

С. А. Ламоткин

**ЭФИРНЫЕ МАСЛА
ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Минск 2022

УДК 665.53:581.191

Ламоткин, С. А. Эфирные масла хвойных растений Республики Беларусь / С. А. Ламоткин. – Минск : БГТУ, 2022. – 286 с. – ISBN 978-985-530-963-6.

В монографии обобщены результаты исследований в области изучения составов и свойств эфирных масел, выделенных из хвойных растений, произрастающих на территории Республики Беларусь в различных биоценологических и экологических условиях, выполненных в Белорусском государственном технологическом университете. Дан критический обзор классификации вторичных метаболитов растений, роли эфирных масел в жизни растений, технологиям получения и методам анализа эфирных масел. Рассмотрена информация о составах, свойствах и основных направлениях использования эфирных масел различных растений. Представлены экспериментальные данные исследований о содержании, составе и свойствах эфирных масел основных лесообразующих пород хвойных растений Республики Беларусь. Выполнен детальный анализ содержания, компонентного состава и свойств эфирных масел, выделенных из хвойных растений, произрастающих в условиях урбанизированной среды. Установлено, что токсичные элементы и радионуклиды, интенсивно накапливаясь в хвое растений, оказывают существенное влияние на процессы биосинтеза основных компонентов данных масел, существенно изменяя их потребительские характеристики и показатели качества как сырья для производства различных видов продукции. Приведены результаты исследования антимикробных свойств эфирных масел хвойных растений и показана их существенная зависимость от вида растений и условий произрастания. Предложен ряд рекомендаций по практическому применению эфирных масел хвойных пород растений, произрастающих на территории Республики Беларусь.

Монография может быть полезна научным, инженерно-техническим работникам, аспирантам, магистрантам, специализирующимся в области переработки растительного сырья. Табл. 60. Ил. 50. Библиогр. – 442.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

- Роцин В. И. доктор химических наук, профессор, действующий член РАЕН, заведующий кафедрой технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С. М. Кирова;
- Козлов Н. Г. доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии НАН Беларуси;
- Демченко Н. П. доктор биологических наук, профессор, председатель Научно-экспертного совета евразийской технологической платформы «Технологии производства, переработки и применения эфиромасличных и лекарственных растений»

ISBN 978-985-530-963-6

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2022
© Ламоткин С. А., 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Леса предшествовали человеку,
а пустыни следовали за ним.

Александр Гумбольдт

Лес – прекрасное выражение
силы природы и самый ясный образ-
чик ее совершенства.

Константин Паустовский

Лес – составная часть растительных ресурсов, использующихся как сырьевая база для лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, строительной индустрии, выполняющая важные рекреационные и средообразующие функции.

В Республике Беларусь леса являются одним из основных возобновляемых природных ресурсов и важнейших национальных богатств. Леса и лесные ресурсы имеют большое значение для устойчивого социально-экономического развития страны, обеспечения ее экономической, энергетической, экологической и продовольственной безопасности. Значительные запасы растительного сырья в нашей стране, развитая система его химической переработки, а также высокий интерес во всем мире к задачам лесохимии позволяют утверждать, что одной из важнейших задач, стоящих перед экономикой нашего государства, является неуклонный рост потребления древесины путем рационального использования лесных ресурсов за счет комплексной переработки всей биомассы дерева, а также продуктов жизнедеятельности растений.

Одним из направлений химической переработки растительной биомассы растений является получение эфирных масел, биологически активных веществ и широкого спектра продукции фармацевтической и парфюмерно-косметической отраслей.

Высокая стоимость, трудоемкость производства, широкое использование в промышленности, а также значительная доля фальсифицируемых масел накладывают весьма жесткие требования на качество как эфиромасличного сырья, эфирных масел, так и продукции, получаемой на их основе. Кроме того, сложность получения качественных эфирных масел связана с тем, что на их состав

и свойства оказывают существенное влияние технологические, агробиологические факторы, погодные, географические и другие условия выращивания эфиромасличных растений, длительность и условия хранения. Только учитывая все эти факторы становится возможным производство качественной, конкурентоспособной лесохимической продукции на основе эфирных масел.

Актуальность работы заключается в том, что, используя современные высокоточные инструментальные методы, возможно изучить влияние сезонных, географических, возрастных и техногенных факторов на химический состав терпеноидов эфирных масел хвойных растений, произрастающих на территории Республики Беларусь; влияние техногенных факторов на изменения реакции взаимодействия основных компонентов эфирных масел, расширить и детализировать эти схемы; обобщить данные по влиянию различных факторов на составы эфирных масел и исходя из этого рекомендовать их наиболее рациональное применение при производстве различных видов продукции.

Цель работы – концептуальное развитие теории влияния биоценологических факторов на состав и свойства эфирных масел хвойных растений в условиях биогеоценозов Республики Беларусь, а также разработка научных основ использования отдельных терпеноидов и эфирных масел хвойных пород растений в парфюмерно-косметической и фармацевтической промышленности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– изучить накопление и состав эфирного масла аборигенных видов хвойных пород растений под воздействием сезонных, возрастных и почвенно-климатических факторов в условиях естественных биогеоценозов Республики Беларусь;

– выявить влияние экологических и биоценологических факторов, в том числе таксационных, на содержание и состав терпеноидов эфирных масел аборигенных видов хвойных пород растений в условиях естественных биогеоценозов Республики Беларусь;

– изучить выходы и составы терпеноидов интродуцированных видов хвойных пород древесины как альтернативных сырьевых ресурсов для получения биологически активных веществ. Оценить воздействие техногенного загрязнения урбанизированной среды на компонентные составы эфирных масел интродуцированных видов хвойных пород древесины в качестве сырья для химической переработки;

– исследовать закономерности влияния токсичных и радиоактивных элементов на схемы реакций взаимопревращения отдельных компонентов эфирных масел, синтезируемых растениями в условиях различных биогеоценозов;

– провести анализ качественных характеристик, парфюмерной ценности эфирных масел хвойных пород древесины для оценки возможности использования их при производстве парфюмерно-косметической продукции;

– проанализировать антибактериальные свойства полученных образцов эфирных масел для оценки возможности применения их при производстве фармацевтической продукции;

– научно обосновать целесообразность получения эфирных масел из хвойных растений, произрастающих на территории Республики Беларусь.

В качестве объектов исследования были взяты естественные насаждения и посадки разных видов хвойных пород растений в возрасте от 5 до 100 лет, произрастающих в условиях различных биогеоценозов, из которых отбирали образцы хвои для выделения эфирных масел.

Предметом исследования являлись составы терпенов эфирных масел хвойных пород растений, произрастающих в условиях различных биогеоценозов Республики Беларусь.

Автор выражает благодарность коллегам, оказавшим помощь в выполнении эксперимента, формировании рукописи и ее рецензировании. Особо признателен он отцу (доценту, кандидату химических наук, заведующему кафедрой химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета) Ламоткину А. И. за научную идею работы; доценту, кандидату химических наук Скаковскому Е. Д. за неоценимую помощь в проведении эксперимента и подготовке спектральной части исследований; Владыкиной Д. С. за участие в отборе образцов и выполнении экспериментальной части исследований.

Глава 1

ЭФИРНЫЕ МАСЛА ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ, ИХ СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

На Земле лесные ресурсы размещены неравномерно: лесами занято 4100 млн га, или около 30% суши земного шара. Мировые запасы древесины составляют 350 млрд м³ и увеличиваются ежегодно на 5,5 млрд м³. К наиболее обеспеченным лесными ресурсами странам принадлежат: Финляндия (77% территории покрыто лесами), Камбоджа (69%), Швеция (68%), Бразилия (66%), Республика Корея (66%), Индонезия (60%), Малайзия (54%), Демократическая Республика Конго (50%), Канада (49%), Россия (45%), Мьянма (44%), США (32%).

В нашем государстве одним из основных возобновляемых природных ресурсов, составляющих национальное богатство, являются леса. Устойчивое социально-экономическое развитие страны, обеспечение ее экономической, энергетической, экологической и продовольственной безопасности невозможно без использования леса и лесных ресурсов. По ряду ключевых показателей, характеризующих лесной фонд (лесистость территории, площадь лесов и запас растущей древесины в пересчете на одного жителя), Беларусь входит в первую десятку лесных государств Европы.

Лесное хозяйство республики, успешно реализуя принципы неистощительного многоцелевого лесопользования, имеет важное значение для стабильного функционирования лесного сектора страны, способствует развитию смежных отраслей экономики, вносит весомый вклад в выполнение подписанных нашей страной международных договоров глобального уровня в сфере охраны окружающей среды. Его экономическая, экологическая и социальная роль неуклонно возрастает.

В результате целенаправленной работы лесоводов с 1994 г. улучшились основные количественные и качественные показатели лесов. Лесистость Беларуси близка к оптимальной и составляет 40,1%. За последние 60 лет она увеличилась почти вдвое и достигла максимального значения за более чем столетний период (1901 г. – 37,6%) и в настоящее время продолжает расти. Средняя лесистость

Беларуси достигает 37,8%, что близко к оптимальному значению. Но по территории она колеблется от 10% (Несвижский район) до 62% (Лельчицкий район). Основная часть лесов приходится на Гомельскую, Минскую и Витебскую области (62,0%). В составе лесов белорусского региона преобладают хвойные формации (63,5%), из них сосняки занимают 52,9%, ельники – 10,6%. При этом следует отметить, что в связи с дважды повторившимися за последние 10 лет засухами, повлекшими усыхание значительной части ельников, их площади несколько сократились (на 1,5–2,0%) [1, 2].

Низкий уровень переработки древесины и малый ассортимент вырабатываемых из нее продуктов является главной причиной несоответствующей отдачи наших лесных ресурсов. При лесозаготовках ежегодно спиливается около 19 млн. м³ ликвидной древесины. Несмотря на применение современной технологии и техники, в настоящее время фактически используется только стволовая часть, составляющая 60–65% биомассы дерева, а лесосечные отходы, как правило, не перерабатываются. Однако при рациональной системе хозяйствования древесная зелень может рассматриваться в качестве потенциального источника сырья при производстве широкого спектра лесохимической продукции [3].

Растения синтезируют огромное количество разнообразных органических соединений, которые традиционно классифицируются как первичные и вторичные метаболиты, при этом точные границы между этими двумя группами в некоторых случаях могут быть несколько размыты. Первичные метаболиты – соединения, играющие значительную роль в процессе фотосинтеза, дыхания, роста и развития растения (ацильные фитостеролы, липиды, нуклеотиды, аминокислоты и органические кислоты). Другие соединения, многие из которых накапливаются в удивительно высокой концентрации в некоторых видах растений, называются вторичными метаболитами, считаются конечными продуктами первичных метаболитов и не участвуют в метаболической активности (алкалоиды, фенольные соединения, стиролы, стероиды, терпеноиды, лигнины, танины и др.). Эти соединения структурно разнообразны. Многие из них характерны для ограниченного числа растений, поэтому могут быть диагностическим признаком в хемотаксономических исследованиях. Долгое время вторичные метаболиты не исследовались, однако в настоящее время их функции

в растениях привлекают внимание ученых. Исследования показали, что вторичные метаболиты играют ключевую роль в защите растений от травоядных и микробных инфекций, выступают в качестве аттрактантов для опылителей, аллелопатических агентов, УФ-протекторов, сигнальных молекул в формировании азотфиксирующих клубеньков в бобовых. Вторичные метаболиты также представляют интерес благодаря их использованию в качестве красителей, волокон, клеев, масел, восков, ароматизаторов, наркотиков и парфюмерных компонентов; они рассматриваются как потенциальные источники новых природных фармацевтических препаратов, антибиотиков, инсектицидов и гербицидов.

Особое место среди вторичных метаболитов растений, имеющих широчайшее значение для различных направлений науки и промышленности, принадлежит терпеновым углеводородам (класс природных химических соединений, формирующий эфирные масла и живицу в разных растениях).

Эфирные масла (ЭМ) – летучие жидкие смеси органических веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. Это продукты природного, в основном растительного происхождения, являющиеся сложными многокомпонентными смесями летучих душистых веществ. В состав эфирных масел входят углеводороды, спирты, сложные эфиры, кетоны, лактоны, ароматические компоненты и т. д. Из эфирных масел выделено более 1000 соединений, что значительно расширило арсенал их использования.

В последнее время сложился устойчивый рынок эфирных масел и стабильный спрос на них. Эфирные масла реализуются в производстве фармацевтической продукции, парфюмерных и косметических средств, пищевых продуктов, других видов экономической деятельности.

В мировом агропромышленном комплексе эфиромасличная отрасль является одной из самых прибыльных. За последние 40 лет мировое производство эфирных масел увеличилось с 50 до 250 тыс. т в год, для чего используется 300 видов культурных и дикорастущих эфирносов.

Стоимость эфирного масла на мировом рынке в зависимости от его вида составляет от 30 до 4500 долл. США за 1 кг. Объектом международной торговли выступают около 200 видов эфирных масел, объемы их продаж колеблются от нескольких килограммов до 30 тыс. т и более.

К настоящему времени изучены свойства эфирных масел около 5000 растений. Среди них для коммерческого использования пригодны около 300 [4].

Мировой ассортимент основных эфиромасличных растений насчитывает порядка 30–40 видов. Важнейшими среди них являются виды следующих родов: *Citrus*, *Eucalyptus*, *Abies*, *Anethum*, *Lavanda*, *Mentha*, *Thymus*, *Carum*, *Coriandrum*, *Foeniculum*, *Salviae*, *Juniperus*, *Rosa*, *Rosmarinus*, *Pinus*, *Ocimum*, *Artemisia*, *Geranium*, *Acorus*, *Pimpinella*, *Nepeta*, *Monarda*, *Laurus* [5, 6].

Эфиромасличная промышленность широко развита во многих странах, особенно во Франции, Италии, Испании, Португалии, США, Турции. Япония славится высокими сортами мятного и камфорного масел. В экспорте Индии преобладает сандаловое масло. Заслуженной мировой славой пользуется розовое масло, производимое в Болгарии (кроме него, в республике вырабатывают мятное, анисовое и лавандовое эфирные масла). Довольно много эфирных масел вырабатывается в Польше, Югославии, Вьетнаме, Китае. Производство эфирных масел достигло больших размеров в Грузии, Крыму, Молдове, Азербайджане; в России – Воронежская, Курская, Белгородская области и Краснодарский край [7]. Предпринимаются дальнейшие меры к расширению площадей культивируемых эфиромасличных растений. Белгородская область занимает первое место в стране по производству сырья кориандра. Важная роль отводится и анису. В Молдове и Крыму расширились площади для выращивания розы и лаванды. Одновременно ведутся работы по переработке эфиромасличного сырья и генетическим основам селекции.

Применяются эфирные масла преимущественно для ароматизации пищевых продуктов, напитков, изделий бытовой химии, в фармацевтической промышленности, медицине, ароматерапии, как растворители (скипидар), также предпринимаются попытки использования их в ветеринарной практике [4, 8, 9]. Из эфирных масел выделено более 1000 соединений, что значительно расширило арсенал их использования [10].

Наибольшее применение имеют эфирные масла цитрусовых, мятное эфирное масло, эфирное масло иланг-иланг и скипидары, полученные из хвойных деревьев.

Эфирные масла обладают широчайшим спектром биологической активности, причем точкой приложения действия часто являются бронхи, почки, печень, через которые они выводятся из организма [11].

К наиболее приоритетным свойствам эфирных масел относятся следующие:

– антимикробные (бактерицидные, антисептические) (листья эвкалипта, почки тополя, гвоздичное масло, масло сосны, корневища аира);

– противовоспалительные (камфара, цветки ромашки аптечной, трава тысячелистника, корневища девясила и др.);

– спазмолитическая активность (листья мяты перечной, цветки ромашки аптечной, плоды кориандра, плоды укропа огородного и др.);

– отхаркивающие свойства (побеги багульника, плоды фенхеля и аниса, корневища девясила, трава чабреца, трава душицы и др.);

– седативное действие (корневища валерианы, трава Melissa, цветки лаванды и др.);

– мочегонные (почки и листья березы, плоды можжевельника);

– регенерирующее действие (хамазулен цветков ромашки аптечной) [12, 13].

Среди эфирных масел, имеющих коммерческое значение, как правило, выделяют масла, получаемые из хвойных растений. Как следует из многочисленных литературных источников, выделяемые из хвойных растений терпеноиды формируют сырьевую базу для производства парфюмерно-косметической продукции, создания широкого спектра фармацевтических препаратов, а также для предприятий тонкого органического синтеза [5–8, 10, 14, 15].

В составе лесов Беларуси преобладают хвойные насаждения семейства сосновых (*Pinaceae*) рода сосны (*Pinus*), ели (*Picea*), пихты (*Abies*), а также семейства кипарисовых (*Cupressaceae*) рода можжевельника (*Juniperus*) и туи (*Thuja*), составляющие более 60% лесного фонда. Данные растения выращиваются как в дендрариях, так и произрастают в естественных условиях, поэтому Республика Беларусь обладает значительной сырьевой базой для получения эфирных масел и продукции на их основе. При этом следует отметить, что на территории нашей страны эфирные масла не производятся, а импортируются в необходимом количестве для парфюмерно-косметических, фармацевтических и пищевых предприятий.

Высокая стоимость, трудоемкость производства, широкое использование в промышленности, а также значительная доля фальсифицируемых масел накладывают весьма жесткие требования на качество как эфиромасличного сырья, эфирных масел, так и к продукции, получаемой на их основе. Кроме того, сложность получения

качественных эфирных масел связана с тем, что на их состав и свойства оказывают существенное влияние технологические, агробиологические факторы, погодные, географические и другие условия выращивания эфиромасличных растений, длительность и условия хранения [16–21].

Обратной стороной технического прогресса является резкое ухудшение экологической обстановки в связи с постоянно нарастающей промышленной деятельностью человека. Ежегодно увеличивается количество поступающих в атмосферу промышленных выбросов, что естественно, негативным образом сказывается на состоянии биогеоценозов. Экологическую обстановку в Республике Беларусь усугубляет также тот факт, что в результате аварии на Чернобыльской АЭС около 40 тыс. км² территории было загрязнено радиоактивными выбросами.

В условиях возрастания техногенного загрязнения окружающей среды деревья испытывают широкий спектр антропогенных стрессов. Под воздействием техногенных факторов происходят изменения как морфологии растений, так и направлений химических реакций с участием компонентов древесины. Это приводит к изменению концентраций отдельных химических соединений в древесных тканях. Такие изменения в цепях питания, биосинтеза, трансформации химических соединений древесины могут вызвать существенные изменения химического состава эфирного масла и тем самым сказаться на качестве выпускаемой на их основе продукции. В настоящее время в Республике Беларусь заготовка сырья для химической переработки древесины проводится без учета влияния техногенных факторов на химический состав растений.

Таким образом, значительные запасы растительного сырья в нашей стране, развитая система его химической переработки, а также высокий интерес в Республике Беларусь и мире к задачам лесохимии позволяет утверждать, что одной из важнейших задач, стоящих перед экономикой нашей страны, является неуклонный рост потребления древесины путем рационального использования лесных ресурсов за счет комплексной переработки всей биомассы дерева, а также продуктов жизнедеятельности растений.

На наш взгляд, одним из решений данной проблемы выступает комплексный анализ заготавливаемого сырья для лесохимических предприятий. Для корректного определения изменений, происходящих в составе и содержании вторичных метаболитов под влиянием

различных неблагоприятных факторов внешней среды, необходимо исследовать их у растений как в норме, так и находящихся в условиях стресса. Исследования эти нужны еще и потому, что многие вторичные метаболиты биологически активны и могут быть применены в различных областях народного хозяйства. Такой подход позволит выбрать растения с оптимальным составом экстрактивных веществ, наиболее подходящим для конкретного производства. Кроме того, анализ химического состава эфирных масел дает возможность оценить состояние лесных массивов и определить самые перспективные с точки зрения заготовки сырья.

1.1. Терпены, основные направления биосинтеза, роль в жизни растений

Комплексное и рациональное использование растительных ресурсов предполагает включение в процесс производства всей биомассы растения. В частности одним из основных направлений химической переработки растительного сырья является получение экстрактивных веществ. Среди экстрактивных принято выделять соединения, которые непосредственно принимают участие в росте растений, и соединения, не участвующие в росте и развитии растений [22]. Первичные метаболиты – углеводы, аминокислоты, жирные кислоты, хлорофиллы, цитохромы, нуклеотиды, а также соединения, являющиеся интермедиатами различных метаболических реакций. Кроме этого, растения содержат огромное количество веществ, которые не участвуют в основном обмене. Такие вещества принято называть вторичными метаболитами или веществами вторичного происхождения. В отличие от первичных метаболитов, присутствующих во всех растительных клетках, вторичные метаболиты могут быть специфичны для одного или нескольких видов растений [23, 24].

К данному классу веществ относят преимущественно низкомолекулярные вещества вторичного метаболизма, не входящие в состав растительной клетки, содержащиеся в межклеточном пространстве. Это чрезвычайно разнообразная по химическому составу группа веществ. По химической природе данные вещества представлены терпенами и их производными, смоляными кислотами, липидами, жирными кислотами, фитостеринами, полифенолами и танинами.

Несмотря на отнесение таких соединений ко вторичным метаболитам, это весьма условно, поскольку многие из представленных веществ являются важнейшими физиологически активными соединениями, играющими первостепенную роль в процессах дыхания и фотосинтеза. К настоящему времени на предмет присутствия вторичных метаболитов исследовано около 20–30 тыс. видов растений – примерно 10–15% от всей флоры Земли [25].

В процессе изучения вторичного метаболизма было выдвинуто несколько гипотез о функциональной значимости этих соединений. Первой появилась гипотеза об отсутствии такой роли. Она существовала со времен Косселя, который и определил вторичные метаболиты как «нечаянно» синтезируемые растительной клеткой. Исходя из этой гипотезы, был сделан вывод, что вторичные метаболиты – «отбросы» жизнедеятельности растений, «тупики метаболизма». Вторая гипотеза утверждала запасающую роль вторичных метаболитов. Третья заключалась в предположении о том, что все вторичные метаболиты на самом деле являются первичными, просто в силу недостаточности наших знаний пока еще неизвестно, в каких важных процессах они участвуют. Исходной точкой для такой идеи было открытие шикиматного пути синтеза ароматических соединений [25, 26]. Наибольшее признание получила гипотеза о защитной роли вторичных соединений.

Многие вторичные метаболиты выполняют функции конститутивных, полуиндуцибельных или индуцибельных защитных соединений. Однако этими функциями их роль в жизни растения далеко не исчерпывается. Многообразие вторичных метаболитов обуславливает и многообразие выполняемых ими функций. Обобщая можно сказать, что вторичные метаболиты выполняют в растениях прежде всего экологические функции. Они защищают растения от различных вредителей и патогенов, участвуют в размножении растения (определяя окраску и запах цветков, плодов), обеспечивают взаимодействие растений между собой и с другими организмами в экосистеме. Кроме того, данный класс веществ способствует формированию устойчивости растений к неблагоприятным факторам [15, 27, 28].

Практически все названные вещества обладают биологической активностью, что делает их незаменимыми источниками сырья при производстве фармацевтической, пищевой, парфюмерной продукции [10, 29, 30].

