

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЕРПЕНОИДОВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ

The qualitative and quantitative analysis of radio oil of needles, turpentin oils and pitch acids galipot a pine ordinary, growing in regions with various ecological conditions is investigated. It is established, that terpenes radio oil are rather sensitive to conditions of an environment. The mechanism of influence of various elements on biosynthesis terpenes is combined enough, the semblance of influence of toxic elements and radioactive is element on the given process however is marked. The componental structure terpenes galipot as against radio oil of needles does not depend conditions of an environment.

Введение. Все хвойные породы деревьев продуцируют терпеноиды – источник биологически активных веществ. Различают терпеноиды хвои и терпеноиды древесины. Из литературы известно, что они различаются по химическому составу [1].

В Беларуси основной лесообразующей породой является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris L.*), на ее долю приходится 52,9% занимаемой лесами площади [2]. В результате ее подсосочки в республике ежегодно добывается 6–7 тыс. т живицы, которая перерабатывается на канифоль, скипидар и вторичные продукты на их основе. Поскольку живица и эфирные масла являются сложными многокомпонентными системами, то их свойства зависят от состава.

В литературе имеются данные, что под действием техногенных факторов на сосну обыкновенную происходят изменения как морфологических характеристик дерева, так и химического состава его компонентов, в частности и эфирного масла хвои [3–5].

В условиях Беларуси на сосну обыкновенную оказывают негативное влияние промышленные поллютанты и радиоактивные элементы.

Целью данной работы является изучение изменения химического состава терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Беларуси, под воздействием техногенных факторов.

Основная часть. Образцы хвои отбирали в сентябре – октябре, когда выход масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [6]. Живицу добывали в июне – августе методом открытых ранений без применения химвоздействия. Сбор живицы проводили через сутки после нанесения ранения. Средний образец хвои и живицы получали с 10 деревьев. Возраст насаждений 60–80 лет.

Радиационное загрязнение территории контролировали путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов. Территория считалась однородно загрязненной по содержанию гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений в 10 точках отбора образцов хвои и живицы различались не более чем на 50% [7].

Для оценки характера, состава и степени загрязнения поллютантами самих растений определяли содержание токсичных Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Cr, S и радиоактивных элементов ^{137}Cs и ^{90}Sr в хвое, так как ассимилирующие органы древесных растений определяют функционирование растительного организма и весьма чувствительны к изменениям условий произрастания.

Содержание токсичных элементов Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Cr в хвое определяли методом атомно-эмиссионного анализа по стандартной методике [8, 9]. Содержание S в вегетативных органах определяли методом нефелометрии по стандартной методике [10].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности ^{137}Cs и ^{90}Sr . Содержание ^{137}Cs в образцах хвои контролировалось по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов ^{90}Sr определяли на радиометре РУБ-91 [11].

Выделение эфирных масел из хвои проводили методом гидродистилляции. Отгонку терпентинного масла из живицы осуществляли по стандартной методике [12].

Анализ эфирного масла хвои и терпентинного масла живицы сосны обыкновенной осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [13, 14]. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Анализ смоляных кислот живицы проводили методом спектроскопии ^1H ЯМР [15]. Для идентификации сигналов в спектрах бальзамов были записаны спектры растворов в CDCl_3 индивидуальных кислот: левопимаровой, палюстровой, абиетиновой, пимаровой, неоабиетиновой, дегидроабиетиновой и изопимаровой. С использованием стандартных методик определен количественный состав смоляных кислот живиц.

В табл. 1 приведены данные о радиоактивном загрязнении хвои сосны обыкновенной и территории отбора образцов, в табл. 2 – содержание токсичных элементов в ассимиляционных органах сосны обыкновенной.

Большая вариабельность содержания токсичных и радиоактивных элементов в ассимиляционном аппарате свидетельствует о различии типа и уровня загрязнения территорий отбора проб.

