6,28	3,08	6,13	7,31	13,68	3,46	2,01	2,47	6,85	12,69
β-Терпинеол	0,16	0,19	0,31	0,10	0,16	0,07	0,11	0,08	0,16	0,05
Борнеол	6,20	10,38	15,96	12,86	16,39	14,50	5,49	5,79	8,65	10,89
Терпинен-4-ол	2,31	0,54	1,97	2,35	3,19	2,60	1,46	4,66	2,13	2,11
1,8-Цименол	–	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–	0,003
α-Терпинеол	4,28	2,04	6,08	0,04	11,13	7,59	4,18	0,25	6,79	4,90
γ-Терпинеол	0,06	0,04	0,07	0,06	0,03	0,05	0,04	0,07	0,03	0,11
Метилтимол	0,03	0,04	0,09	0,06	0,09	0,06	–	0,07	0,06	–
Борнилацетат	68,59	68,21	51,56	58,59	40,01	53,16	73,94	57,83	61,95	58,83
Лонгипинен	0,01	0,01	0,02	–	–	–	–	–	–	–
α-Терпинилацетат	3,17	0,96	0,42	2,22	1,44	3,86	5,39	10,22	1,10	1,37
Неидентифицированные	7,95	13,15	15,88	9,09	12,18	13,20	6,70	7,38	11,19	8,29
<i>Всего кислородсодержащих соединений</i>	<i>39,68</i>	<i>45,04</i>	<i>43,48</i>	<i>42,89</i>	<i>36,70</i>	<i>45,41</i>	<i>64,66</i>	<i>65,83</i>	<i>43,63</i>	<i>33,59</i>
α-Кубебен	2,90	4,05	6,99	2,87	5,29	1,73	0,21	0,38	1,69	1,95
β-Элемен	0,43	0,31	0,44	0,43	0,50	0,34	0,23	0,10	0,43	0,55
α-Илаген	2,73	2,88	1,40	1,67	–	2,63	2,39	1,42	2,14	3,65
Лонгифолен	4,05	2,79	1,51	9,62	2,80	1,77	1,54	0,80	1,86	8,45
β-Кариофиллен	2,28	4,57	7,60	8,22	9,83	5,35	2,85	4,85	8,55	6,73
α-Гумулен	3,54	4,66	7,77	10,40	12,09	6,13	7,72	4,31	8,26	6,41
γ-Мууролен	0,74	6,10	12,38	6,44	5,97	3,66	1,32	1,73	3,65	11,19
β-Селинен	0,14	0,16	0,14	–	0,13	0,21	0,22	0,13	0,18	–
α-Селинен	1,44	2,71	1,83	2,07	1,87	0,94	2,74	1,90	2,65	–
α-Мууролен	5,97	5,93	4,85	4,25	5,78	6,12	3,42	5,96	5,50	7,59
γ-Кадинен	0,32	8,10	6,69	7,78	7,60	9,44	8,76	7,78	8,19	10,54
δ-Кадинен	39,44	41,51	35,71	22,32	39,88	43,61	41,25	41,12	38,96	32,69
Неидентифицированные	36,00	16,22	12,69	23,94	8,26	18,06	27,35	29,51	17,96	10,25
<i>Всего сесквитерпеноидов</i>	<i>1,36</i>	<i>2,00</i>	<i>1,64</i>	<i>1,14</i>	<i>1,29</i>	<i>4,49</i>	<i>21,09</i>	<i>20,81</i>	<i>3,57</i>	<i>1,19</i>

Примечание. Знак «–» обозначает содержание менее 0,01%.

Так, к примеру, с нарастанием загрязнения доля α-пинена и камфена в эфирных маслах хвои среди монотерпеноидов снижается.

Массовая доля кислородсодержащих соединений, напротив, возрастает с повышением аэротехногенной нагрузки. По-видимому, это связано с интенсификацией окислительных и других превращений, катализируемых поллютантами. В хвое ели наиболее загрязненных участков отмечается увеличение содержания борнилацетата и α-терпинилацетата.

В загрязненных образцах также отмечается увеличение вклада сесквитерпеновой фракции.

Заключение. Таким образом, в рамках данной работы подобраны условия хроматографического анализа, обеспечивающие наиболее полное разделение компонентов. Это позволило

идентифицировать в эфирных маслах ели 43 индивидуальных соединения.

Полученные данные по составу эфирных масел свидетельствуют, что количественное содержание компонентов эфирных масел хвои ели существенным образом изменяется под воздействием загрязнения и может служить индикатором диагностики состояния древостоев. В частности, наблюдается увеличение содержания кислородсодержащей фракции свыше 40%, что предположительно объясняется усилением окислительных процессов в хвое ели, в то время как суммарное содержание сесквитерпенов изменяется не значительно.

Особое внимание, на наш взгляд, следует уделить существенному снижению содержания α-пинена, камфена и возрастанию количества лимонена

как основных компонентов еловых масел, участвующих в биосинтезе. Данные по их содержанию и составу дают объективную информацию о состоянии насаждений и о загазованности атмосферы.

Литература

1. Есякова, О. А. Индикация загрязнения атмосферы Красноярска по морфометрическим и химическим показателям хвои ели сибирской / О. А. Есякова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 143–148.

2. Сарнацкий, В. В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси / В. В. Сарнацкий. – Минск: Тэхналогія, 2009. – 334 с.

3. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.

4. Хейфтман, Э. Хроматография. Практическое приложение метода: в 2 ч. / Э. Хейфтман, Т. Кастер, А. Нидервизер. – М.: Мир, 1986. – 336 с. – Ч. 1.

5. Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске // под ред. А. Н. Боровикова [и др.]. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2000. – Гл. 5. – С. 93–137.

6. Сотникова, О. В. Эфирное масло сосны как индикатор загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 79–84.

Поступила 26.03.2010