Среди вторичных метаболитов, образующих группу экстрактивных веществ, имеющих широчайшее практическое применение, выделяют эфирные масла *Olea aetherea*, добываемые из коры, хвои, листьев, цветов, плодов многих растений. В современном представлении эфирные масла – это уникальная группа природных биологически активных веществ, продуцируемых растениями и частично выделяемых ими в окружающую среду [31]. Эфирные масла – это продукты природного, в основном растительного происхождения, являющиеся сложными многокомпонентными смесями летучих душистых веществ. На основе различных биосинтетических путей происхождения они относятся к разным классам органических соединений, преимущественно терпеноидам, реже ароматическим или алифатическим соединениям [32–34]. Терпены и их производные, входящие в состав масел, представлены соединениями самой разнообразной структуры: насыщенными и полиненасыщенными, ациклическими и циклическими, а также кислородсодержащими (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, оксиды, эфиры, лактоны, хиноны). Ароматические соединения представлены фенолами и производными фенилпропана. Реже в эфирных маслах встречаются дитерпены, парафины, фурукумарины и другие вещества [35].

Как правило, эфирные масла растворимы в спирте, эфире и жирных маслах, но не растворимы в воде. Они обычно жидкие и бесцветные при комнатной температуре, имеют характерный запах, плотность меньше единицы, за исключением нескольких случаев (корица, сассафрас и ветивер). Им присущи такие интегральные характеристики, как показатель преломления и оптическая активность [36]. Эфирные масла производятся различными дифференцированными структурами, особенно количество и характеристики которых сильно варьируются. Они локализируются в цитоплазме определенных секреторий растительных клеток, которая находится в одном или нескольких органах растения: секреторные волоски, или трихомы, эпидермальные клетки, внутренние секреторные клетки и секреторные карманы. Эти масла представляют собой сложные смеси, которые могут содержать более 300 различных соединений. Они состоят из органических летучих соединений, как правило, с низкой молекулярной массой (ниже 300). Их давление паров при атмосферном давлении и при комнатной температуре достаточно высоко, так что эти соединения частично находятся в парообразном состоянии [36].

В зависимости от химического строения основных компонентов масла можно разделить на три группы, содержащие:

– монотерпеноиды (мирцен, гераниол, линалоол, цитронеллол, цитраль, лимонен, ментол, терпинеол, ментон, пулегон, карвон, цинеол, аскариндол, туйан, каран, пинан, камфан, борнеол, фенхан и др.);

– сесквитерпеноиды (бисаболан, гумулан, элеман, кадинан и их изомеры, гвайан, азулен, хамазулен, гвайазулен, сесквитерпеновые лактоны и др.);

– ароматические соединения (анетол, эвгенол, тимол, карвакрол, бензальдегид, ванилин, пиперонал, анисовый альдегид и др.) [37].

Терпены являются углеводородами, образующимися из различного количества изопрена (C_5H_8). Терпены и терпеноиды образуются в растениях в результате ферментативных реакций из углеводов, являющихся продуктами фотосинтетической деятельности растительной биомассы.

Изопреноиды выполняют множество важнейших функций как в первичном, так и во вторичном обмене [25, 38].

В первичном метаболизме:

– участвуют в фотосинтезе в качестве фотосинтетических пигментов (фитол, каротиноиды);

– являются гормонами и стимуляторами роста;

– принимают участие в переносе электронов в дыхательной и фотосинтетической электронтранспортных системах (пренильные боковые цепи убихинона и пластохинона);

– используются в качестве переносчиков гликозидов в реакциях гликозилирования (полипренилфосфаты);

– стабилизируют внутриклеточные мембраны (стерины и эукариот).

Таким образом, без участия изопреноидов невозможны такие процессы, как рост и развитие растений и животных, поскольку многие гормоны растений (гиббереллины, абсцизовая кислота, брассиностероиды) и животных (стероидные половые гормоны и гормоны коры надпочечников) относятся к этому классу соединений.

Однако большая часть известных к настоящему времени изопреноидов принадлежит к веществам специализированного (вторичного) обмена растений, которые участвуют в процессах сигнализации, защиты от фитопатогенов. Очевидно, основная роль изопреноидов, специфичных для некоторых семейств, родов и видов растений (это главным образом моно-, сескви-, ди-, сестер- и тритерпеноиды), сводится к защите растений от различных неблагоприятных воздействий

окружающей среды, в том числе от макро- и микровредителей. Например, смолистые вещества, каучук и гутта затягивают раны в коре и древесине растений, защищая их от вредителей. Смолы препятствуют поеданию растений животными. Эфирные масла способствуют также привлечению насекомых-опылителей. Многие компоненты эфирных масел и другие изопреноиды выполняют роль аллелопатических агентов.

Следует отметить, что до сих пор остается загадкой причина образования у растений огромного количества разнообразных изопреноидов, функции многих из них остаются непонятными. Процесс осуществляется за счет поглощения энергии солнечного света, которая преобразуется в энергию химических связей, и сопровождается выделением свободного кислорода. Образовавшиеся при этом моносахариды превращаются в растениях в целлюлозу, гемицеллюлозы, крахмал, лигнин, жирные спирты, кислоты, их эфиры, жиры, аминокислоты, воски, витамины, эфирные масла, алкалоиды.

В настоящее время существует значительное количество работ, в которых излагаются различные теории биосинтеза вторичных метаболитов [38–43]. Следует отметить, что все пути биосинтеза связаны между собой, а кроме того, часто перекрещиваются, т. е. есть природные соединения, при образовании которых имеются два пути биосинтеза (так называемые вещества смешенного пути биосинтеза) [39].

В ряде работ [38–40] показано, что терпеноиды синтезируются из предшественника – «активного изопрена». Таким веществом является изопентенилпирофосфат (ИППФ), и синтез огромного числа изопреноидов происходит из единственного предшественника – ИППФ.

Начальные этапы синтеза изопреноидных предшественников в разных таксономических группах не идентичны и существует, по крайней мере, два различных пути биосинтеза [38, 40, 41]. По классическому мевалонатному пути терпеноиды синтезируются у животных и человека, в дрожжах, архебактериях и некоторых других видах микроорганизмов, а также в цитозоле растительной клетки.

При взаимодействии двух молекул ацетил-СоА образуется ацетоацетил-СоА, который, в свою очередь, реагирует с еще одной молекулой ацетил-СоА с образованием 3-гидрокси-3-метилглутарил-СоА. Это соединение с разветвленной цепью состоит из шести атомов углерода. Первые две стадии процесса – активация ацетата и образование ацетоацетил-СоА – являются общими для многих путей метаболизма ацетата. В то же время реакция образования

3-гидрокси-3-метилглутарил-CoA представляет собой первый этап процесса, свойственного почти исключительно метаболизму изопреноидов. Далее в растительных клетках за счет ферментативных реакций происходит образование мевалоновой кислоты. Мевалоновая кислота – первый продукт в цепи реакций, свойственных исключительно метаболизму изопреноидов. Дальнейшие превращения мевалоновой кислоты приводят к образованию ИППФ. По мевалонатному пути происходит синтез стероидов, некоторых сесквитерпенов и боковых цепей убихинонов.

В то же время у эубактерий, нескольких внутриклеточных паразитов, у зеленых водорослей и в хлоропластах растений обнаружен особый альтернативный путь биосинтеза [21, 41, 42]. В пластидах биосинтез ИППФ осуществляется по так называемому немевалонатному (или 1-дезоксид-D-ксилоулозо-5-фосфатному) пути. Предшественниками выступают пируват и D-глицеральдегид-3-фосфат. Пируват декарбоксилируется при участии тиаминопирофосфата (ТРР) и конденсируется с D-глицеральдегид-3-фосфатом с последующим образованием 1-дезоксид-D-ксилоулозо-5-фосфата (DOXP). В результате перегруппировки и последующих реакций восстановления, дегидратации и фосфорилирования из DOXP образуется ИППФ [21, 42].

В работах отмечается, что альтернативный немевалонатный путь образования ИППФ требует значительно меньших энергетических затрат, чем мевалонатный. Цитоплазматический мевалонатный и хлоропластный немевалонатный пути различаются на ранних стадиях, а затем, начиная с образования C5-единицы (ИППФ), различия в стадиях биосинтеза изопреноидов отсутствуют. В результате авторы работ [38–45] считают, что синтез изопреноидов происходит в двух компартментах – пластидах и цитозоле. При этом существуют два независимых пути синтеза изопреноидов – мевалонатный, который происходит в цитоплазме, и альтернативный – в пластидах. По первому пути (в цитозоле) синтезируются моно-, сескви- и тритерпены, тогда как ди- и тетратерпены – по второму (в пластидах) [46].

Таким образом, очевидно, что эфирные масла – это сложные, многокомпонентные смеси, в состав которых входят соединения различных классов. Неоднозначность в оценке роли изопреноидов эфирных масел, а также путей их биосинтеза создает широкое поле для исследований в этой области. И несомненно, следует отметить, что в приведенных литературных данных отсутствуют результаты по влиянию на механизмы биосинтеза природных и антропогенных факторов.

1.2. Выделение и анализ хвойных эфирных масел из древесной зелени

Для государств, располагающих значительными запасами лесных ресурсов, и в частности хвойных пород древесины, весьма актуально производство как самих масел, так и различных видов лесохимической продукции. В мировом производстве эфирных масел хвойные растения располагаются среди основных эфирносов. В качестве сырья для получения лесобиологических продуктов используется свежезаготовленная древесная зелень [5, 6].

Как сказано выше, Республика Беларусь обладает значительными запасами хвойной древесины. Общая площадь лесного фонда составляет 9,27 млн га, а лесистость территории (40,1%) является одной из самых высоких в Восточной Европе [2]. При этом в последние годы наблюдается тенденция накопления запасов древесины. Лесные насаждения представлены в значительной степени хвойными породами: сосной (лат. *Pinus sylvestris*) (52,9%) и елью (лат. *Picea abies* L. Н. Karst) (10,6%). Кроме того, на территории Республики Беларусь произрастает большое количество интродуцированных видов хвойных растений [47, 48].

1.2.1. Технология выделения эфирных масел хвойных.

Эфирное масло может находиться в эфирносных органах в свободном и / или связанном состоянии. Материал для получения эфирных масел составляют семена, корневища, корни, стебли, кора, древесина, листья, цветы, плоды и смолы. Некоторые из этих частей растения могут сохраняться неопределенно долгое время без порчи эфирного масла (древесина, кора, многие корни), другие, будучи предварительно осторожно высушены, сохраняются без вреда в продолжение нескольких месяцев (листья), третьи не выносят хранения (цветы) [12, 13].

В зависимости от формы, в которой находится эфирное масло в растении, применяются различные методы его выделения. Традиционно в промышленном масштабе в зависимости от вида эфиромасличного сырья различают следующие основные способы получения: дистилляция (перегонка с водяным паром) при атмосферном, повышенном или пониженном давлении в аппаратах периодического или непрерывного действия, водная дистилляция (гидродистилляция), водно-паровая дистилляция, паровая дистилляция,

вакуум-дистилляция, метод холодного прессования (отжим), экстракция с помощью специальных растворителей, CO₂-экстракция, анфлераж и мацерация, гидроффузия или перколяция, использование водно-этанольных смесей, микроволновая экстракция [49].

Хвойные эфирные масла могут быть получены из различных частей растений, в том числе из коры, древесины, листьев [50, 51]. Главным способом получения данных эфирных масел является перегонка с водяным паром в различной модификации:

- гидродистилляция (англ. water distillation, hydrodistillation);
- гидропародистилляция (англ. water and steam distillation);
- пародистилляция (англ. steam distillation) [52, 53].

С чисто теоретической точки зрения между приведенными выше вариантами перегонки органического вещества с водяным паром нет совершенно никакой разницы. Тем не менее на практике часто оказывается, что получающиеся результаты заметно отличаются в зависимости от применяемого метода. Причиной тому являются дополнительно протекающие в сырье процессы, которые всегда сопровождают перегонку с паром: диффузия эфирного масла и воды через мембраны клеток, покровы, ткани и химические реакции – гидролиз, полимеризация, термодеструкция.

Обработка растительного сырья водяным паром при повышенном давлении приводит к увеличению плотности паров воды и, как следствие этого, паров летучих органических веществ, что интенсифицирует выделение эфирного масла. Кроме того, повышение температуры ускоряет деструкцию растительных тканей и извлечение низкомолекулярных веществ. Так, масло, полученное пародистилляцией при повышенном давлении, как правило, имеет более темный цвет, что обусловлено, по всей вероятности, наличием мельчайших пылевидных частичек, уносимых сильной струей пара. Если скорость подачи пара уменьшать, то обрабатываемый материал слегка увлажняется за счет частичной конденсации пара, и пыль лучше удерживается на влажном сырье. Гидродистилляция при повышенном давлении далеко не всегда пригодна для получения масел, поскольку повышение температуры увеличивает скорость химической деструкции компонентов растительного сырья и лабильных целевых соединений, что может вызвать усиление посторонних нежелательных запахов в получающемся продукте [53].

Иногда при перегонке с водяным паром требуется избежать длительного нагревания обрабатываемого материала при повышенной температуре для того, чтобы уменьшить степень деструкции лабильных компонентов и замедлить скорость образования продуктов распада. В таких случаях используют перегонку с паром при пониженном давлении. Снижение температуры и создание щадящих условий для извлечения неустойчивых веществ имеет свою обратную сторону: понижение давления снижает плотность паров перегоняемого вещества и тем самым делает процесс менее производительным [53].

Следует обратить внимание на результаты работы [54, 55], в которой установлено, что компонентный состав эфирного масла изменяется по мере отгонки: содержание легких фракций, таких как пинен, камфен, карен, лимонен, уменьшается со временем отгонки, содержание таких труднолетучих соединений, как гермакрен, муролен, кадинен, увеличивается с течением времени отгонки.

Методы дистилляции в целом дают хороший результат по выделению эфирных масел. Они получили широкое распространение. Главный недостаток этих методов – низкая степень насыщения паровой фазы эфирным маслом, что обуславливает малую скорость извлечения масла, высокий расход пара и большое количество дистилляционных вод. Также характерны относительно большие потери масла с кубовым остатком (отработанное растительное сырье) и отработанными дистилляционными водами, химическое изменение компонентов масла, особенно сложных эфиров, благодаря длительному контакту при высокой температуре с кислотами, содержащимися в сырье, возможность подгорания сырья, низкая удельная производительность аппаратов. Кроме того, негативной особенностью этих методов является наличие в масле до 10% воды. Удаление воды осуществляется способами когобации [56–58].

Пародистилляция – наиболее экономичный и технологически удобный способ отгонки. Заключается в использовании перегретого пара (пара высокого давления). При этом удается избежать местных перегревов растительного материала, наступающих при гидродистилляции, и отогнать труднолетучие, часто весьма ценные компоненты эфирного масла. Паровая перегонка по сравнению с гидродистилляцией характеризуется повышенным насыщением паровой фазы эфирным маслом, большей скоростью и степенью извлечения масла, меньшим расходом пара и количеством дистилляционных

вод, улучшенным качеством эфирного масла, отсутствием пригорания сырья и экстрагируемых водой веществ, простотой регулировки скорости гонки, повышенной удельной производительностью перегонных аппаратов. Таким методом получают преобладающее количество коммерческого эфирного масла [52].

Многие современные способы переработки древесной зелени хвойных основаны на выделении из хвойного сырья биологически активных веществ органическим растворителем в виде суммы экстрактивных веществ. В качестве последнего чаще всего используется бензин. Полученная масса экстрактивных после удаления из них эфирных хвойных масел и воска подвергается омылению щелочью. Этот способ заложен в основе производства хлорофиллокаротиновой пасты и хлорофиллина натрия [59].

Следует отметить, что главные исследования, связанные с совершенствованием технологии экстрактивных веществ хвойного сырья, проводились до настоящего времени по расширению набора экстрагентов, используемых для выделения экстрактивных веществ, и одновременно разработке и применению новых типов аппаратов, позволяющих интенсифицировать сам процесс экстрагирования первому направлению. Так, Ф. Т. Медников и Э. Г. Ус с сотрудниками предложили переработку древесной зелени с использованием трихлорэтилена [60]. Интересно применение в качестве экстрагента водно-спиртовых растворов [61]. Сибирскими исследователями было предложено использовать для водно-спиртовой экстракции древесной зелени хвойных изопропиловый спирт. При этом было установлено, что наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается разбавленным изопропанолом (55–60%). Выход жирорастворимых веществ с повышением концентрации спирта от 60 до 100% увеличивается в 2 раза, а водорастворимых, напротив, уменьшается в 1,5 раза [62]. Ученые Санкт-Петербургской лесотехнической академии рекомендуют применять для экстракции 100%-й изопропиловый спирт [63].

Весьма перспективно для извлечения экстрактивных веществ из растительного материала в качестве растворителя предложено применять сжиженные газы [64, 65]. Учеными рассматривается возможность использования жидкой CO_2 при комплексной переработке сырья [66]. Новый способ включает экстракцию диоксидом углерода (CO_2) подготовленного сырья при повышенных давлении и температуре. При этом CO_2 -экстракцию осуществляют в два

этапа, что позволяет повысить степень использования сырья, а именно получить СО₂-экстракт, содержащий широкий спектр биологически активных веществ, при степени их извлечения 95–97% при низких энергозатратах. Следует обратить внимание, что состав эфирных масел, получаемых углекислотной экстракцией, отличается от эфирных масел, полученных классическим способом перегонки с водным паром. Авторы работы [67] на примере пихты сибирской показали, что, в отличие от пихтового масла, СО₂-экстракт имеет светло-коричневый цвет и насыщенный запах, а это свидетельствует о более богатом химическом составе данного продукта. Методом капиллярной хроматографии установлено, что состав СО₂-экстракта пихты сибирской в отличие от эфирного масла обогащен тяжелыми смолистыми компонентами и кислородсодержащими пигментами – каротиноидами, ксантофилами. Результаты исследования позволяют в зависимости от практических задач выбрать способ приготовления эфирного масла: углекислотный экстракт обладает более высокой биологической активностью, но для приготовления лечебных кремов, прогревающих бальзамов лучше использовать стандартное эфирное масло. Наличие в нем более легких молекул, которые проникают через кожу, обеспечивает лечебный эффект.

Особняком располагаются исследования, проведенные Т. Г. Зингель, по экстракции биологически активных веществ из элементов древесной зелени хвойных органическими растворителями. Ею впервые рассмотрены возможности использования селективной экстракции отдельных групп липидов с помощью экстрагентов разной полярности. В результате этих исследований предложена новая технологическая схема выделения и переработки липидов из хвойного сырья и получения на их основе фосфолипидных концентратов [68].

Одновременно с работами, направленными на изучение применения в качестве экстрагентов растворителей различной полярности, в настоящее время ведутся исследования по интенсификации процесса экстрагирования. Разработаны новые типы аппаратов для выделения экстрактивных веществ из растительного сырья. Так, было предложено использовать для экстракции древесной зелени винтовые аппараты непрерывного действия, в которых экстракция проводится по принципу противотока. Продолжительность экстракции в этом аппарате уменьшается до 2 ч, в то время как в периодических экстракторах она составляет при экстракции бензином 3–6 ч [69].

Другими авторами предлагается экстрагирование древесной зелени в роторно-пульсационных аппаратах. Во время работы этих аппаратов, помимо пульсационных движений, в экстрагируемой среде создаются большие градиенты скорости в зазоре между ротором и статором. Применение данных аппаратов позволяет резко увеличить внутренний диффузионный перенос, в результате чего процесс экстрагирования интенсифицируется [70]. Отечественными исследователями показана возможность использования аппаратов для экстрагирования с применением ультразвука [71]. Ряд работ посвящен созданию установок для комплексной переработки древесной зелени хвойных пород [72]. Так, авторы статьи [73] предложили установку, основанную на непрерывном процессе обработки водяным паром с получением трех готовых продуктов: эфирного масла, применяемого в производстве медицинских препаратов и в качестве ароматизатора в парфюмерии; хвойного экстракта, представляющего собой готовый медицинский препарат, а также применяемого в косметической промышленности; кормовой муки, находящей применение в производстве комбикормов для добавления в пищевой рацион сельскохозяйственных животных и птиц.

Проведены исследования по использованию для экстракции древесной зелени гидродинамического аппарата типа «струя – преграда», в котором совмещены процессы измельчения и экстракции [74].

Был разработан способ получения эфирного масла хвойных с предварительной обработкой микроволновым излучением. Использование микроволновой энергии для нагрева сырья значительно ускоряет процесс: если при термическом нагреве для выделения масла требуется около 150 мин, то при выделении масла с применением микроволнового излучения – 35–40 мин. Воздействие микроволн на растительное сырье существенно ускоряет массообменные процессы вследствие того, что нарушается проницаемость клеточных мембран, уменьшается толщина пограничного слоя на границе контакта фаз, а это приводит к ускорению диффузии и процесса перемешивания обрабатываемой смеси [75]. Также выполнено исследование, подтверждающее изменчивость состава пихтового масла, полученного традиционным способом, и в микроволновом нагревании – растительного материала [76]. Установлено, что одновременно с увеличением выхода эфирного масла происходит увеличение одного из наиболее ценных компонентов – борнилацетата (при использовании микроволнового излучения).

1.2.2. Методы анализа состава эфирных масел.

Наиболее простыми способами установления подлинности эфирных масел являются определение органолептических характеристик (цвет, прозрачность, запах, вкус) и установление физико-химических свойств (плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации света, кислотное и эфирное числа, растворимость) масла [77].

В последние годы разрабатываются сенсорные способы анализа, частично имитирующие обоняние человека. Так, был предложен способ экспресс-оценки качества эфирных масел и продуктов на их основе [78], позволяющий увеличить скорость анализа, повысить мобильность детектирующего устройства, точность, объективность измерений и надежность установления факта ненатуральности эфирных масел.

Эфирные масла анализируют стандартными методами органической химии. Главными стадиями при исследовании эфирных масел являются выделение, разделение и идентификация. Выделение осуществляется при помощи перегонки, экстракции растворителями, возгонки, концентрирования на твердых сорбентах и в криолловушках. В случае исследования одного или нескольких компонентов в смеси терпеноидов могут применяться различные физико-химические методы. Так, для определения отдельных компонентов эфирного масла описано применение колориметрии окрашенных производных терпеноидов, спектрофотометрии в ИК- и УФ-областях спектра [79]. Кислородсодержащие терпеноиды определяли с помощью неводной оксидиметрии и полярографии [80].

Для качественного и количественного анализа состава эфирных масел, а также с целью установления их подлинности часто используют хроматографические методы. Хроматограммы позволяют получать информацию о составе эфирных масел. Они представляют собой подробную «карту» распределения всех компонентов эфирного масла, изучение которых методом сравнения с типовыми хроматограммами может помочь в установлении подлинности и натуральности эфирного масла. Разделение проводят с помощью различных видов хроматографии: газожидкостной, адсорбционной, колоночной, тонкослойной. Для идентификации масел используют ГЖХ, масс-спектрометрию. Метод хроматографических «отпечатков пальцев» наиболее информативный для исследования лекарственных растений и лекарственных средств растительного происхождения [81].

Большую роль в исследовании смесей терпеновых соединений сыграла хроматография на бумаге и в тонком слое сорбента [82]. Недостатками ТСХ и БХ являются относительно большая длительность анализа, сравнительно малая эффективность разделения, невозможность точного количественного определения компонентов смеси.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с успехом используется для анализа смесей терпеновых соединений [83]. Важным преимуществом ВЭЖХ является возможность анализа малолетучих и термолабильных соединений. Однако в настоящее время ВЭЖХ уступает по эффективности разделения газожидкостной хроматографии. Отсутствие универсального и чувствительного детектора также является серьезным ограничением для применения ВЭЖХ к анализу смесей терпеноидов, так как они часто не имеют сильных хромофорных групп.

Газожидкостная хроматография наиболее широко используется для изучения сложных терпеновых смесей [84, 85]. Это обусловлено следующим: терпеноиды имеют температуру кипения от 150 до 350°C и достаточное парциальное давление для проведения анализа этим методом. Для анализа успешно применяются различные неподвижные жидкие фазы широкого диапазона полярности – от неполярных (SE-30, OV-101) до полярных (карбовакс 20М).