Как видно из табл. 1, образцы хвои 1–5 значительно больше загрязнены радионуклидами ^{90}Sr и ^{137}Cs , чем остальные образцы. Следует отметить, что в настоящее время круговорот Cs^{137} в лесных фитоценозах поддерживается преимущественно за счет опада и подстилки, при этом количество радионуклидов на поверхности хвои несущественно и, как правило, не учитывается [16]. Следовательно, наблюдаемые значения активностей и величины мощности дозы обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Необходимо отметить, что в осенне-зимний период основные биохимические процессы в клетках хвои замирают, однако радиоактивный распад не останавливается, что приводит к накоплению продуктов радиоактивного распада

и в конечном счете ведет к возрастанию стрессовой нагрузки на биомассу дерева. Более высокое содержание ^{137}Cs во всех образцах по сравнению со ^{90}Sr обусловлено различной скоростью миграции данных радионуклидов в почве.

Содержание токсичных элементов в образцах 4–10 не превышает значений, полученных для образцов 11–12, отобранных в экологически чистых зонах.

Как видно из табл. 2, количество токсичных элементов максимально в образцах 6–10, что хорошо согласуется с данными по оценке экологической обстановки в г. Минске [17]. Таким образом, образцы 1–5 отобраны на территории, где деревья испытывают негативное воздействие радиоактивного загрязнения, а образцы 6–10 – промышленного загрязнения. Изменение содержания элементов минерального питания ассимиляционного аппарата сосны обыкновенной приводит к нарушениям биохимических процессов, протекающим в растении. Это в свою очередь отражается на химическом составе такого вторичного метаболита, как эфирное масло хвои.

В табл. 3 приведен качественный и количественный состав эфирного масла, выделенного из собранных образцов хвои сосны обыкновенной.

Таблица 1

Уровень загрязнения радионуклидами хвои сосны обыкновенной и территории отбора образцов

№ образца	Район произрастания	Удельная активность А (^{90}Sr), Бк/кг	Удельная активность А (^{137}Cs), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗв/ч
1	Гомель	157	285	0,19
2	Калинковичи	390	600	0,3
3	Комарин	325	530	0,27
4	Пинск	21	28	0,12
5	Хойники	160	305	0,22
6	Минск, ТЭЦ-3	22	14	0,11
7	Минск, Чижовка	14	12	0,13
8	Минск, промзона МТЗ	19	10	0,12
9	Минск, парк 50-летия Октября	18	11	0,11
10	Минск, промзона МАЗа	17	12	0,11
11	Браслав	24	12	0,10
12	Островец	18	10	0,09

Таблица 2

Содержание токсичных элементов в хвое сосны обыкновенной, мг/100 г а. с. массы

№	S	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
1	95,8	0,0470	0,0089	0,215	0,095	0,0112	3,319	20,597	0,0110
2	96,9	0,0044	0,0104	0,238	0,075	0,0154	3,121	21,537	0,0002
3	94,1	0,0016	0,0065	0,227	0,175	0,0098	3,012	20,009	0,0091
4	97,3	0,0037	0,0079	0,273	0,113	0,0220	3,268	31,918	0,012
5	94,7	0,0043	0,0127	0,218	0,235	0,0160	2,666	37,989	–
6	169,0	0,0040	0,0201	0,620	0,172	0,1422	2,418	6,810	0,143
7	98,7	0,0031	0,0137	0,325	0,259	0,2312	2,012	8,790	0,1024
8	107,5	0,0023	0,0155	0,710	0,178	0,1866	2,614	6,526	0,2352
9	97,3	0,0021	0,0145	0,682	0,165	0,1826	2,214	5,926	0,2092
10	101,6	0,0068	0,0331	0,373	0,335	0,0701	3,086	39,044	0,032
11	94,2	–	0,0043	0,271	0,288	0,0046	3,062	6,321	–
12	94,2	–	0,0043	0,271	0,288	0,0046	3,062	6,321	–

Состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной

Таблица 3

Компонент	№ образца											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	n(D) ²⁰											
	1,4864	1,4896	1,4882	1,4840	1,4871	1,4948	1,4930	1,4951	1,4906	1,4840	1,4838	1,4840
Содержание компонентов, % от фракции												
Трициклен	2,1	2,1	0,6	0,8	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	0,8	0,8	1,0
α-Пинен	52,1	57	53,9	42,8	54,2	65,1	57,9	68,6	67,6	36,9	32,3	28,8
Камфен	4,9	5,5	3,9	2,6	3,3	4,6	3,6	4,9	5,9	2,6	3,1	3,4
Фенхен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
Сабинен	0,5	0,2	0,3	0,7	0,6	0,2	0,7	0,2	0,4	0,7	1,2	1,3
β-Пинен	3,5	3,1	6,1	5,5	3	4,1	1,9	3,0	3,60	10,5	6,0	8,1
Мирцен	3,7	7,2	3,5	3,2	3,3	5,6	3,1	2,3	2,8	3,2	2,8	2,7
α-Фелландрен	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1
3-Карен	21,8	13,8	26,2	33,1	26,1	6,4	21,9	2,7	3,7	33,1	41,0	45,0
α-Терпинен	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2
p-Цимол	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	0,1
Лимонен	8,1	9,6	3,1	5,3	3,1	5,6	2	12,0	9,2	5,3	4,2	3,0
γ-Терпинен	0,9	0,7	0,6	1,1	0,6	4,3	3,5	3,3	2,1	1,1	1,3	1,2
Терпинолен	1,7	0,4	1,2	3,9	3,7	1,0	2,8	0,8	2,8	3,9	4,3	4,2
Всего монотерпеноидов	47,3	46,0	48,1	57,4	48,1	44,8	44,1	45,6	43,7	57,4	62,2	59,9
Всего кислородсодержащих соединений	2,2	2,5	2,4	2,1	2,4	2,6	3,0	2,6	2,6	2,1	1,9	2,0
Всего сесквитерпеноидов	50,5	51,5	49,5	40,5	49,5	52,6	52,9	51,8	53,7	40,5	35,9	38,1

Таблица 4

Состав, %, терпентинного масла живицы сосны обыкновенной

Компонент	№ образца											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Трициклен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
α-Пинен	69,8	69,9	70,3	71,2	67,8	69,8	67,9	72,1	67,2	69,9	67,1	67,9
Камфен	1	0,9	0,8	1,2	0,7	0,9	0,7	0,9	0,9	0,9	1	0,7
Сабинен	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,7	0,4	0,4	0,4	0,1	0,2
β-Пинен	2,2	1,8	2,4	1,4	2	1,4	0,9	1,4	1,4	1,4	1,6	2,1
Мирцен	1,3	1,1	1,3	0,7	0,9	1	1,3	1	1	1	0,9	0,8
3-Карен	17,2	18,3	17,2	18,1	20,1	18,9	20,1	15,6	20,3	18,9	21,5	20,5
α-Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Лимонен	7	6,4	6,4	6,1	7,1	6,4	5,6	6,3	7,6	6,4	7	7
γ-Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Терпинолен	0,9	0,8	0,9	0,7	0,8	0,7	2,2	1,8	0,7	0,6	0,4	0,4

Таблица 5

Состав, %, смоляных кислот живицы сосны обыкновенной

Кислота	№ образца												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Левопимаровая	30	30	36	34	35	30	30	31	33	31	34	32	30
Палюстровая	17	17	14	15	12	15	14	16	15	16	17	17	17
Абиетиновая	13	12	12	13	13	13	13	12	13	12	11	13	13
Пимаровая	8	12	10	9	12	13	12	9	13	13	11	9	8
Неоабиетиновая	12	10	12	12	13	10	14	11	12	12	14	12	12
Дегидроабиетиновая	6	6	4	4	3	6	4	5	4	6	3	5	6
Изопимаровая	8	6	6	6	6	6	6	7	8	7	3	5	8

Из табл. 3 видно, что качественный состав эфирных масел из всех образцов хвои одинаковый, наблюдаются различия в количественном составе компонентов.

В составе эфирного масла выделяли три фракции: монотерпеноиды, кислородсодержащие соединения, сесквитерпеноиды.

Как видно из табл. 3, содержание монотерпеновой фракции доминирует в «чистых» образцах, в то время как в эфирных маслах из «грязных» образцов доминирующей фракцией становятся сесквитерпеноиды. Отмечается также незначительное увеличение кислородсодержащей фракции, что, на наш взгляд, связано с окислительными процессами.