Достаточно широко используются для анализа сложных смесей терпеновых соединений спектрометрические методы идентификации. К настоящему времени созданы системы ГЖХ-ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием. Опубликована работа [86], в которой описано использование ГЖХ-ИК-ЭВМ-систем для идентификации компонентов эфирных масел.

По данным зарубежной и отечественной литературы, наиболее распространенным методом идентификации терпеновых соединений является хромато-масс-спектрометрия (ХМС) [87–89]. Появление масс-спектрометрического детектора сделало возможным проводить идентификацию компонентов эфирного масла автоматически в ходе выполнения аналитического цикла. Хроматографические методы, сочетающие обычный хроматограф и масс-спектрометрический детектор, получили название хромато-масс-спектрометра. При идентификации компонентов методом масс-спектрометрии выходящие из колонки вещества не попадают в горящее пламя водорода, а направляются в поток электронов, имеющих стандартную энергию (70 эВ). Эти электроны разбивают молекулу вещества

на заряженные осколки, состав, заряд и количество которых в стандартных условиях для каждого вещества является постоянным. Информация хранится в виде баз данных в компьютерах, обслуживающих работу хромато-масс-спектрометра. Размер такой библиотеки масс-спектров может составлять более 220 000 веществ. В процессе хроматографического разделения по мере выхода веществ из колонки происходит непрерывная их бомбардировка электронами, получение масс-спектра, сравнение его с базой данных и выдача результатов. Обычно результаты представляют собой ряд предложений по идентификации в виде альтернативных формул веществ. Задача исследователя – отобрать из них наиболее приемлемый вариант. При этом пользуются законами взаимосвязи компонентов в эфирных маслах.

В настоящее время широкое распространение среди неdestructивных методов анализа природного органического сырья получил метод ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. Несмотря на многие достижения последних лет, недостаточная чувствительность и разрешающая способность ЯМР по-прежнему представляют собой серьезную проблему и ограничивают как количество обнаруживаемых метаболитов, так и точность количественных измерений. Вместе с тем ЯМР дает огромные преимущества при оценке чистоты лекарственных препаратов. По сравнению с хроматографией и элементным анализом количественный ЯМР является почти универсальным методом обнаружения целевых веществ и обеспечивает прямое определение их чистоты или количественного содержания. Он широко используется для установления структуры химических соединений, проведения качественного и количественного анализов сложных смесей органических соединений [90, 91]. Преимуществом метода ЯМР является возможность определения стереохимии молекул (изомеров, конформаций) компонентов эфирных масел на основе данных изучения корреляций ЯМР-спектров со структурой соединений [92].

Таким образом, анализ литературы показал, что в настоящее время для выделения эфирных масел из хвойных растений главным образом используется метод перегонки с водяным паром в различных вариациях. Его применение предполагает дальнейшую очистку масла от воды, а также оптимизацию времени перегонки для различных растений с целью получения максимального выхода эфирного масла. Для анализа состава эфирных масел

с успехом используются как традиционные методы, дающие интегральные характеристики (сенсорные методы, показатель преломления, плотность), так и ультрасовременные методы ЯМР-спектроскопии и хроматографии с масс-спектральным детектированием.

1.3. Содержание и состав терпеноидов эфирных масел хвойных растений в различных биоценологических условиях

Качество сырья существенно зависит от биоценологических условий, что выражается в насыщенности древесной зелени эфирным маслом и его составе. Происходящие изменения определяются в виде индивидуальной, сезонной, возрастной, эндогенной и других изменчивостей. От химического состава эфирного масла зависят его аромат, терапевтические и токсикологические свойства. Знание состава масла позволяет правильно оценить его положительные свойства и риск возможных осложнений при неправильном составе композиции.

Химический состав эфирных масел может быть очень простым (2–3 основных компонента, составляющих 95–98% всего веса масла) и достаточно сложным (сотни компонентов по 0,1–1,0%), но в любом случае запах и аромат определяются наличием летучих компонентов с температурами кипения между 150 и 300°C [93, 94].

В составе эфирных масел хвойных пород растений принято выделять следующие группы однородных веществ: монотерпеновые и сесквитерпеновые углеводороды, а также их кислородсодержащие производные. Кроме того, они содержат незначительное количество кислот и фенолов [8, 95, 96]. В настоящее время для эфирных масел хвойных пород растений основные компоненты, а также диапазоны их содержания хорошо изучены и заложены в нормативно-техническую документацию, регламентирующую их качество [37, 97].

Химический состав хвойных эфирных масел представлен в основном группой терпенов (природные углеводороды с общей формулой $(C_5H_8)_n$) и их кислородных производных – терпеноидов. Они различаются по степени сложности, химическим и биологическим свойствам. Наименее сложный класс – монотерпеноиды и более сложный – сесквитерпеноиды – вместе образуют самую многочисленную и важную часть эфирных масел. Менее распространены

дитерпены. И, наконец, нортерпеноиды – небольшая, но очень важная в отношении качества запаха группа веществ, структурно находится между монотерпенами и сесквитерпенами. Терпеноиды в зависимости от своих структурных особенностей образуют подклассы, характеризующие типы связи (имеющие или не имеющие циклические структуры) [98]. К ним относятся: альдегиды, спирты, эфиры, кетоны, фенолы и оксиды (иногда также присутствуют кислоты, лактоны и соединения серы и азота).

В первую очередь, с практической точки зрения важным является вопрос о количественном содержании эфирных масел в растительном сырье. Данная характеристика служит основополагающей при определении практических аспектов использования тех или иных эфиромасличных растений. При этом, как отмечено в работе [37], содержание масел, выделяемых из различных эфирносов, указывается в весьма широких диапазонах, что свидетельствует о нестабильности представленной характеристики.

Как известно, эфирное масло распределено примерно в равном количестве между охвоенными побегами и стволом, хотя его концентрация в этих частях дерева существенно различается. К примеру, в стволе сосны обыкновенной содержится 0,2–0,5% от а. с. с., в побегах его концентрация выше и расхождения в выходе значительно 0,5–1,2% [99]. Следует также отметить, что в зависимости от выбора сырья варьируется не только выход, но и фракционный состав выделенных масел. Так, содержание эфирного масла, полученного из коры (0,3% от массы а. с. с.) ели сибирской (*Picea obovata* Ldb.), и древесной зелени (0,4%) отличается незначительно. Но следует отметить некоторую вариативность в количественном составе отдельных фракций [100]. Масло коры ели содержит 70,9% монотерпеновых углеводов, 5,6% – сесквитерпенов и 24,5% – кислородсодержащих соединений. В то время как эфирное масло из хвои ели имеет следующий состав: монотерпены – 67,7%, кислородсодержащие производные – 27,5%, сесквитерпены – 4,8%. Также авторы подчеркивают отличие в содержании 3-карена 16,0% и 12,4% в эфирном масле коры и древесной зелени соответственно.

В работе [52] авторами показано, что выход эфирного масла для хвойных пород растений Сибири достигает 1,77% для сосны обыкновенной и 5,4% – для пихты сибирской в пересчете на а. с. м. При этом указывается, что 90% масла отгоняется за 6–8 ч, полное выделение масла требует 15–24 ч.

Значительно меньше содержится эфирного масла в ели европейской. Содержание эфирного масла в коре 0,38% от а. с. с., в древесной зелени – 0,1–0,2% и древесине ствола и ветвей – 0,04% [101].

Как показано в ряде работ, компонентный состав эфирных масел весьма вариабелен даже в пределах одного вида растений и зависит от места их произрастания, климатических условий, стадии вегетации и технологии выделения масла [91, 102].

По данным работы [103], состав монотерпеновой части эфирного масла, полученного на промышленной установке из хвойной лапки *Pinus sylvestris* Сибирского региона, следующий (процент к фракции): сантен – следы, трициклен – 0,82, α -пинен – 52,72, камфен – 6,04, β -пинен – 7,60, мирцен – 5,71, 3-карен – 13,93, дипентен – 6,64, β -фелландрен – 4,69, терпинолен – 0,65, γ -терпинен – следы, борнилацетат – 0,89. Содержание данной фракции в нейтральной части эфирного масла составляет 69,68%.

Сесквитерпеновые углеводороды содержатся в эфирном масле сосны обыкновенной в количестве 15,81% (мас.) В их составе идентифицированы следующие компоненты (процент к фракции): α -лонгипинен – 0,11, иланген – 1,85, лонгициклен – 0,33, сибирен – 0,76, лонгифолен – 0,76, кариофиллен – 13,18, γ -муролен – 13,40, α -муролен – 53,70, δ -кадинен – 4,68. Особенностью соснового эфирного масла является значительное содержание углеводородов «кадалиновой группы» (только α - и γ -муролены составляют более 67% от суммы сесквитерпенов) и отсутствие бизаболена [104].

На долю кислородсодержащих производных приходится 8,25% от общего количества масла. Среди них найдены и идентифицированы (процент к суммарному маслу): камфора – 0,13, изоборнеол – 0,29, борнеол – 0,46, α -терпинеол – следы, борнилацетат – 4,18, δ -кадинол – 1,53, бизаболол – 0,13 [95].

Содержание свободных кислот и фенолов в сосновом эфирном масле незначительно и находится в пределах 0,34% и 0,21% соответственно [105, 106].

В ходе изучения вопроса о наличии специализированных терпеноидогенных структур установлено, что в ряде хвойных пород, в том числе сосне обыкновенной, они располагаются в хвое, первичной коре, во вторичной флоэме и древесине стебля, корня и репродуктивных органах [107]. В работе [108] представлен состав терпеновых компонентов эфирного масла из древесной зелени, хвои,

коры и древесины сосны обыкновенной, произрастающей в северо-западной части Красноярской лесостепи. Основными компонентами в эфирном масле, выделенном из различных частей растений, являются α - и β -пинен, камфен, 3-карен, лимонен.

Химический состав эфирного масла из древесной зелени, хвои, коры и древесины различается соотношением входящих в него компонентов, сами же компоненты обнаружены во всех образцах. Вклад монотерпеновых, кислородсодержащих и сесквитерпеновых компонентов в эфирных маслах из древесной зелени, хвои, коры и древесины сосны примерно одинаков, расхождение между их суммарным содержанием не превышает 5–8%. Больше всего в составе эфирных масел монотерпеновых углеводородов (около 70%), 20% приходится на сесквитерпеновые производные и менее 10% кислородпроизводных терпенов. Среди монотерпеновых углеводородов самое значительное варьирование в случае камфена (6,0 раз), среди кислородсодержащих веществ – для борнилацетата (7,0 раз), среди сесквитерпеновых производных кариофиллена (3,3 раза). При рассмотрении вклада превалирующих компонентов отмечается низкое содержание α -пинена в эфирном масле коры, которого почти в три раза меньше, чем в хвое, древесине и древесной зелени. 3-Карена в этом продукте, напротив, в 1,5–3,5 раза больше, чем в эфирных маслах указанных элементов дерева [108].

В работах [109, 110] изучался состав монотерпеновых компонентов эфирного масла хвои, обесхвоенных побегов, коры и других элементов сосны в других природно-климатических условиях произрастания. Также отмечен тот факт, что эфирное масло хвои сосны содержит больше α -пинена и меньше 3-карена, чем эфирное масло коры и обесхвоенных веток.

Достаточно подробно состав эфирного масла сосны обыкновенной рассмотрен в работе [111]. Авторы показали, что в составе масла преобладают монотерпеновые углеводороды, содержание которых колеблется от 50 до 90%. Во всех образцах были идентифицированы в качестве основных компонентов пинены, 3-карен, камфен, фелландрен, борнеол, α -терпинеол, борнилацетат, кариофиллен. При этом содержание отдельных компонентов эфирного масла сосны обыкновенной существенно зависело от географического произрастания деревьев.

В работе [112] представлен состав эфирного масла ели европейской (*Picea abies* Karst), полученного из древесины. Следует

отметить высокое содержание α -пинена (58,0%), β -пинена (24,0%) и низкое содержание камфена (3,0%) и лимонена (4,5%). Состав эфирного масла, полученного из корней, существенно отличается от данных, приведенных выше. Основными компонентами такого масла являются борнилацетат и танбергол [113]. Данные по эфирному маслу, полученному из хвои ели европейской [114] (α -пинен – 20%, β -пинен – 19%, камфен – 9%, лимонен – 25%), подчеркивают вариативность состава эфирных масел хвойных в зависимости от места локализации.

В целом ель европейская имеет богатый состав эфирного масла. Компонентный состав эфирного масла древесной зелени ели представлен преимущественно монотерпенами: β -пинен, β -мирцен, β -фелладрен, сантен, 3-карен, сабинен, камфен, трициклен, лимонен, α -пинен, α -терпинолен, фенхол, камфора, изоборнеол, борнеол, терпинен-4-ол, α -терпинеол, α -терпинолен, циклосативен, борнилацетат. В состав эфирного масла древесной зелени ели также входят и сесквитерпены: гумулен, лонгифолен, лонгициклен, α -цедрен, карофиллен, копаен, α -муролен, γ -муролен, α -баргамотен, α -фармензен, аромандрен, α -бисаболол, мууролол, α -кадинол [115].

Эфирное масло древесной зелени ели сибирской, по данным работы [95], имеет следующий состав: монотерпены – 71,36%, сесквитерпены – 5,95%, кислородсодержащие произведения терпенов – 20,84%, кислоты – 0,87%, фенолы – 0,62%. Кроме того, в данной работе идентифицировано и количественно измерено содержание 10 компонентов монотерпеновой фракции (процент от суммарного масла): сантен – 1,14, трициклен – 1,86, α -пинен – 15,49, камфен – 19,32, β -пинен – 5,46, мирцен – 2,60, 3-карен – 13,10, лимонен – 9,60, β -фелландрен – 1,67, терпинолен – 1,12. Для хвойных эфирных масел характерно высокое содержание α -пинена, однако особенностью эфирных масел ели является содержание большого количества камфена, превышающего долю α -пинена, а также значительного количества сантена и трициклена.

Сесквитерпеновый состав эфирных масел изучен методом газожидкостной хроматографии. Установлено наличие моно-, би-, три- и тетрациклических углеводородов, относящихся к различным структурным типам. Состав сесквитерпенов эфирного масла ели характеризуется равномерностью и широким разнообразием разных типов углеводородов. Превалирующим компонентом является лонгифолен, содержание составляет 29,68% от суммы сесквитерпенов.

Компонентный состав сесквитерпенов был следующий (процент): лонгипинен – 0,22, илаген – 0,43, лонгициклен – 0,16, лонгифолен – 1,76, кариофиллен – 0,66, γ -муролен – 0,41, α -гумулен – 0,84, бизаболен – 0,75, δ -кадиан – 0,04.

Основную часть кислородсодержащих соединений для елового масла составляет борнилацетат – 15,63% от массы масла, камфора – 2,44%, изоборнеол – 1,45%, борнеол – 0,92%, α -терпениол – 0,29%.

В небольших количествах в эфирных маслах всегда присутствуют свободные кислоты, которые можно разделить на смоляные и метилирующиеся метанолом. Их содержание в еловом масле составляет 72,73% и 21,43% от фракции соответственно.

Также в эфирных маслах хвойных было исследовано содержание фенолов [95]. Анализ данной группы соединений показал, что ведущим компонентом для елового масла является 3,5-диметилфенол (12,26% от фракции).

Компонентный состав эфирных масел в хвое и побегах зависит от многих факторов окружающей среды (влажности, освещенности, температуры, почв и т. д.) [116], поэтому одним из ключевых вопросов при исследовании хвойных эфирных масел является сезонная динамика содержания и состава. Некоторые практические результаты были представлены в работе [117] по годичной динамике содержания эфирного масла в охвоенных побегах ели сибирской. Его максимальное количество зафиксировано в сентябрьских образцах хвои, оно на 20–25% выше среднего уровня. В зимний период содержание эфирных масел медленно снижается и в начале весны составляет до 60% от сентябрьского. В марте – апреле с началом подготовки растения к вегетации происходит некоторое накопление масла, однако в мае – июне насыщенность хвои маслом вновь снижается в связи с расходом компонентов эфирного масла на рост и развитие хвои и побегов, формирование в них смоляных ходов. Высокая температура в летний период способствует улетучиванию терпеноидов, содержание их в хвое елей Красноярска снижается в 1,5 раза. Начиная с июля и до сентября отмечается накопление эфирного масла в хвое [117].

Аналогичные результаты по сезонной динамике выхода эфирного масла ели, сосны и пихты были представлены в работах [118–122]. Авторы также отмечают два максимума в содержании соснового масла в хвое: весенний – в мае и осенний – в сентябре.

Так, начиная с октября и до конца марта содержание эфирного масла сосны постепенно уменьшается (с 0,90 до 0,75%). Затем после

небольшого подъема (до 0,82%) оно вновь снижается (до 0,63–0,65% в июне) из-за расхода терпеноидных веществ на рост и развитие хвои и формирование смоляных каналов [119].

При переходе к состоянию покоя эфирное масло обогащается кислородсодержащими соединениями и сесквитерпенами. Содержание их в декабре составляет 40,2 и 5,3% соответственно. Также данная специфика была отмечена в работе по исследованию сосновых лесов Украины [123].

В ходе изучения состава монотерпеновой фракции эфирного масла из хвои подвидов сосны обыкновенной установлено, что эта фракция представлена одними и теми же компонентами. Однако наблюдается существенное различие подвидов по процентному содержанию отдельных компонентов в эфирном масле. Так, в эфирном масле из хвои сосны обыкновенной подвида лапландская содержание α -пинена по данным [124] составляет 58,1–59,5%, 3-карена – 14,7–16,1%; подвида лесная α -пинена – 35,6–71,8%, 3-карена – 10,2–29,1%; подвида сибирская α -пинена – 38,2–60,9%, 3-карена – 10,2–27,6%; подвида кулундинская α -пинена – 48,0–53,1%, 3-карена – 12,6–21,3%.

В то же время в пределах определенного ареала популяции сосны обыкновенной наблюдаются существенные различия в содержании отдельных компонентов эфирного масла. Среди деревьев сосны обыкновенной выделяют 9 групп, объединенных в три типа биосинтеза монотерпенов эфирного масла хвои [125]. Исходя из типа биосинтеза содержание α -пинена в «пиненистой» сосне достигало 54% и более. Для «коренистой» сосны основным компонентом являлся 3-карен, содержание которого достигало также более 55%.

И. И. Бардышев, Б. Г. Ударов [126] изучали изменение в течение вегетационного периода состава эфирного масла индивидуальных сосен, различающихся по типу биосинтеза монотерпенов терпентинного масла. Для сосны обыкновенной наиболее распространенными являются разновидности типа «пиненистая» и «каренистая». Смеси монотерпеноидов, выделенные из живиц данных сосен, содержали соответственно (проценты): α -пинен – 90,9 и 59,1, 3-карен – 0,1 и 30,5. Суммарное содержание монотерпеновых углеводородов в эфирном масле хвои обеих сосен максимальное весной (95–96%) и резко уменьшается к осени (для «пиненистой» сосны 64%, «каренистой» – 55%). Наоборот, значительно возрастает с весны до осени содержание смеси сесквитерпенов и кислородпроизводных терпенов (для «пиненистой» сосны до 36%, для «каренистой» – до 45%).

В составе монотерпеновых углеводов в эфирном масле хвои также наблюдаются сезонные колебания отдельных компонентов. Так, содержание α -пинена возрастает к осени для «пиненистой» сосны в 2,5 (с 21,7 до 54,9%), а для сосны «каренистой» – в 4 раза (с 6,4 до 23,5%). Содержание β -пинена в эфирном масле из хвои обеих сосен сравнительно невелико и максимально (4–3%) в летние месяцы. Содержание 3-карена в эфирном масле хвои «пиненистой» сосны невелико (0,1–3,2%) и максимума достигает в летние месяцы, а у «каренистой» сосны постепенно уменьшается с весны до осени (с 49,5 до 25,2%). Содержание лимонена в эфирном масле хвои «пиненистой» сосны резко падает с весны до осени с 37,4 до 2,1%. В эфирном масле «каренистой» сосны содержание невелико и максимально (1,6%) летом. Содержание β -мирцена в эфирном масле хвои обеих сосен максимально весной (для «пиненистой» – 26,3%, «каренистой» – 16,9%), а осенью уменьшается в 13 раз [126].

Затрагивая тематику изменчивости составов эфирных масел в связи с онтогенезом растения, нельзя не отметить влияние возрастной динамики. Ряд работ, проведенных в этом направлении, показал, что выход эфирного масла ели в ряду хвои 1, 2, 3-го года увеличивается от 0,72 до 1,17%. Хвоя 2-го года насыщена на 20–30%, а 3-го года – на 30–40% по сравнению с первым [127].

Однако результаты, полученные по исследованию влияния возраста деревьев пихты на содержание и состав эфирного масла древесной зелени [121], показывают увеличение выхода эфирного масла в возрасте 27–35 лет. Кроме того, авторы отмечают увеличение содержания моно- и сесквитерпенов с возрастом деревьев. А вот кислородсодержащей фракцией, напротив, богаты молодые деревья в возрасте 15–20 лет.

В ходе изучения составов эфирных масел хвойных имеются данные о влиянии географического места произрастания на образование и накопление эфирных масел сосны обыкновенной [128]. Исследовались масла, полученные из сырья, произрастающего на территории 6 стран: России, Турции, Португалии, Франции, Финляндии и Германии. Были выявлены существенные отличия в компонентном составе терпеноидов изученных масел по присутствию в эфирном масле мирцена, р-цимена, α -копаена, терпинеола, линалоола и β -бизаболена.

В работе [129] изучен состав и содержание компонентов эфирных масел хвои *Pinus sylvestris* (сосна обыкновенная), произрастающей

на севере Литвы. Самой преобладающей фракцией являются монотерпеновые углеводороды (26,4–41,3%) с основными составляющими компонентами α -пиненом 7,0–16,1% и 3-кареном – 5,2–14,3%. Среди оксигенированных монотерпенов доминирующим компонентом выступал борнилацетат – 1,1–3,9%. Сесквитерпеновые углеводороды составляют 19,4–26,0% масла. Количество основных сесквитерпенов β -кариофиллена и δ -кадинена составляло 2,6–5,8% и 2,3–5,9% соответственно.

При этом, как и ранее, в пределах определенного ареала популяции наблюдаются существенные различия в содержании отдельных компонентов эфирного масла. У хвойных существует индивидуальная изменчивость в количестве и качестве эфирного масла у разных экземпляров одного и того же вида растений. Данный вопрос рассматривается для эфирного масла пихты [121] и отмечается разброс значений выхода эфирного масла от 2,91 до 4,17%, а также его основных компонентов борнилацетата – 26,3–36,8% и камфена – 16,2–28,9%.

Исследования подвидов сосны обыкновенной по содержанию эфирного масла из отдельных частей растений (хвоя, кора древесины) выявили существенные различия. Установлено, что наибольшее количество эфирного масла содержится в коре, наименьшее – в древесине. Самым большим содержанием эфирного масла в коре и хвое отличается сосна из северных районов (лапландская), произрастающая в относительно холодном умеренно континентальном климате. Мало отличается от нее по выходу эфирного масла из коры и хвои сосна сибирская, район произрастания которой характеризуется большей суровостью климатических условий. В древесине сосны сибирской эфирного масла содержится на 8,9% больше, чем в древесине сосны лапландской. Сосна лесная, произрастающая в средней полосе европейской части бывшего СССР, т. е. в более благоприятных условиях, чем лапландская, сибирская и кулундская, имеет существенно меньшее количество эфирного масла в хвое, коре и древесине. На последнем месте по содержанию эфирного масла стоит сосна крючковатая, произрастающая в наиболее обеспеченных теплом и влагой горных районах Кавказа [130]. Следовательно, содержание эфирного масла в хвое, коре и древесине 1–4-летних побегов сосны обыкновенной закономерно увеличивается по мере ухудшения климатических условий.

В исследованиях [131] отмечено, что чем восточнее район (чем более континентальный климат) происхождения семян, тем меньше

содержится 3-карена и больше α - и β -пиненов в эфирном масле хвои и побегов климотипов сосны.

Работа [118] посвящена исследованию ели сибирской, однако представленные данные несколько отличаются от рассмотренных ранее. Основу эфирного масла хвои ели представляют монотерпеновые углеводороды, на которые приходится 60–65% общей суммы летучих терпеноидов. Содержание α -пинена, камфена и 3-карена составляет 13,4%, 16,4% и 9,8% соответственно, что несколько ниже, чем в работе [95]. Однако камфен также основной компонент монотерпеновой фракции.

Содержание кислородсодержащих и сесквитерпеновых соединений составляет 37,7%, что также несколько выше содержания аналогичных фракций в работе [95]. Наибольший вклад в кислородсодержащую фракцию вносит борнилацетат – 25–35% от суммы всех компонентов масла. Вместе с другим представителем камфановой группы (камфорой) их вклад в еловое масло около 40%. В состав кислородсодержащей фракции входят и другие производные монотерпенов: терпениолы, борнеол, терпенилацетат, фенхон, фенхол и т. д.

Значительное количество работ посвящено изучению составов эфирных масел, полученных из разных видов сосны и ели. Так, детальный анализ эфирного масла сосны 46 видов проведен авторами работы [132]. Показано, что монотерпены, сесквитерпены преобладали во всех маслах сосны с присутствием монотерпеновых углеводородов α - и β -пинена и сесквитерпенового углеводорода гермакрена-D.

Исследования изменчивости моно- и сесквитерпенов трех видов елей в Китае [133] показали, что содержание основных монотерпенов, таких как α -пинен, β -пинен и лимонен, значительно отличалось. К примеру, содержание α -пинена для видов *Pinus (P.) armandii*, *P. tabulaeformis*, *P. bungeana* составляло 4,27% и 37,7% соответственно. Содержание камфена менялось незначительно: от 0,44 до 0,64%. Кроме этого, наблюдалось достаточно высокое содержание таких сесквитерпенов, как β -кариофиллен и кадинен.

Изучение состава *Pinus densiflora* [134] показало, что α -пинен является основным компонентом для данного вида сосен, масло также богато мирценом и сесквитерпенами, такими как β -фелландрен, β -кариофиллен и гермакрен D. Авторы работы [135], посвященной исследованиям эфирного масла *Pinus peuce* Griseb., сообщают об идентификации 58 компонентов в составе соснового масла и отмечают

α -пинен (36,5%) и гермакрен D (11,4%) как преобладающие компоненты. Значительный вклад, свыше 4%, оказывают следующие компоненты: камфен, борнилацетат, β -пинен, β -кариофиллен и β -фелландрен.

Эфирное масло ели *Picea omorika* природных популяций охарактеризовано в источниках [136] и [137], в которых авторы отмечают три основные составляющие эфирного масла – борнилацетат (29,2%), камфен (18,7%) и α -пинен (12,9%). Компоненты с содержанием свыше 1%: α -кадинол – 6,1, лимонен – 5,8, сантен – 3,5, δ -кадинен – 2,3, трициклен – 2,1, мирцен – 1,6 и β -пинен – 1,2.

Состав ели аянской (*Picea ajanensis* Fisch.), ели езо (*Picea jezoensis*) и сизой ели (*Picea glauca* (Moench) Voss.) [114] характеризуется более низким содержанием α -пинена до 11% и высоким содержанием β -кариофиллена (23%). Сизая ель отличается высоким содержанием камфоры – 20–46% и борнилацетата – 15–53%.

Таким образом, в составе эфирных масел хвойных растений в основной массе присутствуют одни и те же соединения, но в разных количествах. Содержание компонентов зависит от многочисленных факторов (возраст, сезон, географические условия и т. д.). Приведенные литературные данные свидетельствуют о высоком научном интересе к вопросам изучения составов эфирных масел. Однако эти сведения не только весьма противоречивы, но, самое главное, не описывают аналогичные закономерности для хвойных пород растений на территории Республики Беларусь.

1.4. Химический состав продуктов метаболизма хвойных растений в условиях техногенного загрязнения

Техногенное загрязнение биосферы является одной из глобальных проблем современности. Несмотря на значительные усилия по контролю и снижению эмиссий вредных веществ, оно наносит огромный ущерб природе.

1.4.1. Влияние промышленных загрязнений на химический состав экстрактивных веществ растений. Поступление загрязняющих веществ из атмосферного воздуха в природные или искусственные сообщества растений является сложным процессом. Часть поллютантов проникает в растения через листья, часть – через корневую систему. Благодаря явлению листопадности

древесные растения способны избавляться от части токсичных соединений, накапливающихся в них [138]. Однако большая часть опавших листьев оказывается в непосредственной близости от деревьев, особенно в густых насаждениях, чем обеспечивается вторичное загрязнение верхнего слоя почвы токсикантами, содержащимися в ассимилирующих органах. Таким образом, основным путем поступления токсичных компонентов среды, в том числе и металлов, является корневая система.

В зависимости от уровня загрязнения, а также продолжительности его воздействия у растений развиваются повреждения (нарушения) различного характера. Выделяют повреждения скрытые, хронические и острые (видимые). Видимые признаки повреждения возникают после того, как медленно накопленные физиолого-биохимические и структурно-функциональные изменения нарушат деятельность буферных механизмов [139].

К видимым признакам повреждения хвойных растений относят: сокращение жизни хвои, массовый некроз ассимилирующей поверхности, уменьшение размеров хвои, что ведет к увеличению общей ажурности кроны и снижению фотосинтезирующей площади, отмиранию корневой системы, усилению деятельности насекомых-вредителей и других патогенов, а также повышение чувствительности деревьев к климатическим стрессам (заморозки, засухи) [140–142].

От индустриальной эмиссии наиболее сильно страдают хвойные породы деревьев, хвоя которых подвержена воздействию атмосферных загрязнителей на протяжении нескольких лет [143]. Ассимиляционный аппарат хвойных отличается высокой чувствительностью к загрязнению окружающей среды. Дефицит или токсичность элементов для растений может быть выявлен на основе химического состава ассимилирующих органов древесных растений, в котором, как известно, наиболее тесно «связаны и переплетены» их накопление и обезвреживание.

Способность растений поглощать и аккумулировать значительное количество загрязняющих среду веществ широко исследовалась в работах [144–150]. Причем содержание химических элементов в листьях и хвое коррелирует с уровнем техногенного загрязнения местопроизрастания. У хвойных пород наличие химических элементов в хвое зависит от возраста и поры года. Исследования показали, что наиболее ядовитыми как для высших

растений, так и для ряда микроорганизмов являются Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd [151].

В целом факторы, вызывающие повреждения и нарушения лесных экосистем, по происхождению делятся на природные и антропогенные. Антропогенные факторы, оказывающие неблагоприятное воздействие на экосистемы лесов: выбросы промышленных производств (серный ангидрид, сероводород, аммиак, окислы азота, фтор и фтористый водород), пылевидные выбросы промышленных производств (сажа, цемент, органическая пыль, тяжелые (Ni, Cu, Pb, Co, V, Cr, Cd, Hg, Zn, Sb, Sr, Sn и др.) и токсичные (W, Mn, Pt, Ag, Au, Fe, Al) металлы). Средний уровень загрязнения лесов Минска тяжелыми металлами превышает фоновые показатели. У крупных автомагистралей, предприятий тяжелого машиностроения и локальных источников эмиссий концентрации загрязнителей поднимаются до уровней токсичных для человека, растений и животных [152–154].

Известен целый ряд механизмов резистентности, посредством которых растения, подобно другим организмам, способны противостоять чрезмерному накоплению токсичных элементов в своих тканях. К таким механизмам относятся экскреция и эксклюзия, комплексообразование, иммобилизация, биохимические изменения и т. п. [155, 156]. В отношении ксенобиотических (чужеродных) элементов данные механизмы будут включаться раньше, т. е. при значительно менее высоких концентрациях, а для биогенных элементов – позже, лишь по достижении определенного порога избыточности [157].

Большинство минеральных элементов питания участвуют в разных процессах обмена веществ. Недостаток в одном элементе приводит к тому, что определенные функции биохимических и физиологических реакций у растений не выполняются, что вызывает нарушение у них обмена веществ. Причем ионы или соединения одного и того же элемента у разных видов могут вызывать различные изменения [158].

Азот – важнейший питательный элемент растений, влияющий на белковый обмен и все процессы обмена веществ в них. Устойчивость растений в значительной мере обуславливает азотный обмен – один из основных процессов метаболизма. Промышленное загрязнение даже в слабых концентрациях оказывает существенное влияние на состав и свойства белков вследствие нарушения их структуры и процесса гидролиза [159, 160].

В условиях влияния на растения промышленных эмиссий наблюдается изменение ферментной активности. В хвое ели отмечается снижение активности пероксидазы при повышении концентрации сернистого газа и озона в воздухе [161]. Также наблюдается увеличение в зависимости от техногенного фактора содержания аскорбиновой кислоты как защитного вещества от озонового стресса [143]. В то же время жесткие условия промышленного загрязнения (концентрации поллютантов в воздухе в 4–30 раз превышают уровень среднесуточных ПДК) вызывают резкое снижение содержания аскорбиновой кислоты у хвойных, что указывает на развитие реакций повреждения [162].

В большинстве работ, посвященных влиянию антропогенных факторов на хвойные растения, прежде всего отмечается увеличение общего содержания свободных аминокислот в хвое сосны [119, 163–165].

Токсичные поллютанты влияют на содержание вторичных метаболитов, что подтверждается рядом работ [166, 167]. Отмечается повышение содержания фенольных соединений под действием техногенного стресса различной специфики. В хвое ели европейской под действием газообразных оксидов серы возростал уровень экстрактивных фенолов [168], также авторы отмечают снижение содержания шикимовой кислоты под действием различных концентраций озона в хвое ели обыкновенной.

Атмосферное загрязнение оказывает влияние на генеративную сферу хвойных, формирующую будущее потомство. Так, под действием поллютантов у сосен увеличивается число аномальной пыльцы, падает способность пыльцевых зерен накапливать крахмал, снижается прорастающая способность пыльцевого зерна [169, 170].

Хвойные леса особенно страдают от диоксида серы, который является сильнодействующим ассимиляционным ядом. Чувствительность к нему убывает в последовательности ель – пихта – сосна – лиственница [171].

Легкие хронические повреждения хвойных пород наблюдаются при среднегодовой концентрации SO_2 10–30 мкг/м^3 . Основным объектом SO_2 становятся хлоропласты, липопротеидные комплексы которых являются главным местом протекания метаболических процессов. Уменьшается средняя продолжительность жизни хвои. Средние хронические повреждения хвойных наблюдаются на бедных почвах при среднегодовой концентрации SO_2 20 мкг/м^3 ,

на богатых – 40 мкг/м³. Кроме снижения скорости фотосинтеза и укорачивания средней длины хвоинок, появляется стрессовая транспирация, обусловленная потерей устьичной реакции. Падает концентрация хлорофилла, происходит плазмолиз клетки, снижается активность хлорофиллазы. Цвет хвои становится серым или желтым, наблюдаются обилие грибковых болезней и уменьшение числа клеточных слоев прирастающей древесины [172].

Для установления причины разной устойчивости хвойных растений и тенденций приспособления к токсикантам, выявления влияния конкретного поллютанта, исключая действия других факторов внешней среды (погодных условий, места произрастания), выяснения летальной дозы поллютантов в ряде работ проводились эксперименты в контролируемых условиях по влиянию кислотных дождей на растительные объекты [173–175]. Авторами отмечаются существенные изменения в морфологии и режимах питания растений: хвойные породы особенно сильно страдают от диоксида серы (пихта, ель, сосна обыкновенная, лиственница). При этом именно хвойные породы растений наиболее устойчивы к воздействию основной массы токсичных и вредных веществ [173].

В процессе фумигации саженцев сосны двуокисью серы установлено, что в качестве защитной реакции в хвое сосны усиливается процесс образования в составе эфирных масел легколетучих компонентов. После воздействия SO₂ содержание α-пинена в эфирном масле увеличилось с 14,30 до 50,62%. Выросло также количество камфена. Содержание 3-карена осталось почти неизменным. Причем под воздействием сернистого ангидрида в клетках мезофилла хвои происходили значительные структурные преобразования, которые заключались в видоизменении вакуолярного аппарата клеток, превращениях таннина, накоплении липидных включений, изменении размеров и формы пластид [175, 176].

В то же время степень и характер повреждений зависят от концентрации, продолжительности воздействия SO₂ и эндогенных факторов хвои, связанных с активностью растений, которая, в свою очередь, регулируется в зависимости от периода года, температуры, влажности, состояния тургора и т. д. [177]. В ходе проведенных исследований установили, что хвоя пихты повреждалась в том случае, если накопление SO₂ происходило быстро, т. е. имело место заметное увеличение в содержании серы за короткий промежуток времени. С другой стороны, значительно большее количество SO₂

могло накапливаться в хвое без повреждающего эффекта, если поглощение газа происходило медленно за длительный промежуток времени. Кроме того, в ходе изучения других хвойных пород к воздействию SO_2 в естественных условиях их произрастания получили следующий ряд по степени возрастания устойчивости: лиственница – двуглазая пихта – ель Энгельмана – белая сосна – желтая сосна – кедр – серебристая пихта – белая пихта [178].

Обработка саженцев кислотным дождем (рН 2,8) вызывает еще более резкие качественные и количественные изменения физиологических процессов, протекающих в тканях хвои, что связано с разрушением слоя эпикутикулярного воска хвои [179], вследствие чего поллютант может проникать внутрь хвои не только через устьица, но и через претерпевший изменения слой кутикулы [180, 181].

Исследования динамики интегральных физиолого-биохимических параметров в древостоях ели европейской в зонах распространения химических отходов крупнейших промышленных предприятий Беларуси показали, что для биомониторинга и фитоконтроля загрязнения воздушной среды газообразными соединениями серы и азота целесообразно регистрировать изменения следующих параметров: содержание общего, белкового и небелкового азота; кислоторастворимых и кислотонерастворимых фракций фосфорных соединений; активность ферментов; уровней аккумуляции соединений серы и азота; соотношения макро- и микроэлементов, а также кислотность клеточного содержимого [182].

При исследовании накопления эфирного масла у ряда хвойных пород, произрастающих в Киеве, установлено, что под влиянием техногенной нагрузки происходит снижение его содержания в охвоенных побегах. Для ели обыкновенной – 47,4–70,6% от контроля, можжевельника казацкого – 53,8–84,8% и сосны обыкновенной – 62,3–100% такая ситуация наблюдается практически на всем протяжении вегетационного периода [183]. Подобное варьирование содержания эфирного масла свойственно и хвое европейских еловых насаждений [184].

При нарастании аэротехногенной нагрузки вначале происходит уменьшение содержания эфирного масла в хвое вследствие замедления скорости биосинтеза фитиоорганических веществ, включая и терпеноиды, а далее наблюдается увеличение в связи с включением механизмов образования защитных, в том числе терпеноидных веществ.

В результате процессов, вызванных повреждением клеток, происходит деградация липидов и белков [185], образуются летучие и нелетучие соединения, которые относят к так называемым стрессовым метаболитам, в том числе терпеноиды, фитогормоны (гибберелловая кислота, абсцизовая кислота) и фенолы [186]. При этом вторичные метаболиты превращаются в активно действующие соединения [187]. В растении может идти постоянное обновление терпенов, разрушение их и включение в метаболизм [107]. По данным исследований [188], эфирные масла выполняют защитную роль в физиологических процессах, происходящих в организме растений в различных стрессовых ситуациях.

Значительные изменения наблюдаются в качественном составе эфирных масел. Как отмечалось ранее, процесс синтеза терпеноидных соединений – многостадийный, образование промежуточного карбокатиона идет при участии ионов магния или марганца [189]. Изменение минерального состава, следовательно, может менять механизм биосинтеза.

Вопросы изменчивости состава эфирных масел хвойных под воздействием антропогенной нагрузки были исследованы в ряде работ. Так, в работе [190] отмечается возрастание летучих компонентов сосны обыкновенной, особенно α -пинена. Автор подчеркивает, что одновременное воздействие тяжелых металлов и двуокиси серы имеет синергический эффект, а реакция растения носит двухфазный характер (в первой фазе наблюдается усиленный синтез α -пинена, во второй – угнетение метаболических процессов).

Действие сернистого ангидрида как основного загрязнителя исследовалось в работе [191]. Было установлено, что содержание α -пинена в наиболее загрязненных образцах достигает 46,0% от суммы эфирных масел и 3-карена – до 22%. Аналогичные результаты представлены авторами работы [192].

Данные работы [193] свидетельствуют о влиянии загрязнения атмосферы на общее содержание эфирного масла в хвое сосны, подчеркивая его уменьшение в наиболее загрязненных районах. Кроме того, авторы отмечают снижение вклада 3-карена в 2 раза, что предположительно обуславливается его окислением. Варьирование содержания сесквитерпеноидов противоположно изменению монотерпенов, их содержание увеличивается с ростом техногенной нагрузки, причиной чего может служить слабая зависимость биосинтеза сесквитерпенов от освещенности.

Изменение компонентного состава эфирного масла хвои сосны обыкновенной, в частности снижение вклада монотерпеновой фракции и возрастание массовой доли кислородсодержащих соединений, отмечено в работе [194]. В ходе исследований авторами идентифицировано 26 компонентов терпеновой фракции эфирных масел: из них 14 – монотерпены и 23 – сесквитерпены. Показано влияние эдафических условий эмбриоземов отвала и возраста деревьев на состав терпенов хвои сосны обыкновенной. Установлено повышение количества терпенов у растений второго класса возраста в сравнении с более молодыми деревьями.

В работах [195, 196] проведена оценка состава эфирных масел в хвое сосны обыкновенной, произрастающей в районах, затронутых цементным и нефтеперерабатывающим заводами. Наиболее сильно были загрязнены образцы с цементного завода. Такие масла имели высокую концентрацию γ -терпинена, оксида кариофиллена. Отмечается наличие в них 3-карена, α -терпинена, γ -терпинена и терпинолена. В образцах, отобранных на нефтезаводе, в эфирном масле отмечена высокая концентрация сабинена, β -пинена, 1-эпи-кубенола. Также обнаружены камфен, сабинен, β -пинен, мирцен, α -кадинен. В целом во всех образцах наблюдается увеличение количества некоторых дитерпенов и уменьшение компонентов эфирных масел с более короткой цепью.

Интересно отметить работу [197], в которой авторы провели детальный анализ эфирного масла сосны обыкновенной, выделенного из почек. Методом хроматографии ими обнаружено порядка 162 индивидуальных компонентов. Установлено, что с увеличением техногенного загрязнения количество эфирного масла уменьшается, изменяется его компонентный состав. Доминирующими компонентами в составе фракции монотерпенов являются карен, α -пинен, β -фелландрен, β -пинен, терпинолен, β -мирцен; в составе сесквитерпенов – α -лонгипинен, лонгифолен, кариофиллен, кадинен и спатуленол.

В результате исследования литературных данных по влиянию антропогенных факторов на содержание и состав эфирного масла хвои ели следует отметить работы [118, 198]. Авторами получены результаты, подтверждающие увеличение содержания терпеноидных соединений в хвое с ростом техногенного загрязнения, однако при этом сохраняется характер сезонных изменений общего вклада

эфирного масла. Предполагается, что данный факт обусловлен интенсификацией биосинтеза терпеноидов как ответной реакции растительного организма на неблагоприятное воздействие среды. Компонентный состав загрязненных участков отличается от чистых незначительно, хотя для загрязненных образцов характерно появление дополнительных соединений. Кроме того, существенно различается содержание многих компонентов.

В эфирном масле хвои ели сибирской, произрастающей на загрязненных участках, убывает содержание α -пинена, лимонена, камфоры и особенно камфена, напротив, возрастает доля кислородсодержащих соединений, особенно борнилацетата. Отмеченные преобразования связаны с проникновением в растения поллютантов и различными химическими изменениями, к примеру реакции камфена с органическими кислотами с образованием эфиров борнеола [199, 200].

В работе [174] рассмотрены изменения в составе эфирного масла *Picea abies* (L.) Karst под влиянием озона и кислотных дождей. Установлено существенное снижение содержания монотерпенов под влиянием токсичных поллютантов.

1.4.2. Накопление радионуклидов в растительной биомассе растений и влияние на состав экстрактивных веществ. Среди техногенных загрязнений окружающей среды особое место занимает загрязнение территорий радиоактивными элементами. Авария на Чернобыльской АЭС привела к загрязнению радиоактивными элементами обширной территории Республики Беларусь. Общая площадь лесов, загрязненных радионуклидами, в Республике Беларусь составила 1719,8 тыс. га [201]. При этом сосновые насаждения задержали в 2–3 раза больше радионуклидов по сравнению с лиственными, что объясняется высокой задерживающей способностью хвои [202–211], а также слабым развитием листвы у лиственных деревьев в период аварии [212].

До аварии на Чернобыльской АЭС большинство экспериментального материала было получено на гамма-полях либо при облучении семян и молодых растений в лабораторных условиях, после аварии – в естественных условиях. Данные о высокой радиочувствительности хвойных древесных пород получены еще в 60-х гг. XX ст. [213]. Из всех древесных пород, произрастающих на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению

в результате аварии на Чернобыльской АЭС, сосна обыкновенная отличается самой высокой радиочувствительностью: по сравнению с лиственными породами – почти на порядок величин выше [214–217]. Летальная доза для сосны в период вегетации при остром облучении составляет 3,5 крад и выше, тогда как для березы при дозах 6–100 крад наблюдается преждевременное пожелтение и опадение листьев (ускорение листопада составляло 20–30 дней), а при дозе 12–60 крад – уменьшение прироста древесины березы по диаметру [218]. При этом было выявлено, что в состоянии покоя радиостойчивость сосны в 1,6 раза больше, чем в стадии роста [219, 220].

Повреждение деревьев от радиации в 1986 г. происходило в период активного роста. При исследовании в 1986 г. анатомического строения древесины сосны *Pinus sylvestris* L., подвергшейся радиационному воздействию, особенно при дозах 3–4 Гр и выше, были отмечены следующие нарушения: выпадение отдельных рядов трахеид, искривление и расширение радиальных лучей, появление серии недооформленных травматических смоляных ходов и групп клеток паренхимы, нарушение рядности трахеид, в частности их раздвоение. Крупные трахеиды часто имели неправильную форму. Это вызвано действием ионизирующего излучения на морфогенетическую деятельность камбия. В последующие годы наблюдается восстановление структуры древесины, ее водопроводящей функции [221].

При аварии на Чернобыльской АЭС воздействие радиационного фактора на растения складывалось из трех источников: внешнего облучения от радионуклидов при прохождении парогазовых аэрозольных облаков, а также осевших на поверхности почвы и задержанных фитомассой деревьев лесонасаждения; контактного – от излучения радионуклидов, осевших на поверхности данного дерева, внутреннего – от инкорпорированных радионуклидов. В первый период после аварии (с 26 апреля по 1 июня 1986 г.) основная часть дозы облучения (около 80%) древесного яруса была обусловлена внешним облучением [222].