Наблюдается перераспределение компонентов и внутри самих фракций. В монотерпеновой фракции идентифицированы 14 компонентов. Следует отметить, что на содержание основных компонентов монотерпеновой фракции α -пинена, камфена, лимонена, 3-карена и β -пинена влияют и радиоактивные, и токсичные элементы. Так, при наличии в хвое повышенного содержания токсичных и радиоактивных элементов по сравнению с фоновыми значениями отмечается увеличение содержания α -пинена, камфена, лимонена и снижение 3-карена и β -пинена. Данная тенденция указывает, что воздействие как токсичных, так и радиоактивных элементов на биосинтез компонентов эфирного масла имеет схожий характер. Следует также отметить, что содержание α -пинена и 3-карена изменяется антибатно.

Уменьшение количества 3-карена мы связываем с его повышенной реакционной способностью в окислительных процессах, происходящих в хвое под воздействием различных поллютантов. Увеличению α -пинена, по-видимому, связано с тем, что он выполняет защитные функции в стрессовых ситуациях.

При анализе терпентинного масла живицы (табл. 4) идентифицировано 11 компонентов. Все они относятся к монотерпенам. Каких-либо закономерностей в изменении их состава не выявлено. Не выявлена взаимосвязь изменения состава монотерпенов живицы и эфирного масла хвои. Это говорит о том, что состав монотерпенов живицы не имеет заметных колебаний при изменении условий внешней среды в отличие от монотерпенов эфирного масла хвои.

В табл. 5 представлен качественный и количественный состав смоляных кислот живицы. Во всех образцах найдены левопимаровая, палюстровая, абиетиновая, пимаровая, неоабиетиновая, дегидроабиетиновая, изопимаровая кислоты. Как и в случае с терпентинным маслом каких-либо закономерностей не выявлено.

Заключение. Таким образом, установлено, что терпеноиды эфирного масла весьма чувствительны к условиям внешней среды. Механизм влияния различных элементов на биосинтез терпеноидов достаточно сложен, однако отмечается некоторое подобие влияния токсичных элементов и радионуклидов на данный процесс.

Компонентный состав терпеноидов живицы (терпентинное масло и смоляные кислоты) в отличие от эфирного масла хвои не зависит от условий внешней среды.

Литература

1. Технология лесохимических производств / В. А. Выродов [и др.]. – М.: Лесная пром-сть. – 1987. – 352 с.
2. Стратегический план развития лесного хозяйства Беларуси / М-во лесного хозяйства Респ. Беларусь, ин-т леса НАН Беларуси. – Минск: БГТУ, 1997. – 177 с.
3. Физиолого-биохимическая индикация состояния сосны обыкновенной в связи с воздействием промышленных поллютантов / И. Л. Фуксман [и др.] // Экология. – 1997. – № 3. – С. 213–217.
4. Сотникова, О. В. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 79–84.
5. Шпак, С. И. Эфирные масла сосны и ели как индикаторы состояния пригородных хвойных лесов Минска / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 116–119.
6. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.
7. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования: СТБ 1053-98. – Минск: Госстандарт, 1998. – 6 с.
8. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. аналит. химии. – Т. 2. – 1990. – 166 с.
9. Обухов, А. И. Атомно-абсорбционный анализ в почвеннобиологических исследованиях / А. И. Обухов, И. О. Плеханов. – М.: МГУ, 1991. – 182 с.
10. Ринькис, Г. Я. Методы анализа почв и растений / Г. Я. Ринькис, Х. К. Рамане, Т. А. Куницкая. – Рига: Зинатне, 1987. – 196 с.
11. Лобач, Д. И. Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии / Д. И. Лобач, А. И. Тимошенко, В. П. Штомпель. – Минск: Гидрометиониздат, 1999. – С. 35–79.
12. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производ-

ства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.

13. Хроматография. Практическое приложение метода: пер. с англ. / под. ред. Э. Хефман. – М.: Мир, 1986. – 336 с.

14. Рудаков, Г. А. Химия и технология камфары / Г. А. Рудаков. – М.: Лесная пром-сть, 1976. – 207 с.

15. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал приклад-

ной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 2. – С. 246–249.

16. Булко, Н. И. О поступлении ^{137}Cs с опадом в подстилку различных ассоциаций сосняка мшистого / Н. И. Булко // Сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – 2001. – Вып. 52: Проблемы лесоведения и лесоводства. – С. 135–149.

17. Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске / под ред. А. Н. Боровикова [и др.]. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2000. – 200 с.