Постепенно с поверхности растений радионуклиды удалялись за счет смывания осадками и сдувания ветром, а также за счет опадения отмерших элементов биомассы. Период получищения крон деревьев от радиоактивных веществ оценивается неоднозначно. Отмечается, что за 3–4 недели с поверхности надземной фитомассы лесных растений была удалена половина крупнодисперсных или

слабозакрепленных радионуклидов [223, 224]. Через 3 мес. в надземной части насаждений осталось 13–15%, а через год – 6–7%. По другим оценкам, период полураспада лиственных насаждений составлял 5 мес., а хвойных до 11 [225]. Помимо этого, очищение растений происходило и в результате распада короткоживущих радионуклидов [226], что привело к снижению примерно в 50 раз мощности дозы в кронах деревьев к концу июня 1986 г. [227].

Основная масса радиоактивных веществ перешла в лесную подстилку и в верхний слой почвы. Именно из него через 4–5 лет в лиственном лесу и через 8–10 лет в хвойном (что обусловлено особенностями в скорости вертикальной миграции радионуклидов и более быстрой минерализации листьев по сравнению с хвоей) начинается активное поступление радионуклидов в древесные растения через корни [228, 229].

Происходило также некоторое внекорневое поступление радионуклидов, находящихся в составе мелкодисперсной компоненты выпадений (газовой или аэрозольной), через ассимилирующие органы растений и последующее распределение их непосредственно внутри растения [230–232]. Следует отметить, что аэрозольное загрязнение хвои в кронах, растущих на опушках молодых особей сосны, уменьшается сверху вниз, различаясь по ярусам в некоторых случаях в несколько раз [233].

В настоящее время круговорот ^{137}Cs в лесных фитоценозах поддерживается преимущественно за счет опада и подстилки [234]. Поэтому динамика содержания радионуклидов в растениях определяется в основном почвенно-геохимическими условиями и в различных биогеоценозах неодинакова [235].

В работе [236] представлены сведения о загрязнении ^{137}Cs лесного фонда Республики Беларусь. В целом в нашей стране радиоактивному загрязнению подверглась территория общей площадью около 1800 тыс. га. Наибольшая площадь лесов загрязнена в Гомельской и Могилевской областях, в которых больше всего идет добыча экстрактивных веществ древесины в Республике Беларусь [237].

Радиоактивные изотопы, находящиеся в почве, как правило, переходят в корневые системы растений точно так же, как и стабильные изотопы тех же элементов [238]. Изучение поведения долгоживущего радионуклида ^{137}Cs показало, что радиоцезий сосредоточен в слоях 0–5 см и 5–15 см. С течением времени после радиоактивного загрязнения местности содержание обменных форм ^{137}Cs снижается

вследствие необратимой фиксации радионуклида почвой. Радиоизотоп ^{90}Sr находится в почвах в подвижном состоянии более длительное время, что определяет его интенсивное поступление в растения и высокое накопление в них [239, 240].

Распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr в древесных растениях при корневом поступлении в целом повторяет распределение их неизотопных макроаналогов – калия и кальция. ^{137}Cs , как и калий, накапливается в физиологически активных органах и тканях (в ассимилирующих органах текущего года формирования, побегах текущего года, наружных частях камбия и т. д.), ^{90}Sr – в составе оксалата кальция аккумулируется в клеточных стенках органов и тканей с низкой метаболической активностью (в ядровой части древесины, коре, хвое прошлого года формирования) [241].

Установлено, что радионуклиды больше всего скапливаются в хвое (листьях), затем в коре, ветвях, меньше всего их в древесине [242–244]. При этом различия между минимально и максимально накапливающими органами (древесиной ствола и ассимилирующими органами текущего года формирования) достигают 15-кратной величины по ^{137}Cs . Наравне с хвоей (листьями) накапливать радионуклиды способны семена древесных растений. С увеличением гамма-фона и плотности загрязнения территории отмечается рост их удельной радиоактивности [245]. Интересно отметить, что в хвое сосны радионуклиды накапливаются значительно меньше, чем в хвое ели [202].

И. М. Булавин, исследуя сезонную динамику содержания ^{137}Cs в ассимилирующих органах сосны, выявил, что концентрация радиоцезия в хвое текущего года претерпевает значительные изменения в годовом цикле. Максимальное значение наблюдается весной, к осени они постепенно снижаются. Такая же закономерность отмечена и для хвои старших возрастов, однако стабилизация содержания ^{137}Cs в них наступает значительно раньше (июнь – июль), а пределы колебания концентрации меньше. В конце вегетационного периода содержание радиоцезия в хвое текущего года более чем в 2 раза превышает содержание его в двухлетней хвое. Ввиду специфики метаболизма растений радионуклиды, кумулируясь в тканях, практически не выводятся из них. При периодах полураспада десятки ^{90}Sr , ^{137}Cs и сотни лет ^{239}Pu у многолетних растений эти радионуклиды будут обуславливать облучение в течение всего онтогенеза [246].

Накопление радионуклидов в тканях растений приводит к существенному влиянию на процессы образования экстрактивных веществ. Так, один из основных показателей физиологической активности ассимиляционного аппарата растений – наличие в нем необходимого количества хлорофилла. Загрязнение почвы радионуклидами (в пределах 100–220 Ки/км²) приводит к увеличению общего содержания зеленых пигментов примерно на 10–20% по сравнению с контролем. При дальнейшем нарастании радиационной нагрузки на почву (до 380 Ки/км²) наблюдают снижение хлорофилла в хвое сосны до уровня контрольного варианта, при плотности загрязнения выше 500 Ки/км² величина этого показателя снижается на 11–15% по сравнению с контролем. При этом хлорофилл *a* является более радиочувствительным по сравнению с хлорофиллом *b*. В то же время при нарастании в почве продуктов распада отмечается устойчивая тенденция увеличения (на 20–30%) содержания каротиноидов в хвое, что приводит к частичному изменению окраски (особенно на ее концах) до буроватых и золотисто-желтых тонов [247].

С увеличением поглощенной дозы сосной обыкновенной прослеживается тенденция роста белка в хвое. Так, в контроле содержание белка в однолетней хвое 60 мг/г, при увеличении удельной активности до 13 100 Бк/кг содержание белка увеличивается до 85 мг/г, для двухлетней хвои в контроле – 85 мг/г, при удельной активности 3200 Бк/кг – 115 мг/г [248].

В исследованиях [249] установлено, что под влиянием ионизирующего излучения жирные кислоты подвергаются декарбоксилированию с образованием углеводородного радикала. При этом нестабильные радикалы могут взаимодействовать с неповрежденными молекулами, друг с другом и кислородом; реакции приобретают цепной характер. Конечными продуктами радиационно-химических превращений жирных кислот являются карбонильные соединения, альдегиды, кетоны, спирты, СО₂, вещества, молекулярная масса которых выше чем у вступающих в реакцию соединений.

В хвое сосны, подвергшейся повреждающему облучению, отмечено повышенное содержание крахмала в хлоропластах, что является следствием нарушения метаболических процессов в хвое, особенно в транспорте углеводов. Это привело к их накоплению в ассимиляционной ткани [250].

Под влиянием высоких доз ионизирующего излучения изменяются структурные и химические свойства древесины, ослабляются лигнин-полисахаридные связи [251]. Облучение в дозах 1,15–4,13 Р/20 ч

приводило у сосны жесткой к снижению активности васкулярного камбия, задержке лигнификации ксилемных элементов, нарушению строения производных камбия [252, 253].

В ходе долговременного мониторинга района расположения пяти АЭС в Японии отмечена ведущая роль ионизирующего излучения в повышении частоты мутаций [254]. Увеличение частоты мутаций отмечено также в репродуктивных и вегетативных органах сосны обыкновенной, произрастающих в непосредственной близости от хранилища отходов ЛСК «Родон», в районе Семипалатинского полигона и в 30-километровой зоне ЧАЭС [255, 256].

Таким образом, токсичные вещества и токсичные элементы могут оказывать существенное влияние на процессы биосинтеза основных компонентов древесины, а также на качественные и количественные характеристики эфирного масла хвойных растений. Радиоактивные элементы эффективно накапливаются в структурах растений. Воздействие радиоактивных загрязнений на растения приводит к существенным изменениям как морфологических структур, так и химического состава метаболитов растений. При этом следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о влиянии радиоактивного излучения на химический состав эфирных масел. Кроме того, анализ влияния техногенных факторов на химический состав эфирных масел хвойных растений, произрастающих в условиях Республики Беларусь, ранее не проводился.

1.5. Практическое значение эфирных масел хвойных растений и отдельных терпенов

В последние годы в пищевой, парфюмерно-косметической промышленности, бытовой химии и сельском хозяйстве резко возрос спрос на натуральные биологически активные добавки на основе растительного сырья. Фармацевтическая промышленность традиционно использует растительное сырье и эфирные масла для производства различных фитопрепаратов с высокой биологической активностью [257].

Хвойные растения отличаются высоким содержанием биологически активных веществ, которые могут с успехом использоваться в различных отраслях промышленности.

1.5.1. Эфирные масла при производстве фармацевтической продукции. Эфирные масла хвойных обладают высокими бактерицидными свойствами, играют важную роль в

очищении воздуха от болезнетворных микроорганизмов, охране здоровья человека [258].

Они могут служить прекрасными транспортными средствами для лекарственных веществ, помогая им проникать в различные органы и ткани человека, обеспечивая достаточный, а главное, точно направленный терапевтический эффект. Эфирные масла легко проникают через кожные покровы и быстро включаются в системный кровоток. Так, скипидар, эфирные масла сосны, пихты, ели проходят через кожу за 20 мин, эвкалиптовое масло – за 20–40 мин, масло мяты, лаванды, герани, кориандра – за 60–100 мин. Благодаря большой проникающей способности эфирных масел при местном применении достигается их лечебное воздействие на внутренние органы [259–261]. Данное свойство масел широко используется в педиатрической практике при создании наружных гелей.

В педиатрической практике имеется ряд преимуществ введения эфирных масел. Среди них безопасность и удобство применения, возможность использования детьми разных возрастных групп. Физиологичное введение путем вдыхания с воздухом способствует возможности непосредственного антисептического и противовоспалительного действия эфирного масла на слизистую оболочку респираторного тракта в коллективах. Исследование биологической активности и возможности применения эфирных масел в лечебных целях широко проводилось в лаборатории Крымского НИИ имени И. М. Сеченова. В ходе исследований было установлено, что эфирные масла и их компоненты легко проходят через эпителий капилляров, они свободно преодолевают плаценту. С помощью транспортных молекул-носителей, находящихся в биологических мембранах, молекулы ароматических веществ проникают через клеточные мембраны и взаимодействуют с рецепторами внутриклеточных биологических комплексов, а также с ферментной, эндокринной, иммунной и другими системами [261].

Многие компоненты эфирных масел являются либо исходными продуктами образования биологически активных веществ, либо промежуточными продуктами на пути их биосинтеза. Они входят в состав ферментных систем, стероидных гормонов, витаминов D, E, K, антиоксидантов. Совместное действие компонентов эфирных масел намного эффективнее, чем действие каждого из них в отдельности [259, 260, 262]. Существенной представляется способность эфирных масел оказывать выраженное антиоксидантное действие, сравнимое

по активности с такими антиоксидантами, как ионол и токоферолы. Установлено противовоспалительное действие эфирных масел.

Основными механизмами противовоспалительного действия являются способность эфирных масел снижать сосудистую проницаемость и стабилизировать мембраны клеток, а также их противорадикальная активность [261].

В настоящее время созданы фармацевтические композиции на основе различных эфирных масел, которые с успехом заменяют существующие лекарственные средства, основанные на сульфонидами, антибиотиках, кортизонах [263]. В качестве противовирусных и противогрибковых агентов, не причиняющих вреда окружающей среде, были изобретены микрокапсулы эфирных масел, применяемые как дезинфицирующие продукты в виде различных очистителей твердых поверхностей, стиральных порошков, пестицидов [264].

Антимикробная активность разных хвойных растений широко изучается учеными России, Латвии, Турции, Румынии, Канады. Наибольший интерес вызывают сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), ель европейская (*Picea abies* (L.) Karst) и пихта сибирская (*Abies sibirica* L.) [36, 265, 266].

В качестве биологически активных веществ из древесной зелени получают: хвойную хлорофилло-каротиноидную пасту (3,75%), хлорофиллин Na (4,0%), провитаминный концентрат (0,13%), хвойный воск (0,25%), эфирное масло (0,1%), пасту бальзамическую (0,63% от массы исходного сырья), хвойно-витаминную муку [267]. Схожие продукты комплексной переработки предложены в работе латвийских ученых [268].

В работе [269] изучалась противовирусная активность водно-спиртовых экстрактов, полученных из хвои ели и семян бадьяна, являющихся основными поставщиками природной шикимовой кислоты, из которой в ходе многоступенчатого синтеза получают осельтамивир – активное действующее вещество противовирусного препарата «Тамифлю». Показано, что растительные экстракты проявляют выраженную противовирусную активность против эпидемических актуальных штаммов вирусов гриппа типа А (H_3N_2 и H_7N_1). Установлено, что они способны эффективно подавлять активность нейраминидазы вируса гриппа А подтипов N_2 и N_6 , а это, в свою очередь, сопоставимо с активностью коммерческого противовирусного препарата «Тамифлю».

На основе биологически активных веществ из хвои сосны и ели производится поливитаминно-фитонцидный комплекс «Лесмин» [270].

Биоактивные добавки, такие как сверхкритические углекислотные CO₂-концентраты хвойного растительного происхождения, применяются в качестве активного компонента при создании профилактических зубных паст. Имея в своем составе фенол и алкилзамещенные фенолы (моноалкилфенолы), они проявляют высокую пероральную антимикробную активность и обладают как более эффективным лечебным действием, так и стимулирующим действием в сравнении с синтетическими веществами [271].

Разработана рецептура по использованию в качестве ведущего компонента зубной пасты трепела, а в качестве активной добавки – терпенола в сочетании с традиционными для зубных паст компонентами [272].

На основе живицы хвойных растений создан косметический крем, обладающий противовоспалительным, бактерицидным и ранозаживляющим эффектом. Он может быть использован для профилактики и лечения кожных заболеваний [273].

1.5.2. Эфирные масла в производстве парфюмерно-косметических средств. Хвойные масла находят широкое применение при производстве бытовой химии, в качестве отдушек, а также служат источником получения душистых веществ, для улучшения парфюмерных свойств и повышения устойчивости к окислению [274].

Свойства эфирных масел широко используются в процессе производства на их основе антибактериального мыла, соли и пены для ванны [275].

В работе [276] для улучшения потребительских свойств мыла за счет повышения органолептических, физико-химических свойств и косметической ценности в его состав в качестве антиоксиданта, пластификатора, биопережирующего пластификатора, частично красителя введен комплексный стабилизатор качества – концентрат провитаминный.

Эфирные масла используются и при создании одеколонов [277].

В статье [38] описано применение эфирного масла пихты в качестве отдушки в шампунях. В данном случае была разработана отдушка, содержащая эфирное масло пихты (20%) и синтетические душистые вещества. Отдушки на основе синтетических душистых веществ с добавлением эфирных масел нашли широкое применение в производстве моющих гигиенических средств ввиду их приемлемого качества и сравнительно низкой, по сравнению с эфирными маслами, стоимостью. Отдушки разрабатываются индивидуально для каждого вида шампуня.

Вместо эфирного масла пихты возможно применение эфирного масла сосны, которое укрепляет волосы, препятствует их выпадению, противодействует образованию перхоти, а также обладает приятным запахом, следовательно, может быть востребовано у потребителей.

1.5.3. Применение отдельных компонентов эфирного масла. Широкое применение находят не только эфирные масла, но и отдельные компоненты, входящие в их состав. 3-Карен используется для получения душистых веществ: ментола, вальтерилацетата и др. [278]. Возможно применение гидропероксида карена в качестве инициатора полимеризации [279]. Пинены – важный компонент для синтеза камфары и многих других веществ. Часто трансформация пиненов производится с помощью окисления с применением селективных катализаторов. Скипидар используется как растворитель лаков и красок, сырье для получения соснового масла, политерпеновых смол, терпинеола и душистых веществ, β -пинен – для синтеза мирцена [280].

Камфора широко известна в медицинской практике как средство, возбуждающее центральную нервную систему и усиливающее деятельность сердца при инфекционных и других заболеваниях, сопровождающихся острой сердечно-сосудистой недостаточностью, а также шоковых состояниях, в случаях резкого угнетения функции жизненно важных процессов продолговатого мозга и ослабления сердечной деятельности при отравлениях наркотическими, снотворными и обезболивающими веществами, окисью углерода и т. д. Помимо этого, благодаря местному раздражающему действию камфора широко используется в качестве наружного средства при миозитах, невритах и суставном ревматизме [281].

Камфен как промежуточный продукт в синтезе камфары также находит широкое применение в промышленности. Хлорированием камфена получают весьма эффективные инсектициды. Исследуют для изготовления теринона – компонента иммерсионного масла для микроскопии; производства душистых веществ, например изоборнилацетата, кедролола, мустерона, санталидола. Мирцен используется в синтезе душистых веществ. D-лимонен обладает выраженным цитрусовым запахом и применяется как отдушка в парфюмерии и производстве ароматизаторов. Запах L-лимонена напоминает запах хвои, этот энантиомер также используется как отдушка. Обсуждаются его

возможные канцерогенные свойства. Лимонен применяют при составлении парфюмерных композиций, мыльных отдушек и пищевых эссенций, а также для получения карвона. Карвон идет для приготовления пищевых эссенций, ликеров, ароматизации зубных паст и жевательной резинки. Терпинены в смеси с другими растворителями – как растворители для лаков и красок. Из линалоола получают линалилацетат. Линалоол и его эфир используют для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий. Фенхолы подавляют активность многих микроорганизмов, ограниченно применяются как растворители и компоненты искусственных эфирных масел.

Выделенный борнилацетат используется как самостоятельный продукт и в качестве источника для синтеза других веществ. Его применяют как отдушку при производстве мыла, солей для ванн, также он входит в состав композиций некоторых одеколонов и духов [102]. Так, например, в США выпускают для этой цели около 600 т борнилацетата в год. Его используют в качестве отдушки при производстве мыла, солей для ванн, борнилацетат входит в состав композиций некоторых одеколонов и духов. На основе борнилацетата можно получать сложные эфиры бензойной кислоты, которые находят широкое применение в душистых композициях, а также в качестве фиксаторов [282].

β -Кариофиллен в значительных количествах (от 50 до 60%) содержится в эфирном масле копайского бальзама. Это вещество обладает сильными противовоспалительными свойствами. Кариофиллен сравним по противовоспалительной активности не только с нестероидными противовоспалительными средствами (такими, как ибупрофен или диклофенак), но даже с кортикостероидными гормонами (преднизолон, дексаметазон), но при этом он не обладает побочными эффектами этих лекарств, например на слизистую желудка действует исключительно положительно (может применяться при язвенной болезни) [283].

Таким образом, очевидно, что эфирные масла хвойных пород древесины являются огромным источником сырья для производства в пищевой, парфюмерной промышленности и биологически активных веществ для фармацевтической продукции. Использование эфирных масел создает условия для производства конкурентоспособной, натуральной и главное импортозамещающей продукции на основе возобновляемой отечественной сырьевой базы.

Выводы по главе 1

1. Республика Беларусь входит в число государств, обладающих значительными возобновляемыми стратегическими запасами хвойного растительного сырья для производства эфирных масел и продукции на их основе.

2. В научной литературе наблюдается высокий интерес к изучению и анализу данных по содержанию, составу и использованию эфирных масел, в том числе хвойных пород растений. Результаты по содержанию эфирного масла и его составу в ряде случаев весьма противоречивы. В настоящее время в литературе практически отсутствует информация по изучению составов эфирных масел хвойных растений, произрастающих в почвенно-климатических условиях Республики Беларусь.

3. В многочисленных литературных источниках показано, что общее содержание эфирных масел, выделяемое из различных растений, химический состав, содержание отдельных компонентов существенно зависят как от биоценотических, так и от техногенных факторов. При этом влияние техногенных факторов приводит не только к снижению содержания эфирных масел, но и существенно влияет на механизм биосинтеза основных компонентов. В литературе отсутствует информация о роли радиоактивных элементов в процессах биосинтеза эфирных масел, а также их содержание и составы. Показано, что качественные и количественные составы эфирных масел могут использоваться как индикаторы экологического состояния лесных массивов.

4. Как следует из литературы, эфирные масла хвойных пород растений относятся к ведущим промышленно получаемым маслам мирового значения и находят широкое применение в фармацевтической, парфюмерно-косметической, пищевой промышленности. На основе эфирных масел и отдельных биологически активных компонентов хвои разработан целый ряд функциональных продуктов и лекарственных средств. Кроме того, отдельные компоненты эфирных масел также обладают практической ценностью и широко применяются для синтеза душистых веществ. Все это определяет условия для создания и развития в Республики Беларусь научной и промышленной базы для изучения и производства эфирных масел хвойных пород растений, а также производства на их основе новых видов конкурентной продукции.

Глава 2

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS* L.)

Сосна – род сосна *Pinus* L. Семейство сосновые – *Pinaceae* Lindl. В настоящее время насчитывается более 100 видов, относящихся к этому роду, из них 14 произрастают в Европе и еще около 90 были интродуцированы. Подвиды некоторых сосен занесены в Красную книгу.

В насаждениях сосны обыкновенной, географически удаленных друг от друга, на основании изучения изменчивости признаков выделено пять подвидов (или географических рас) [284]:

1) сосна обыкновенная лесная (*Pinus sylvestris* L. *sylvestris* L.) произрастает в Европейской части бывшего СССР и Западной Европе, южнее 62° северной широты (кроме Крыма и Кавказа);

2) сосна обыкновенная лапландская (*Pinus sylvestris lapponika* Fries.) произрастает в Европе и Азии, севернее 62° северной широты;

3) сосна обыкновенная сибирская (*Pinus sylvestris sibirica* Ledebaur) произрастает в Азии от 52° до 62° северной широты;

4) сосна обыкновенная кулундинская, степная (*Pinus sylvestris kulundensis* Sukaczew) произрастает в степной зоне азиатской части бывшего СССР, в изолированных борах, южнее 52° северной широты, а также на южных остепненных склонах Забайкалья;

5) сосна обыкновенная крючковатая (*Pinus sylvestris uncinata*) образует крупные массивы в Крыму и особенно на Кавказе.

Сосновые насаждения (*Pinus sylvestris* L.) занимают 52,9% от лесов республики [2, 158]. Сосна обыкновенная (сосна лесная) – *Pinus sylvestris* L. (*pinus* – лат. назв. сосны) – вечнозеленое дерево высотой до 40–50 м с мощной корневой системой. Корневая система глубоко проникает в почву и способна прочно укреплять сосну даже на скалистых склонах, что и отразилось в ее названии. Продолжительность жизни сосны – 300–350 лет, но иногда встречаются отдельные экземпляры, возраст которых более 500 лет. Кора в нижней части ствола темно-серая, с глубокими трещинами, а в верхней части – красновато-оранжевая или желто-коричневая, молодые ветви зеленоватого цвета.

Листья (хвоя) длиной до 5 см и шириной до 2 мм расположены парно на общем черешке (укороченная веточка).

Сосна обыкновенная является первой по значимости хвойной породой в видовом составе лесов Республики Беларусь. И. И. Бардышевым были проведены исследования по изучению химического состава эфирных масел индивидуальных сосен во время вегетативного периода [126]. Однако полученных данных недостаточно для полной характеристики эфирных масел.

Так как характеристики эфирного масла зависят от климата, места произрастания, сезонной и географической изменчивости, времени отбора проб и техногенных факторов, то были проанализированы показатели качества эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в различных регионах Республики Беларусь, с целью оценки их стабильности в пределах изучаемого региона.

2.1. Географическая изменчивость характеристик эфирного масла хвои сосны обыкновенной

Как показано в многочисленных литературных источниках [143, 193, 194, 199], для изучения влияния различных факторов на состав эфирных масел, как правило, необходимо установить так называемые эталонные образцы, с которыми осуществляется сравнение. Общая схема проведения эксперимента по исследованию эфирных масел представлена в прил. 1. В работе с целью минимизации техногенных факторов на сосну обыкновенную в качестве эталонных образцов отбор проб древесной зелени производили на территориях национальных парков: Березинский биосферный заповедник, Витебская область (1); ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область (2); ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область (3); Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область (4) и ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область (5) (рис. 2.1). Древесную зелень отбирали с деревьев 40–50-летнего возраста. С 20–30 деревьев, выбранных методом рандомизации, т. е. случайного выбора, срезали ветки равномерно с четырех сторон в декабре месяце. Температурный режим зимой в местах отбора образцов отличался незначительно: в пределах 2°C [285].

В это время выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [123, 130]. Для избежания повреждения секреторных структур, а также минимизации потери эфирного масла [286] отобранные образцы без измельчения на месте отбора в течение 4–6 ч доставлялись в лабораторию.

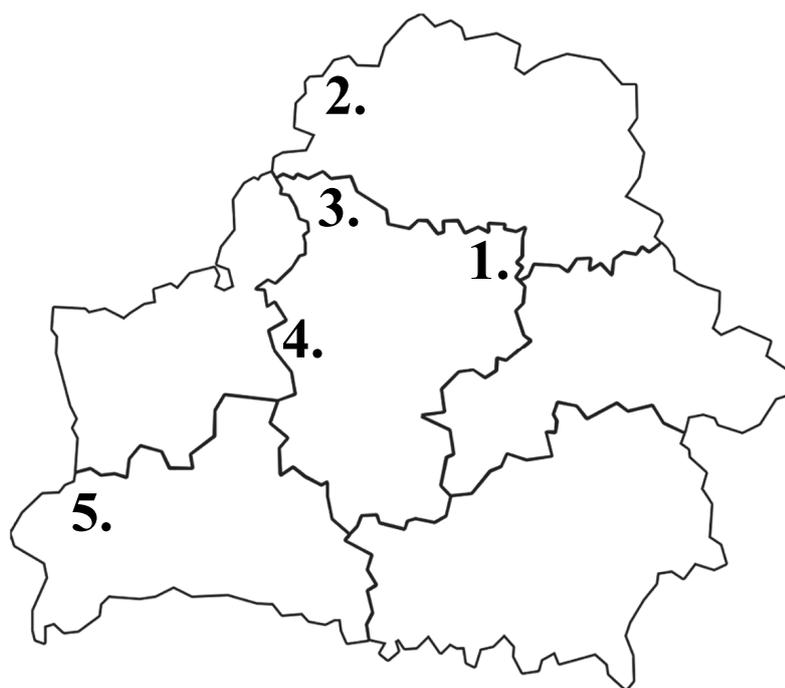


Рис. 2.1. Места отбора проб древесной зелени сосны обыкновенной на территории природоохранных зон

От срезанных веток древесной зелени отделяли хвою без разделения ее по возрасту и получали исходный образец изучаемого материала.

Образование среднего образца из исходного осуществляли путем квартования. Исходный образец высыпали на гладкую поверхность и разравнивали в виде квадрата, а затем одновременно с двух противоположных сторон ссыпали на середину таким образом, чтобы получился валик. После этого захватывали хвою с концов валика и также ссыпали на середину. Снова разравнивали хвою по площади квадрата и вновь ссыпали в середину. Перемешивание повторяли описанным образом три раза. После исходный образец опять разравнивали тонким слоем и делили на четыре треугольника. Два противоположных треугольника хвои удаляли, а два оставшихся соединяли, перемешивали и вновь делили указанным способом до тех пор, пока масса одного треугольника не составит

примерно пятикратную массу навески. Из одного треугольника брали навеску для химического анализа (выделение эфирного масла, определение содержания минеральных элементов), а из противоположного – навески для нахождения влажности образца [287, 288].

Экологическая обстановка в данных регионах наиболее благоприятна для произрастания растений, а техногенная нагрузка минимальна. Техногенную нагрузку на растения оценивали по величине мощности дозы гамма-излучения, содержанию радиоактивных и токсичных элементов в хвое.

Радиационное загрязнение территории контролировали путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов радиометром РКСБ-104. Территория считалась однородно загрязненной по содержанию гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений в 10 точках отбора образцов древесной зелени различались не более чем на 50% [289].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs^{137} и Sr^{90} . Содержание Cs^{137} в образцах хвои контролировали по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr^{90} – на радиометре РУБ-91 [290].

Анализ содержания тяжелых металлов Pb, Zn, Co, Ni, Cd в хвое проводили на атомно-абсорбционном спектрометре с Avanta GM с электротермическим атомизатором по стандартной методике [291]. Минерализацию образцов хвои выполняли на приборе микроволновой подготовки МС-6 по методике, описанной в инструкции к прибору. Последующую подготовку образцов для вычисления в них валового содержания тяжелых металлов осуществляли по методике, описанной в работе [292]. Содержание серы в хвое определяли нефелометрическим методом [293].

Так, измеренные значения мощности дозы гамма-излучения составляют 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч), что является фоновым значением для Республики Беларусь, и принимаются за фон в аналогичных исследованиях [203]. Удельная активность радионуклидов в хвое сосны Cs^{137} и Sr^{90} составляет 10–15 и 15–20 Бк/кг соответственно и хорошо согласуется данными работ [203, 211], в которых аналогичные значения радиоактивности принимались за минимальные и использовались как эталонные.

Кроме того, следует отметить, что в местах отбора образцов древесной зелени отсутствуют промышленные объекты, а также

оживленные автомагистрали. В результате в отобранных образцах содержание токсичных и макроэлементов Pb, Cu, Mn, Ni, Zn, S находится на уровне фоновых значений (таб. 2.1). Кроме того, в образцах были обнаружены следовые количества Co, Cd и Cr. Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными [294, 295].

Таблица 2.1

Содержание токсичных элементов в хвое сосны обыкновенной, отобранной на территории природоохранных зон

Территория отбора образцов древесной зелени	Содержание элементов в хвое, мг/ 100 г а. с. м.					
	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	S
Березинский биосферный заповедник, Витебская область (1)	0,003	0,281	7,62	0,275	3,056	80,1
ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область (2)	0,004	0,271	6,32	0,288	3,062	90,7
ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область (3)	0,004	0,276	10,21	0,293	3,292	93,7
Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область (4)	0,003	0,219	8,34	0,292	3,962	76,2
ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область (5)	0,003	0,243	9,89	0,258	4,002	92,3
Среднее значение и доверительный интервал	0,003 ± ± 0,001	0,258 ± ± 0,033	8,48 ± ± 2,01	0,281 ± ± 0,018	3,500 ± ± 0,5	86,2 ± ± 2,2

Как следует из статистической обработки результатов, содержание токсичных элементов во всех образцах достаточно однородно. Это свидетельствует о приблизительно одинаковой (низкой) степени загрязненности территорий отбора образцов.

Большинство компонентов эфирных масел имеют температуру кипения от 150 до 300°C и выше. Все вещества, входящие в их состав, перегоняются с водяным паром. Поэтому эфирные масла были выделены методом гидродистилляции, основанным на способности масел перегоняться с водяным паром. Количество выделенного масла из растительного образца определяли волюметрически [296].

Выход эфирного масла из навески хвои был рассчитан с учетом влажности на массу абсолютно сухого сырья (а. с. м.).

Влажность хвои определяли высушиванием, а также отгонкой воды с толуолом. В среднем содержание влаги в древесной зелени не превышало $55 \pm 2\%$. Выход эфирного масла при данной влажности из древесной зелени сосен различных регионов оказался достаточно стабильным: в пределах $1,1 \pm 0,1\%$ или $2,0 \pm 0,1\%$ на а. с. м. (табл. 2.2), он хорошо согласуется с данными других авторов [145, 147]. Для северных регионов России содержание эфирного масла в хвое сосны несколько ниже (около 1,0–1,5%), что подтверждает зависимость содержания масла от географического положения растений [101]. Выделенное сосновое масло представляло собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом.

В целом результаты обработки данных по содержанию эфирного масла в ассимиляционном аппарате сосновых насаждений, произрастающих в природоохранных зонах, указывают на сложный характер его накопления. Прежде всего образование терпеноидов определяется скоростью протекания биоценологических реакций, которая зависит от эдафических и ряда других биоценологических факторов. Их некоторое различие, естественное для природных ассоциаций, обуславливает изменчивость вклада эфирного масла в ассимиляционном аппарате разных участков. Незначительное варьирование его содержания около определенного среднего уровня может рассматриваться как один из признаков стабильного состояния участков леса.

Традиционно суммарными характеристиками эфирного масла являются плотность и показатель преломления n_D^{20} . Показатель преломления определяли для натриевой линии спектра при 20°C рефрактометром [297]. Нахождение плотности эфирного масла проводилось пикнометрическим методом [297].

Как видно из табл. 2.2, величина этих показателей практически не изменяется для различных образцов, что косвенным образом доказывает стабильность составов эфирного масла. Содержание эфирного масла, плотность и показатель преломления являются интегральными характеристиками, поэтому наибольшее внимание уделялось детальному анализу компонентного состава.

Таблица 2.2

Содержание основных компонентов эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей на природоохранных территориях

Соединение	Место произрастания					Среднее значение
	Березинский биосферный заповедник, Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	
	Выход эфирного масла, % на а. с. м.					
	2,0	2,1	1,9	1,9	2,1	2,0 ± 0,1
	Плотность, г/см ³					
	0,863	0,863	0,864	0,863	0,864	0,863 ± 0,001
	n_D^{20}					
	1,4854	1,4849	1,4850	1,4848	1,4852	1,4851 ± 0,0005
	Содержание основных компонентов, %					
Трициклен	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5 ± 0,1
α-Пинен	17,9	18,2	17,1	17,8	17,3	17,7 ± 0,6
Камфен	2,0	1,9	2,1	1,8	2,0	2,0 ± 0,1
Фенхен	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1 ± 0,1
Сабинен	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7 ± 0,1
β-Пинен	3,9	3,6	4,5	4,8	4,9	4,3 ± 0,7
Мирцен	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,7 ± 0,1
3-Карен	25,1	24,6	25,4	25,2	25,8	25,2 ± 0,5
α-Терпинен	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2 ± 0,1
p-Цимол	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4 ± 0,1
Лимонен	2,6	2,5	1,9	2,4	1,8	2,2 ± 0,5
γ-Терпинен	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8 ± 0,1
Терпинолен	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5 ± 0,1
Терпинен-4-ол	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1 ± 0,1
α-Терпинеол	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1 ± 0,1
Борнилацетат	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9 ± 0,1
Эвгенол	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,30 ± 0,0
Кариофиллен	8,7	9,0	8,5	8,7	8,5	8,7 ± 0,3
Лонгифолен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 ± 0,1
α-Гумулен	1,4	1,6	1,5	1,3	1,3	1,4 ± 0,2
γ-Муролен	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8 ± 0,1
α-Муролен	2,8	3,1	3,2	2,8	2,9	3,0 ± 0,2
β-Бизаболен	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	0,5 ± 0,1
γ-Кадинен	1,4	1,7	1,5	1,0	1,0	1,3 ± 0,4
δ-Кадинен	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1 ± 0,1
Неидентифицированные	22,5	21,9	22,4	22,4	22,6	22,4 ± 0,3

Как следует из литературных данных, в настоящее время для качественного и количественного анализа состава эфирных масел преимущественно используются хроматографические методы в различном исполнении [81, 83, 85, 89].

Анализ эфирного масла хвои ели обыкновенной осуществляли методом газожидкостной хроматографии без предварительного фракционирования.

Качественный и количественный анализ эфирных масел проводился методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.1». Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку диаметром 0,25 мм и длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. В качестве газа-носителя брали азот. Соотношение расходов воздух: азот: водород составило 10 : 1 : 1. Расход азота через колонку – 20 мл/мин.

Условия хроматографического анализа: изотермический режим при 70°C в течение 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. Анализируемая проба объемом 0,2 мкл вводилась микрошприцем в дозатор-испаритель.

Идентификацию отдельных компонентов выполняли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [298]. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков. Типовая хроматограмма эфирного масла сосны обыкновенной приведена в прил. 2.

Однако наряду с газожидкостной хроматографией для анализа терпеноидов хвойных пород в последнее время применяют метод спектроскопии ЯМР [90, 91]. Современные спектрометры ЯМР обладают высокой чувствительностью, позволяют анализировать сложные составы на разных ядрах за достаточно небольшой промежуток времени (10–15 мин), давая достоверные результаты. Работы, посвященные применению спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирных масел хвои, моно- и дитерпеноидов живицы сосны обыкновенной, в литературе практически отсутствуют.

Для анализа эфирные масла (0,1 мл) растворяли в 0,4 мл $CDCl_3$. Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами

для ядер ^1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовили растворы эфирного масла определенной концентрации в CDCl_3 (1–10%). Все экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Химические сдвиги сигналов протонов и атомов углерода соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta = 7,27$ м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров выполняли с учетом релаксации протонов и атомов углерода всех соединений.

Для применения спектроскопии ЯМР в качестве метода анализа эфирных масел первоначально были записаны спектры индивидуальных веществ, которые согласно литературным данным доминируют в эфирных маслах хвойных растений [103, 196, 197]. Для идентификации сигналов в спектрах эфирного масла были записаны ^1H и ^{13}C спектры доступных индивидуальных терпенов: α -пинена, 3-карена, β -пинена, α -терпинеола, камфена, β -мирцена, лимонена, борнилацетата.

На рис. 2.2 представлены структурные формулы указанных соединений и проставлена нумерация их углеродных атомов.

В качестве примера на рис. 2.3 приведен спектр ЯМР ^1H α -пинена.

Анализируя спектр ЯМР ^1H α -пинена, можно выделить область олефиновых протонов ($\delta = 4,5\text{--}7,0$ м. д.) и область алифатических протонов ($\delta = 0,5\text{--}2,5$ м. д.). Для каждого соединения характерны определенные химические сдвиги протонов, что позволяет осуществлять с их помощью анализ эфирного масла. На основании анализа спектров индивидуальных соединений была составлена таблица химических сдвигов ядер водорода основных соединений эфирного масла сосны (табл. 2.3).

Спектр ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 эфирного масла сосны показан на рис. 2.4. Идентификацию отдельных компонентов проводили при помощи данных химических сдвигов отдельных соединений (табл. 2.3). Как видно, в спектре присутствует значительное количество сигналов, часть из которых перекрывают друг друга, что затрудняет процесс идентификации. Тем не менее применение только ^1H ЯМР-спектроскопии в данном случае удобно при анализе

терпеновых соединений, имеющих олефиновые протоны или первичные и вторичные спиртовые группы, а также ароматические протоны, поскольку в спектрах, относящихся к ним, линии не перекрываются.

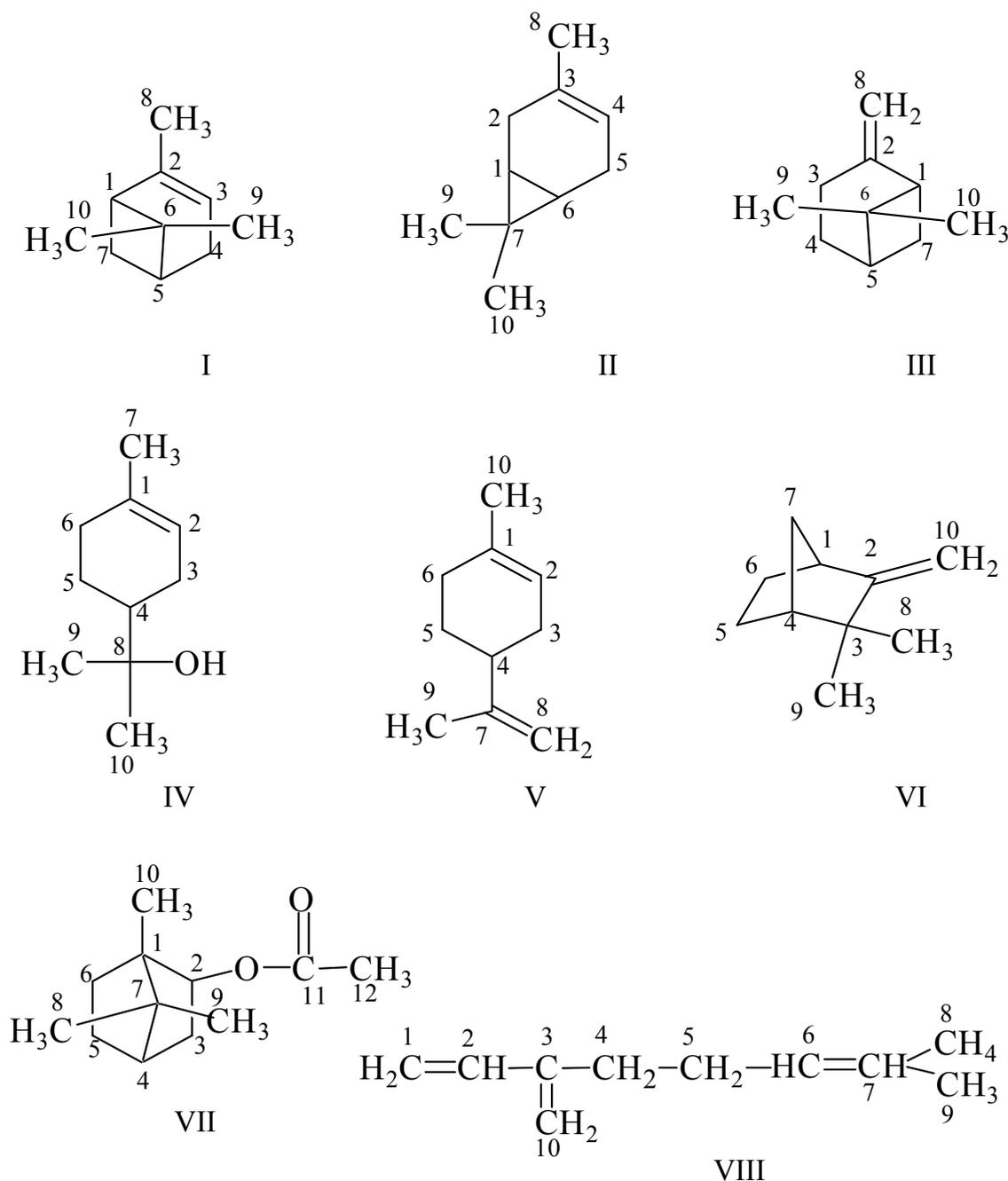


Рис. 2.2. Формулы терпеноидов, входящих в состав эфирного масла сосны обыкновенной: α -пинен (I); 3-карен (II); β -пинен (III); α -терпинеол (IV); лимонен (V); камфен (VI); β -мирцен (VII); борнилацетат (VIII)

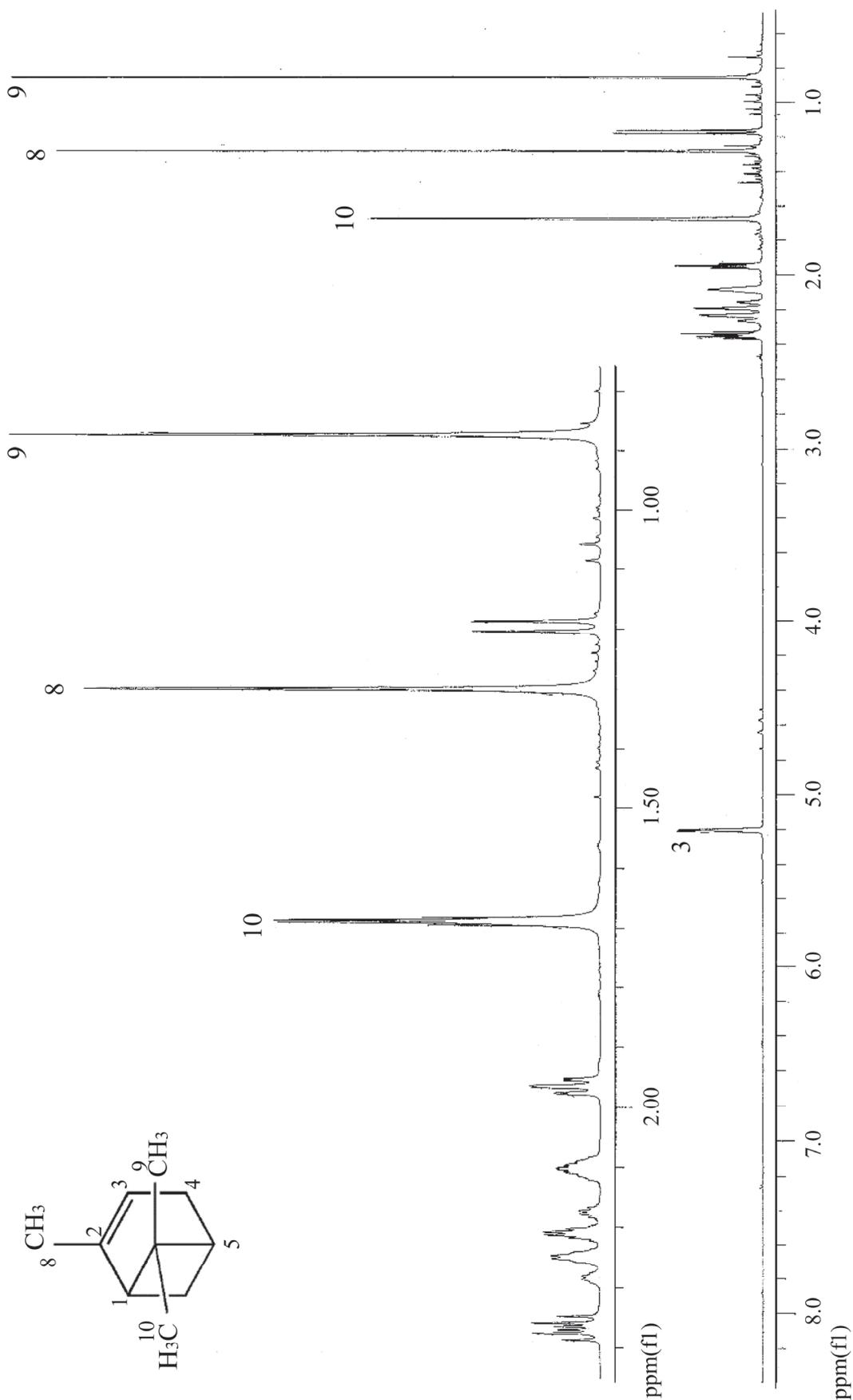


Рис. 2.3. Спектр ЯМР ^1H α -пинена

Таблица 2.3

Химические сдвиги ^{13}C (δ, м. д.) компонентов эфирных масел хвои сосны обыкновенной

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	1,96	–	5,20	2,26; 2,19	2,10	–	2,37; 1,19	1,69	1,30	0,87	–	–
II	0,64	2,36; 1,97	–	5,26	2,19; 1,81	0,74	–	1,62	1,05	0,79	–	–
III	2,48	–	2,55; 2,27	1,87; 1,84	2,00	–	2,34; 1,45	4,65; 4,59	1,27	0,75	–	–
IV	–	5,41	2,02	1,51	1,81	1,92	1,61	4,38	1,12	1,12	–	–
V	–	5,42	2,08; 1,91	2,11	1,81; 1,50	2,05; 1,97	1,67	–	4,73	1,75	–	–
VI	2,70	–	–	1,93	1,73; 1,42	1,67; 1,27	1,72; 1,23	1,09	1,06	4,75; 4,52	–	–
VII	5,27; 5,08	6,40	–	2,25	2,22	5,18	–	1,64	1,73	5,04; 5,03	–	–
VIII	–	4,82	2,30; 0,91	1,62	1,69; 1,19	1,89; 1,25	–	0,85	0,82	0,78	–	2,01

Таблица 2.4

Химические сдвиги ^{13}C (δ, м. д.) компонентов эфирных масел хвои сосны обыкновенной

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	47,7	145,2	116,7	32,2	41,4	38,7	32,0	23,7	27,1	21,5	–	–
II	17,4	21,5	132,0	120,1	25,5	19,2	17,4	24,3	29,0	13,9	–	–
III	52,5	152,7	24,3	24,3	41,1	41,3	27,6	106,7	26,8	22,5	–	–
IV	133,9	121,2	27,2	45,4	24,3	31,4	23,5	72,7	27,6	26,5	–	–
V	134,3	121,3	31,5	41,8	28,6	31,3	24,1	150,8	109,1	21,5	–	–
VI	47,6	166,9	42,5	48,8	24,5	29,6	38,1	30,1	26,6	99,8	–	–
VII	113,7	139,7	146,8	32,1	27,4	124,8	132,4	26,4	18,4	116,3	–	–
VIII	49,2	80,4	37,3	45,4	28,6	27,6	48,3	20,3	19,4	14,0	171,9	21,8

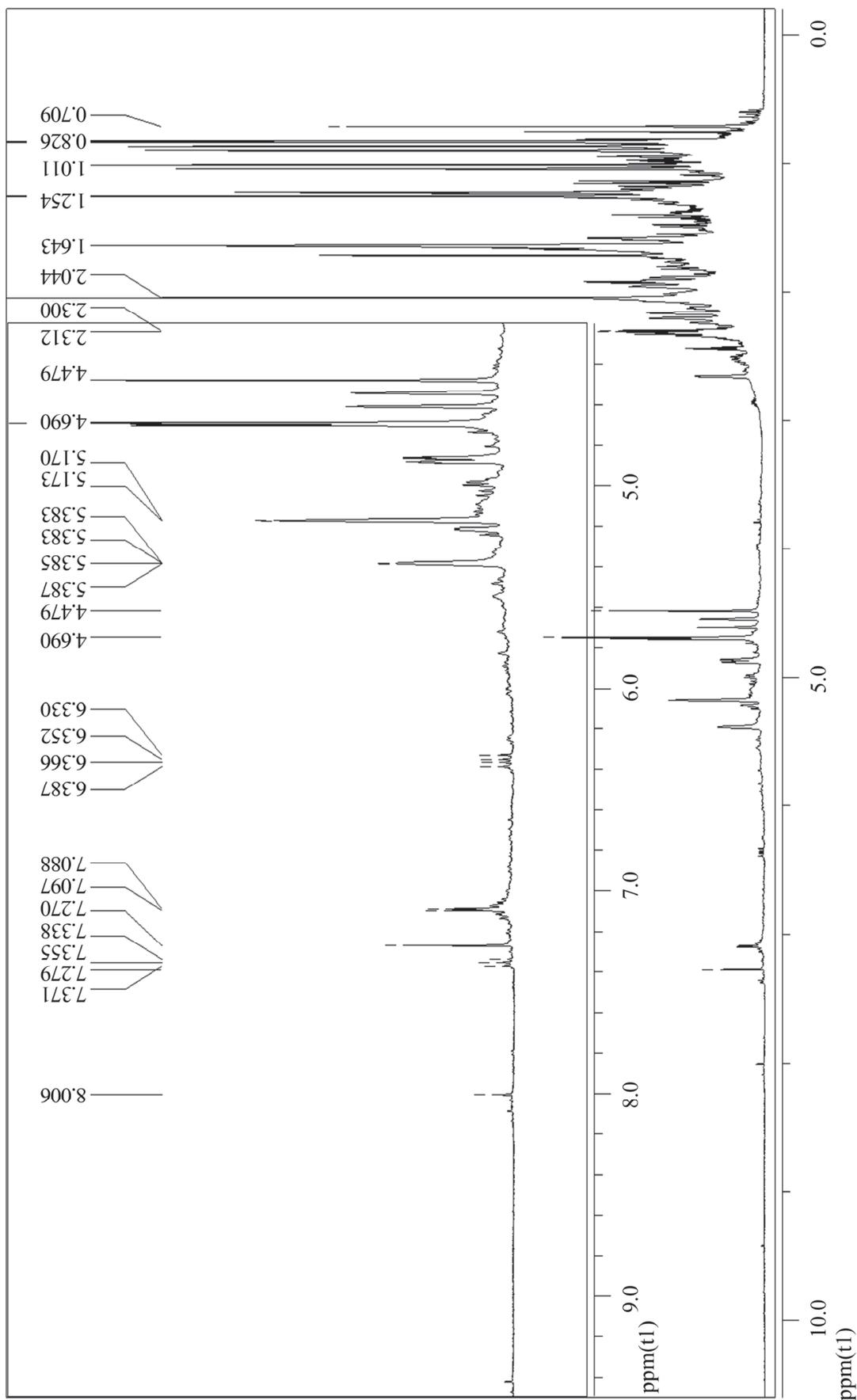


Рис. 2.4. Спектр ^1H эфирного масла сосны

Для более детального анализа входящих в состав эфирного масла соединений целесообразно использовать запись спектров на ядрах ^{13}C ЯМР.

Спектры ЯМР ^{13}C значительно информативнее протонных, поскольку сигналы атомов углерода более характеристичны. На рис. 2.5 представлен спектр ЯМР ^{13}C α -пинена (цифрами обозначены линии поглощения ядер ^{13}C α -пинена).

Из рисунка видно, что в спектре ЯМР ^{13}C интервал химических сдвигов ядер ^{13}C α -пинена, полученный на спектрометре с рабочей частотой 20 МГц, достаточный для количественного анализа.

На основании анализа спектров индивидуальных соединений была составлена таблица химических сдвигов ядер углерода основных соединений эфирного масла сосны (табл. 2.4).

Представленные на рис. 2.4 и 2.6 ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры растворов эфирного масла сосны позволили детально проанализировать содержание ведущих компонентов. Спектры содержат большое количество линий, но они, как правило, проявляются индивидуально и приемлемы для анализа состава основных компонентов эфирных масел при помощи табл. 2.3 и 2.4.

Как видно, в спектре легко идентифицированы основные компоненты эфирного масла сосны: α -пинен, 3-карен, β -пинен, камфен, лимонен, борнилацетат.

В табл. 2.5 приведено содержание главных компонентов эфирного масла хвои сосны обыкновенной, полученных при анализе спектров ЯМР ^{13}C и данных газожидкостной хроматографии.

Из табл. 2.5 видно, что данные по составу эфирного масла хвои сосны обыкновенной, полученные с помощью газожидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии, в основном сопоставимы между собой. Расхождения в полученных данных по содержанию таких компонентов, как α -пинен, 3-карен, β -пинен, α -терпинеол, камфен, лимонен, лежат в пределах 10%. В целом совместное использование спектроскопии ЯМР и хроматографии позволило достаточно полно идентифицировать состав эфирных масел сосны, полученных из древесной зелени деревьев различных регионов.

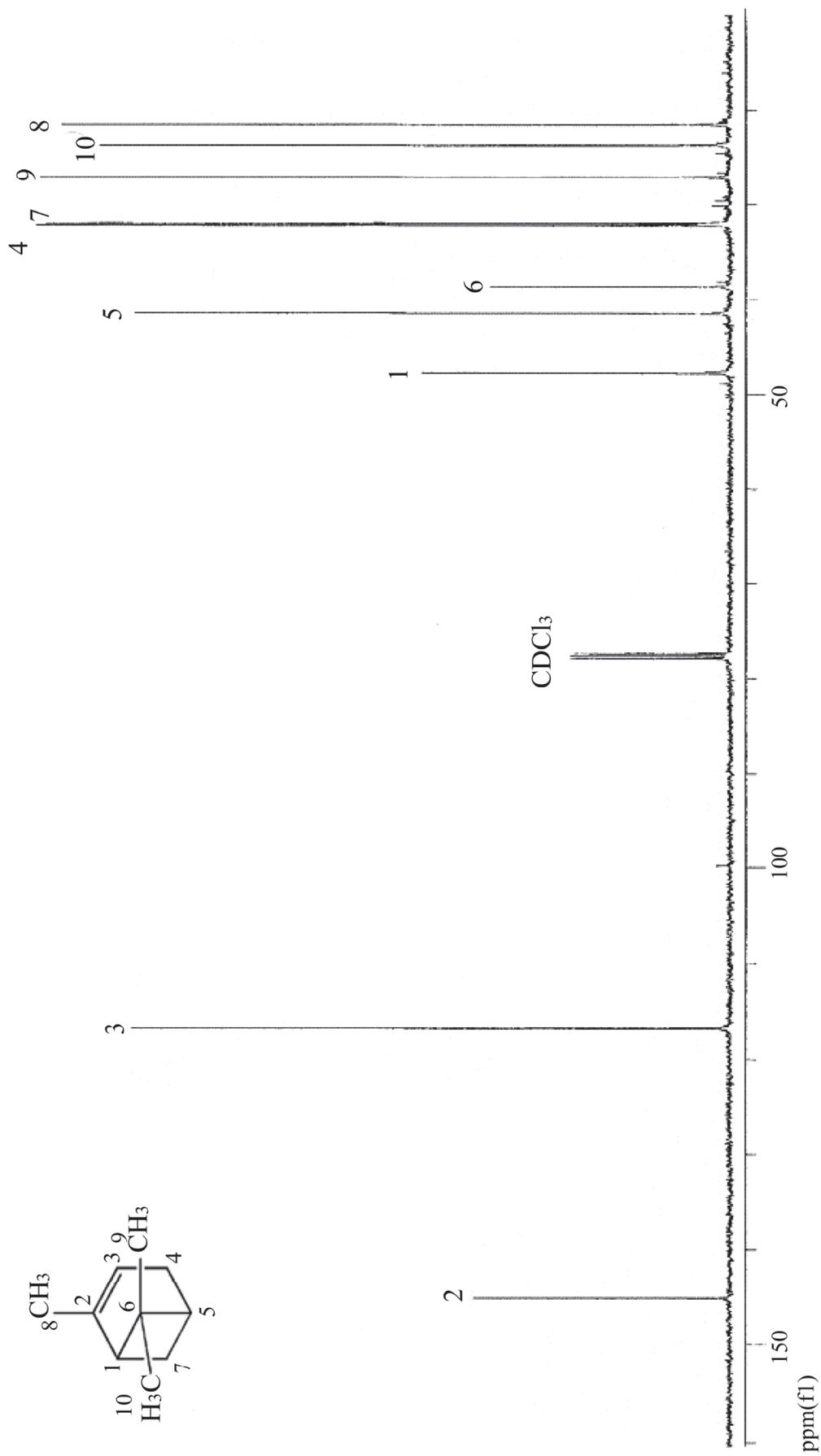


Рис. 2.5. Спектр ЯМР ^{13}C α -пинена, записанный на спектрометре BS-587 А (20 МГц), растворитель CDCl_3

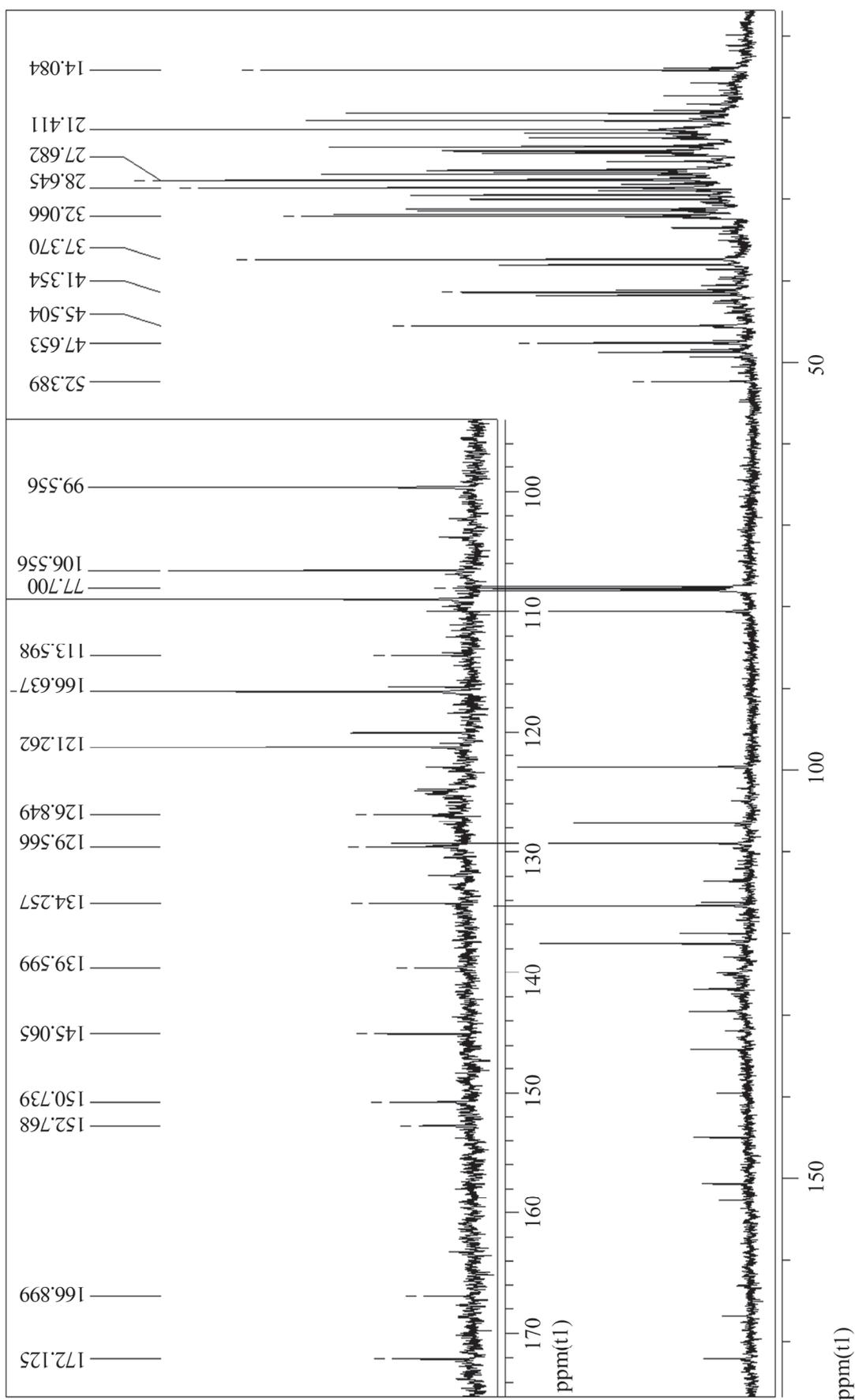
Рис. 2.6. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны обыкновенной

Таблица 2.5

**Состав эфирных масел хвои сосны обыкновенной, произрастающей
в условиях национальных парков Беларуси**

Соединение	Место отбора		
	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область
	Содержание основных компонентов, %		
α -Пинен	17,1/18,2	16,4/17,3	16,3/17,1
3-Карен	23,5/24,6	25,2/25,8	24,6/25,4
β -Пинен	4,0/3,6	5,2/4,9	5,1/4,5
α -Терпинеол	1,0/1,1	1,2/1,1	1,0/1,0
Камфен	2,2/1,9	2,1/2,0	2,0/2,1
β -Мирцен	2,1/1,7	2,0/1,6	2,0/1,7
Лимонен	3,1/2,5	2,1/1,8	2,0/1,9
Борнилацетат	1,0/0,8	1,0/0,9	1,0/0,9

Примечание. В числителе представлены данные ЯМР, в знаменателе – ГЖХ.

Полный компонентный состав эфирного масла, выделенного из хвои сосны обыкновенной, произрастающей на территориях национальных парков ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область (2), ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область (5), ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область (3), Березинский биосферный заповедник, Витебская область (1) и Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область (4), был представлен в табл. 2.2.

Как прослеживается из таблицы, количественный состав эфирного масла сосны обыкновенной исследованных образцов изменяется незначительно – значит можно говорить о стабильности его состава в географическом и климатическом отношении на территории Республики Беларусь в условиях природоохранных зон. В эфирном масле идентифицировано 25 компонентов, суммарное содержание которых составило 77,4–77,9% от общего содержания компонентов. Основными компонентами (содержание более 1%) являются камфен, мирцен, лимонен, терпинолен, 3-карен, α -, β -пинен, кариофиллен. На их долю приходится более половины (60%) от общего содержания главных эфирного масла. Кроме того, в эфирном масле сосны обыкновенной идентифицировано наличие α -фелландрена, 1,8-цинеола, борнеола, камфоры и ряда других терпенов, суммарное содержание которых составляет несколько процентов. Качественный состав

эфирного масла сосны обыкновенной традиционный и хорошо согласуется с данными ряда авторов [103, 108, 111, 89, 126]. Количественное содержание основных компонентов эфирного масла несколько отличается от приведенных в литературе, однако это лишнее указывает на сложный характер зависимости состава эфирного масла от многочисленных факторов.

При рассмотрении составов эфирных масел традиционно выделяют фракции моно-, сескви- и кислородпроизводных терпеновых углеводородов. Такое разделение связано прежде всего с различными путями биосинтеза этих компонентов, выполняемыми ими функциями и позволяет более детально проанализировать влияние отдельных компонентов внутри группы [37]. В табл. 2.6 представлен фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной.

Из таблицы видно, что содержание фракций моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов в составе эфирного масла исследованных образцов изменяется незначительно. Основной фракцией является монотерпеновая. На ее долю приходится 59,3–60,1%, наименьшее содержание фракции кислородсодержащих соединений – 1,9–2,1%.

Полученные данные по количественному составу эфирного масла, выделенного из хвои сосен, произрастающих на территориях (1–5), несколько расходятся с литературными по содержанию α -пинена и 3-карена, в эфирном масле сосны обыкновенной. Так, в работе [299] отмечается, что доминирующим компонентом эфирного масла является α -пинен. Содержание этого компонента достигает $\approx 60\%$. При этом, как и в наших исследованиях, в эфирном масле преобладает монотерпеновая фракция. Лучшее совпадение полученных нами результатов наблюдается в сравнении с данными работ прибалтийских ученых [111, 300]. В исследованных ими эфирных маслах содержание α -пинена и 3-карена практически одинаково. В целом полученные результаты еще раз свидетельствуют о существенной зависимости состава эфирного масла от многочисленных факторов, в том числе и от географии произрастания.

Для оценки стабильности состава эфирных масел в условиях Республики Беларусь нами был изучен состав эфирного масла, выделенного из древесной зелени сосны обыкновенной, произрастающей в различных областях. В Республике Беларусь выделено 6 административных регионов, почвенно-климатические условия которых неодинаковы. В соответствии с этим и был проведен анализ влияния региона произрастания на выход и компонентный состав эфирного масла.

Таблица 2.6

**Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной,
произрастающей на природоохранных территориях**

Соединение	Место произрастания					Среднее значение
	Березинский биосферный заповедник, Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	
	Содержание основных компонентов, %					
Трициклен	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9
α -Пинен	30,7	31,5	29,6	30,3	29,5	30,3
Камфен	3,4	3,3	3,6	3,1	3,4	3,4
Фенхен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Сабинен	1,20	1,21	1,21	1,36	1,37	1,27
β -Пинен	6,7	6,2	7,8	8,2	8,4	7,5
Мирцен	2,9	2,9	2,9	2,7	2,7	2,9
3-Карен	43,1	42,6	43,9	42,9	44,0	43,3
α -Терпинен	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3
p-Цимол	0,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0,6
Лимонен	4,5	4,3	3,3	4,1	3,1	3,9
γ -Терпинен	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2	1,3
Терпинолен	4,3	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3
Всего монотерпенов	58,3	57,8	57,8	58,8	58,6	58,3
Терпинен-4-ол	5,0	5,0	5,0	4,8	4,8	4,9
α -Терпинеол	55,0	55,0	50,0	52,4	52,4	53,0
Борнилацетат	40,0	40,0	45,0	42,9	42,9	42,1
Всего кислородпроизводных терпенов	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1	2,0
Эвгенол	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Кариофиллен	21,9	22,4	21,1	22,3	21,6	21,9
Лонгифолен	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
α -Гумулен	3,5	4,0	3,7	3,3	3,3	3,6
γ -Муролен	2,0	2,0	2,2	2,1	2,0	2,1
α -Муролен	7,1	7,7	8,0	7,2	7,4	7,5
β -Бизаболен	1,0	1,0	1,5	1,3	1,5	1,3
γ -Кадинен	3,5	4,2	3,7	2,6	2,5	3,3
δ -Кадинен	2,5	3,0	2,7	2,8	2,8	2,8
Всего сесквитерпенов	39,7	40,2	40,2	39,1	39,3	39,7

Отбор образцов древесной зелени проводили с деревьев 50–55-летнего возраста, произрастающих на территориях 6 областей Республики Беларусь, в зимние месяцы (табл. 2.7). Следует отметить, что при отборе образцов древесной зелени осуществлялся контроль содержания в хвое токсичных элементов и степень загрязненности радионуклидами, что особенно актуально для Гомельской и Могилевской областей. В связи с этим отбор образцов проводился в лесных массивах, расположенных достаточно далеко от дорог и промышленных объектов, а также на территориях, минимально пострадавших от загрязнения радионуклидами. Содержание токсичных элементов в хвое отобранных образцов несколько отличалось от данных по природоохранным зонам (табл. 2.1), но разбежка не превышала 10–15%. Так, среднее содержание элементов составило: Pb – $0,003 \pm 0,001$; Cu – $0,258 \pm 0,033$; Mn – $8,876 \pm 1,095$; Ni – $0,29 \pm 0,02$; Zn – $2,5 \pm 0,5$; S – $79,5 \pm 3,5$ мг/100 г а. с. м.

Измеренные значения мощности дозы гамма-излучения не превышали $0,10 \pm 0,05$ мкЗв/ч. Удельная активность радионуклидов Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷ составляла 20 ± 1 и 15 ± 1 Бк/кг соответственно. Как видно, полученные величины существенно не отличались от измеренных в природоохранных зонах. Таким образом, в местах отбора образцов наблюдалась весьма стабильная и благоприятная для произрастания растений экологическая обстановка.

В табл. 2.7 представлен компонентный состав эфирного масла сосны обыкновенной, выделенный из древесной зелени растений, произрастающих в различных областях Республики Беларусь. Как прослеживается, качественный состав идентичен составу эфирных масел, полученных из древесной зелени, отобранной в природоохранных зонах, и хорошо согласуется с литературными данными [103, 108, 299, 300]. Во всех образцах основными компонентами являются монотерпеновые и сесквитерпеновые углеводороды. Содержание кослородсодержащих соединений находится на уровне нескольких процентов. При этом следует отметить, что содержание α -пинена, 3-карена и лимонена существенно зависит от географического места отбора образцов древесной зелени. Практически одинаковое содержание α -пинена и 3-карена в эфирном масле сосны отмечают авторы работы [129]. Такая картина характерна для состава эфирного масла, полученного из образцов Гродненской области, расположенной рядом с Литвой.

Таблица 2.7

Состав и содержание фракций в эфирном масле хвои сосны обыкновенной, произрастающей в различных областях Республики Беларусь

Соединение	Место произрастания						Среднее значение
	ГЛХУ Столбцовский лесхоз, Минская область	ГЛХУ Верходвинский лесхоз, Витебская область	ГЛХУ Чериковский лесхоз, Могилевская область	ГЛХУ Октябрьский лесхоз, Гомельская область	ГОЛХУ Кобринский опытный лесхоз, Брестская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	
	Выход эфирного масла, % на а. с. м.						
	2,2	1,9	2,3	2,1	2,3	2,1	2,1 ± 0,1
	Плотность, г/см ³						
	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86 ± 0,01
	n_D^{20}						
	1,4854	1,4849	1,4852	1,4854	1,4852	1,4850	1,4851 ± ± 0,0003
	Содержание основных компонентов, %						
Трициклен	0,5	0,5	0,1	0,5	0,2	0,1	0,3
α-Пинен	20,1	24,2	18,2	22,2	19,1	21,2	20,8
Камфен	3,2	2,9	1,9	2,1	2,0	3,9	2,7
Фенхен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Сабинен	0,7	0,6	0,7	0,7	0,5	0,7	0,7
β-Пинен	4,5	4,6	3,6	3,6	3,6	4,0	4,0
Мирцен	1,7	1,9	1,4	1,6	1,3	1,8	1,6
3-Карен	24,0	18,6	27,6	21,6	25,6	20,6	16,5
α-Терпинен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
p-Цимол	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,1	0,3
Лимонен	2,1	2,5	2,0	1,9	2,0	2,0	2,1
γ-Терпинен	0,8	0,8	0,5	0,8	0,8	0,9	0,8
Терпинолен	2,5	2,0	2,6	2,2	1,8	2,6	2,3
Терпинен-4-ол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α-Терпинеол	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Борнилацетат	1,2	1,8	0,8	0,8	0,8	1,9	1,2
Эвгенол	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Кариофиллен	7,5	9,0	6,2	6,9	5,4	5,4	6,7
Лонгифолен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
α-Гумулен	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
γ-Муrolен	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
α-Муrolен	4,3	3,1	3,3	2,1	3,1	3,0	3,2
β-Бизаболен	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
γ-Кадинен	1,5	1,7	1,0	2,7	1,7	2,1	1,5
δ-Кадинен	1,1	1,2	2,2	2,2	1,2	1,2	1,5
Монотерпены	60,7	59,3	59,3	57,9	57,6	58,2	52,4
Терпеноиды	2,3	3,0	2,0	2,0	2,0	3,1	2,4
Сесквитерпены	25,9	25,3	20,1	20,2	21,7	20,4	22,2

Как видно из табл. 2.7, для состава эфирного масла северной части Республики Беларусь (Витебская область) содержание α -пинена незначительно возрастает и снижается в южных областях. Содержание 3-карена изменяется противоположным образом. Такая тенденция наблюдалась для соотношения компонентов пинен – карен эфирного масла сосны обыкновенной в работе [111], а также для состава эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в Сибирском регионе России [101, 108, 194, 299]. Для Красноярского края в эфирном масле, выделенном из 40-летних сосен, также отмечается повышенное содержание α -пинена для северных областей и 3-карена – для южных [301].

Исходя из анализа количественного содержания основных компонентов эфирного масла сосны обыкновенной, а также схемы биосинтеза терпенов, входящих в состав эфирного масла хвойных [32, 38, 39], общую схему взаимопревращений основных менотерпенов для эфирного масла сосны можно представить следующим образом (рис. 2.7).

Предшественником основной массы терпенов является α -терпенил катион (I). Наиболее простыми превращениями α -терпенил катиона (I) является отщепление протона и конкурентное образование лимонена и терпинолена, содержание которых в эфирном масле сосны, как правило, одинаково или незначительно различается. Кроме того, за счет присоединения к α -терпенил катиону гидроксил иона образуется α -терпинеол. Образование данного спирта, скорее всего, является главной конкурирующей реакцией образованию лимонена.

Образование α -пинена (VII) и β -пинена происходит в результате циклизации α -терпенил катиона с образованием катиона с пинановым бициклическим скелетом (VI) и последующим выбросом протона. Следует отметить, что в свою очередь катион пинановой структуры (VI) может претерпевать последующую реорганизацию, связанную со взаимодействием карбокатионного центра с соседней углерод-углеродной сигма-связью и образованием борнановых (X), камфановых (XII) катионов с дальнейшим получением борнеола (XI) и камфена (XIII). Однако интересно отметить тот факт, что содержание камфена практически постоянно и значительно меньше содержания α -пинена для всех образцов. Это скорее всего свидетельствует о том, что образование камфена преимущественно напрямую происходит через α -терпенил катион (I), а не через пинильный катион (VI).

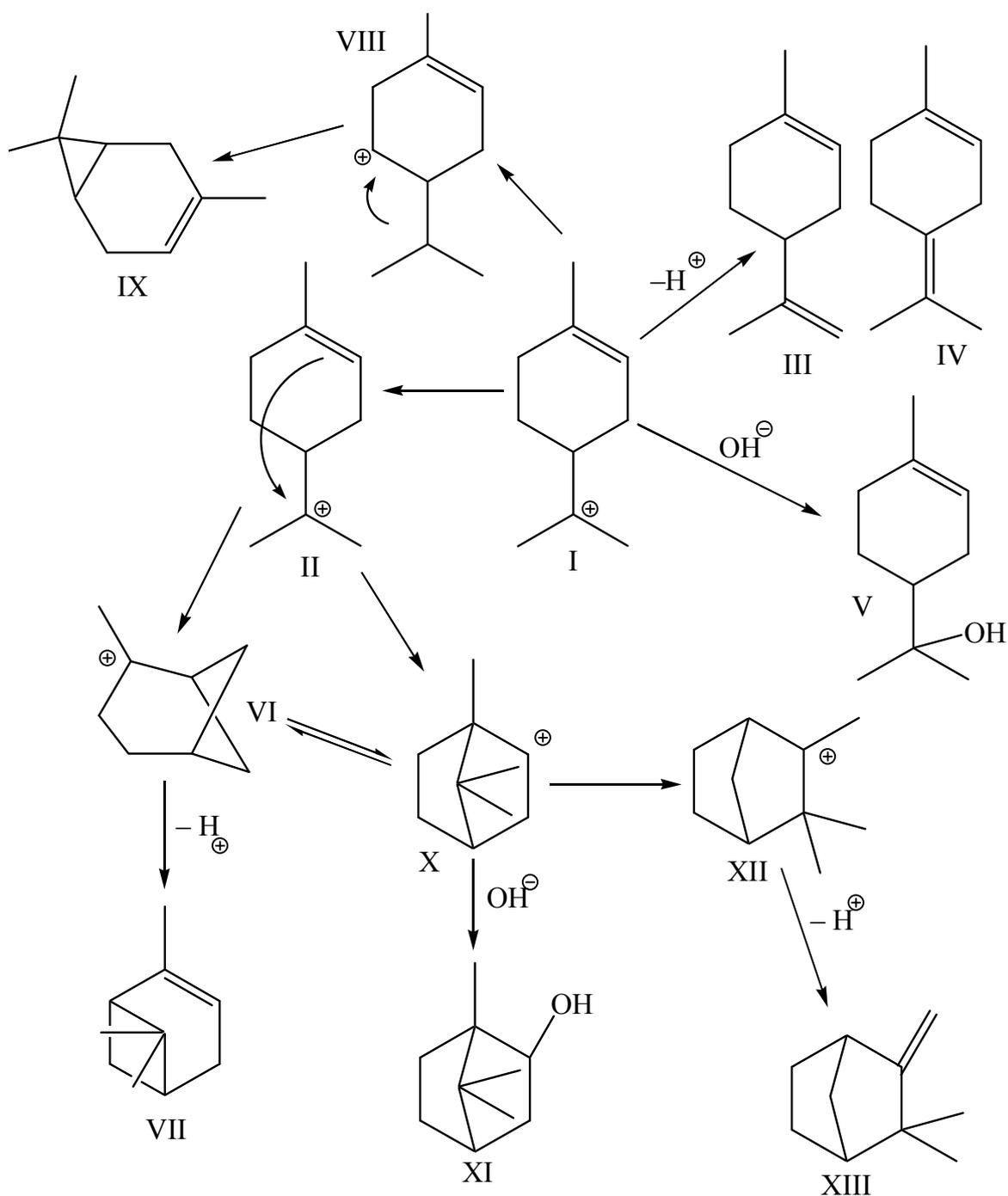


Рис. 2.7. Схема взаимопревращений основных монотерпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной

Основным конкурирующим направлением преобразования α -терпенил катиона (I) является 1,3-гидридный сдвиг, в результате чего меняется расположение катионного центра в молекуле и образуются терпены карановой структуры (IX). Это подтверждается данными из табл. 2.2 и 2.7. Как видно, содержание α -пинена (VII) и 3-карена (IX) доминирует среди монотерпенов и взаимосвязано между собой.

Таким образом, проведенные в представленной работе исследования показали, что состав эфирного масла сосны обыкновенной, выделенного из древесной зелени, произрастающей как в природоохранных зонах, так и в естественных лесных массивах в разных областях Республики Беларусь, достаточно стабилен. Экологическая нагрузка на растения в местах отбора образцов минимальна, что позволяет выбрать данные точки в качестве эталонных для осуществления дальнейших исследований.

2.2. Состав эфирного масла сосны обыкновенной в зависимости от возраста древесной зелени

Возраст растений является одним из существенных факторов их развития, так как это отражается на изменении концентрации основных компонентов вегетативных органов хвойных древесных растений в процессе онтогенетического развития.

Для вовлечения в промышленную переработку сосновые насаждения различают по следующим возрастным категориям древостоев и в целом насаждений: молодые (молодняки) – древостой в период формирования (1–2-й классы возраста: от 1 до 40 лет); средневозрастные – древостой в период наиболее интенсивного роста (3-й класс возраста: от 41 до 60 лет); приспевающие – древостой уже замедлил рост, близок к спелости, но еще не достиг ее (4-й класс возраста: от 61 до 80 лет); спелые – древостой, пригодный для рубки (5-й и 6-й классы возраста: от 80 и старше); перестойные – древостой в основном прекратил рост в высоту, приобретает признаки старости, заболевает, разрушается [302].

Изучение динамики содержания эфирного масла в растениях и основных компонентов проводилось с использованием образцов, отобранных на территории Минского лесхоза ГЛХО, Негорельского учебно-опытного лесхоза, Столбцовского ГЛХУ Минской области, с деревьев в возрасте 5–80 лет; с деревьев в возрасте более 80 лет не производился по причине отсутствия таковых на данной территории либо недостаточного количества для статистической выборки.

Отбор образцов древесной зелени осуществляли в зимние месяцы в лесных массивах, расположенных достаточно далеко от дорог и промышленных объектов. Содержание токсичных элементов в хвое взятых образцов несколько отличалось от данных

по природоохранным зонам (табл. 2.1), что связано с вовлечением рассматриваемых массивов в промышленную переработку, а также более близким расположением к населенным пунктам и автомагистралям. Так, среднее содержание элементов составило: Pb – $0,0045 \pm 0,0005$; Cu – $0,270 \pm 0,045$; Mn – $7,875 \pm 1,035$; Ni – $0,390 \pm 0,045$; Zn – $1,5 \pm 0,5$; S – $86,8 \pm 4,0$ мг/ 100 г а. с. м.

Измеренные значения мощности дозы гамма-излучения не превышали $0,10 \pm 0,05$ мкЗв/ч. Удельная активность радионуклидов в образцах древесной зелени Sr^{90} и Cs^{137} составляла 17 ± 1 и 12 ± 1 Бк/кг соответственно. Таким образом, в местах отбора образцов наблюдалась весьма стабильная и благоприятная для произрастания растений экологическая обстановка.

В первую очередь наиболее важным фактором являлось изменение общего содержания эфирного масла. Как видно из табл. 2.8, содержание эфирного масла максимальное в растениях возраста около 40 лет.

Таблица 2.8

Выход эфирного масла и содержание основных компонентов эфирного масла хвои сосны обыкновенной в зависимости от возраста растения и возраста хвои

Соединение	Содержание основных компонентов, %					
	Возраст растения, лет				Возраст хвои, лет	
	80	40	10	5	1	2
	Выход масла, % на а. с. м.					
	$1,6 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
α -Пинен	$18,5 \pm 0,2$	$19,8 \pm 0,2$	$49,9 \pm 0,4$	$49,1 \pm 0,1$	$19,5 \pm 0,3$	$21,0 \pm 0,1$
Камфен	$5,0 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$
β -пинен	$2,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
Мирцен	$2,6 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
3-Карен	$23,4 \pm 0,5$	$21,7 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$22,0 \pm 0,5$	$21,0 \pm 0,5$
Лимонен	$1,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Терпинолен	$2,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
Борнилацетат	$1,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
β -Кариофиллен	$3,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
α -Муролен	$1,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
γ -Кадинен	$2,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
δ -Кадинен	$2,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
Всего идентифицированных соединений	90,2	92,0	91,5	89,6	92,5	91,1

Вероятнее всего, в период времени до 40 лет в растениях синтезируются в первую очередь первичные метаболиты, необходимые для их формирования и роста. Выработка максимального количества масла происходит после окончания основных процессов формирования растительной биомассы. Снижение содержания эфирного масла после 40 лет скорее всего связано с естественной убылью его из растения, а также с замедлением процессов биосинтеза. Наблюдаемый максимум содержания масла в растениях 40–60 лет хорошо согласуется с результатами работы [303].

Весьма интересно изменяется содержание главных компонентов в эфирном масле в зависимости от возраста (табл. 2.8). С увеличением возраста незначительно возрастает содержание лимонена и терпинолена. Это свидетельствует о накоплении данных веществ в эфирном масле на протяжении всего периода жизни и минимальном участии их в процессах биосинтеза других веществ. Расходование лимонена связано скорее всего с образованием терпинеола и 1,8-цинеола, содержание которых в эфирном масле весьма незначительно (около 1%).

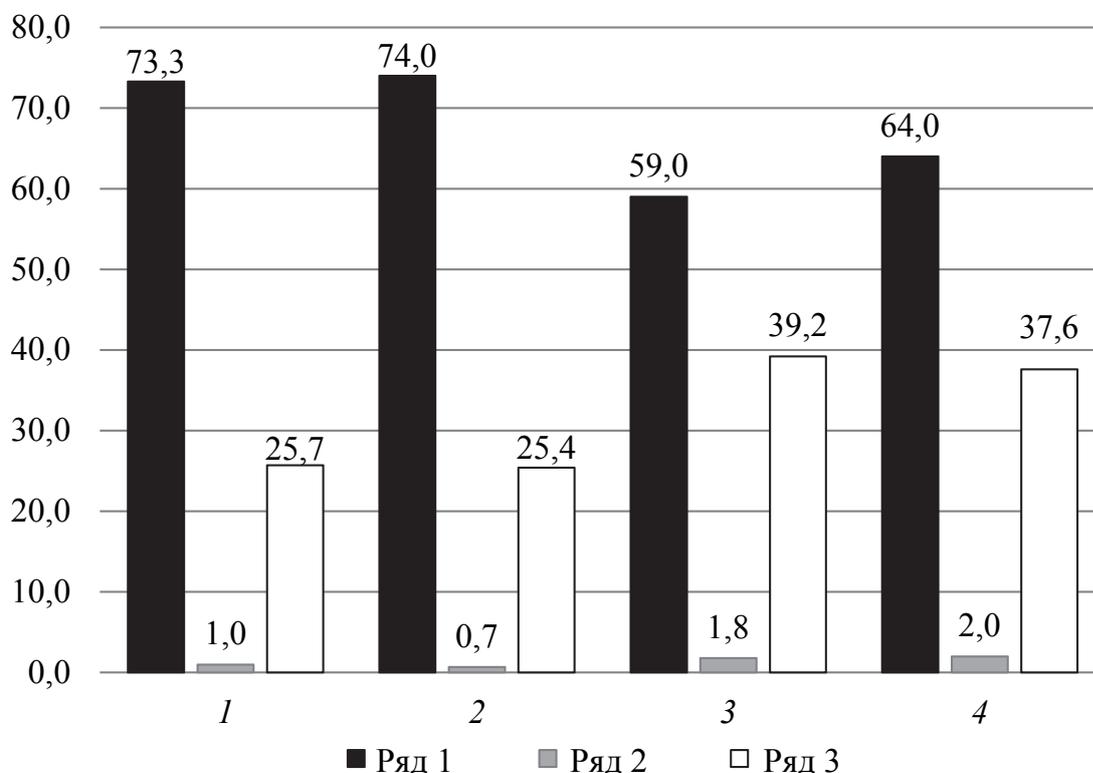


Рис. 2.8. Фракционный состав (моно-, кислородсодержащие-, сесквитерпеноиды) эфирного масла сосны в зависимости от возраста растения, лет:
1 – 5; 2 – 10; 3 – 40; 4 – 80

Обращает на себя внимание практически постоянное количество камфена. Такая тенденция подтверждает, что камфен в основном образуется через терпенильный катион без участия пинильного (рис. 2.7). Интересно отметить противоположные тенденции в содержании α -пинена и 3-карена. Как показано ранее (рис. 2.7), эти компоненты тесно связаны между собой в процессе биосинтеза. В работах [32, 39], авторы сообщают, что α -пинен и 3-карен образуются из одного и того же предшественника. Однако α -пинен является основным монотерпеновым углеводородом, через который осуществляется биосинтез терпенов в эфирном масле сосны, на нем тормозятся процессы биосинтеза [95]. В молодых растениях его содержание весьма высокое, а во взрослых преобладает 3-карен, который расходуется значительно меньше и накапливается с возрастом.

На рис. 2.8 представлено изменение фракционного состава эфирного масла сосны обыкновенной в зависимости от возраста дерева. С возрастом наблюдается снижение общего содержания монотерпеновой части эфирного масла и увеличение содержания кислородсодержащих соединений и сесквитерпеновых углеводородов. Очевидно, что в молодых растениях процессы биосинтеза протекают весьма интенсивно и главным образом образуется значительное количество «строительных» соединений, т. е. монотерпеноидов. Кислородсодержащие соединения и сесквитерпеноиды образуются, как правило, на заключительных стадиях реакций биосинтеза. Аналогичные результаты приведены в работе [194].

Таким образом, проведенные автором исследования показали, что содержание отдельных компонентов, а также фракций эфирного масла сосны обыкновенной зависит от возраста хвои и растения и существенно меняется в процессе его жизненного цикла.

2.3. Сезонная изменчивость состава эфирного масла сосны обыкновенной

Образцы древесной зелени отбирались с 40–50-летних деревьев в первых числах каждого месяца на территории Минского лесхоза ГЛХО, Негорельского учебно-опытного лесхоза, Столбцовского ГЛХУ Минской области.

Экологическая обстановка в местах отбора образцов оценивалась, как и в предыдущих случаях, по содержанию токсичных элементов в хвое растений, а также степени радиоактивного загрязнения хвои. Измеренные значения мощности дозы гамма-излучения не превышали $0,10 \pm 0,05$ мкЗв/ч. Удельная активность радионуклидов в образцах древесной зелени Sr^{90} и Cs^{137} составляла 15 ± 5 и 12 ± 5 Бк/кг соответственно. Радиоактивный фон мест отбора образцов оставался стабильным в течение года.

Усредненное содержание токсичных элементов в хвое отобранных образцов составило: Pb – $0,0045 \pm 0,0008$; Cu – $0,270 \pm 0,055$; Mn – $7,875 \pm 1,165$; Ni – $0,400 \pm 0,055$; Zn – $2,5 \pm 0,5$; S – $85,8 \pm 4,0$ мг/100 г а. с. м. Следует отметить, что в период с мая по октябрь содержание Pb и S несколько возрастает (около 10–15%). Это связано скорее всего с увеличением запыленности воздуха в указанный период времени.

В первую очередь при оценке перспективности сырья древесной зелени для промышленного использования, получения биологически активных веществ необходимо было оценить изменение выхода эфирного масла и его интегральные характеристики в течение календарного года (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Изменение физико-химических показателей эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в течение года

Месяц	Массовая доля эфирного масла, % на а. с. м.	Относительная плотность, г/см ³	Показатель преломления при 20°С
Январь	$2,1 \pm 0,1$	$0,8633 \pm 0,005$	$1,4850 \pm 0,001$
Февраль	$2,0 \pm 0,1$	$0,8628 \pm 0,005$	$1,4849 \pm 0,001$
Март	$2,0 \pm 0,1$	$0,8632 \pm 0,005$	$1,4844 \pm 0,001$
Апрель	$2,0 \pm 0,1$	$0,8639 \pm 0,005$	$1,4850 \pm 0,001$
Май	$1,7 \pm 0,1$	$0,8638 \pm 0,005$	$1,4844 \pm 0,001$
Июнь	$1,6 \pm 0,1$	$0,8639 \pm 0,005$	$1,4841 \pm 0,001$
Июль	$1,6 \pm 0,1$	$0,8639 \pm 0,005$	$1,4841 \pm 0,001$
Август	$1,6 \pm 0,1$	$0,8635 \pm 0,005$	$1,4846 \pm 0,001$
Сентябрь	$1,8 \pm 0,1$	$0,8634 \pm 0,005$	$1,4846 \pm 0,001$
Октябрь	$2,0 \pm 0,1$	$0,8633 \pm 0,005$	$1,4850 \pm 0,001$
Ноябрь	$1,9 \pm 0,1$	$0,8634 \pm 0,005$	$1,4852 \pm 0,001$
Декабрь	$2,1 \pm 0,1$	$0,8633 \pm 0,005$	$1,4852 \pm 0,001$

Полученные в течение года образцы эфирного масла были подобны и незначительно различались по цвету и вкусу. Они представляли собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом, плотностью 0,8628–0,8639 г/см³. Незначительные изменения в величинах интегральных характеристик свидетельствуют о нестабильности состава эфирного масла в течение года.

Следует отметить, что наибольшее содержание эфирного масла наблюдается зимой, а также в весенние месяцы. Высокое содержание эфирного масла в апреле и мае обусловлено интенсивным протеканием процессов биосинтеза в хвое.

В зимние месяцы в результате остановки всех обменных процессов внутри древесины идет процесс накопления терпеноидов. Низкие температуры в зимние месяцы также способствуют сохранению терпеноидов внутри хвои. В летние месяцы средняя концентрация летучих веществ (эфирного масла) в сосновом лесу составляет 1,5–2,5 мг/м³ [100], что свидетельствует об их интенсивном выделении в атмосферу, вследствие чего снижается (около 15%) содержание эфирного масла в образцах.

Некоторые различия в величинах показателя преломления связаны с внутренними изменениями химического состава терпеноидов в течение года, что хорошо коррелирует с данными работ [55, 304]. При этом отличия в выходе масла и его характеристиках подтверждают тот факт, что состав и свойства эфирного масла изменяются под влиянием не только биоценологических факторов, техногенного воздействия, но и в рамках одного рода.

Поскольку детальный анализ компонентного состава эфирного масла сосны методом спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии проводился ранее, на основании спектров ЯМР ¹³C (рис. 2.9) и хроматограмм были выбраны основные компоненты эфирного масла с высоким содержанием на протяжении года. В спектре рассматривались характеристические сигналы основных компонентов эфирного масла сосны (δ, м. д.): борнилацетат – 172,0 и 80,5; камфен – 166,9 и 99,6; лимонен – 150,7 и 109,0; α-пинен – 121,3 и 145,2, β-пинен – 106,7 и 152,7; 3-карен – 120,1 и 132,0, α-терпинеол – 121,2 и 133,9.

Динамика изменения содержания основных компонентов в эфирном масле сосны в течение года представлена в табл. 2.10.

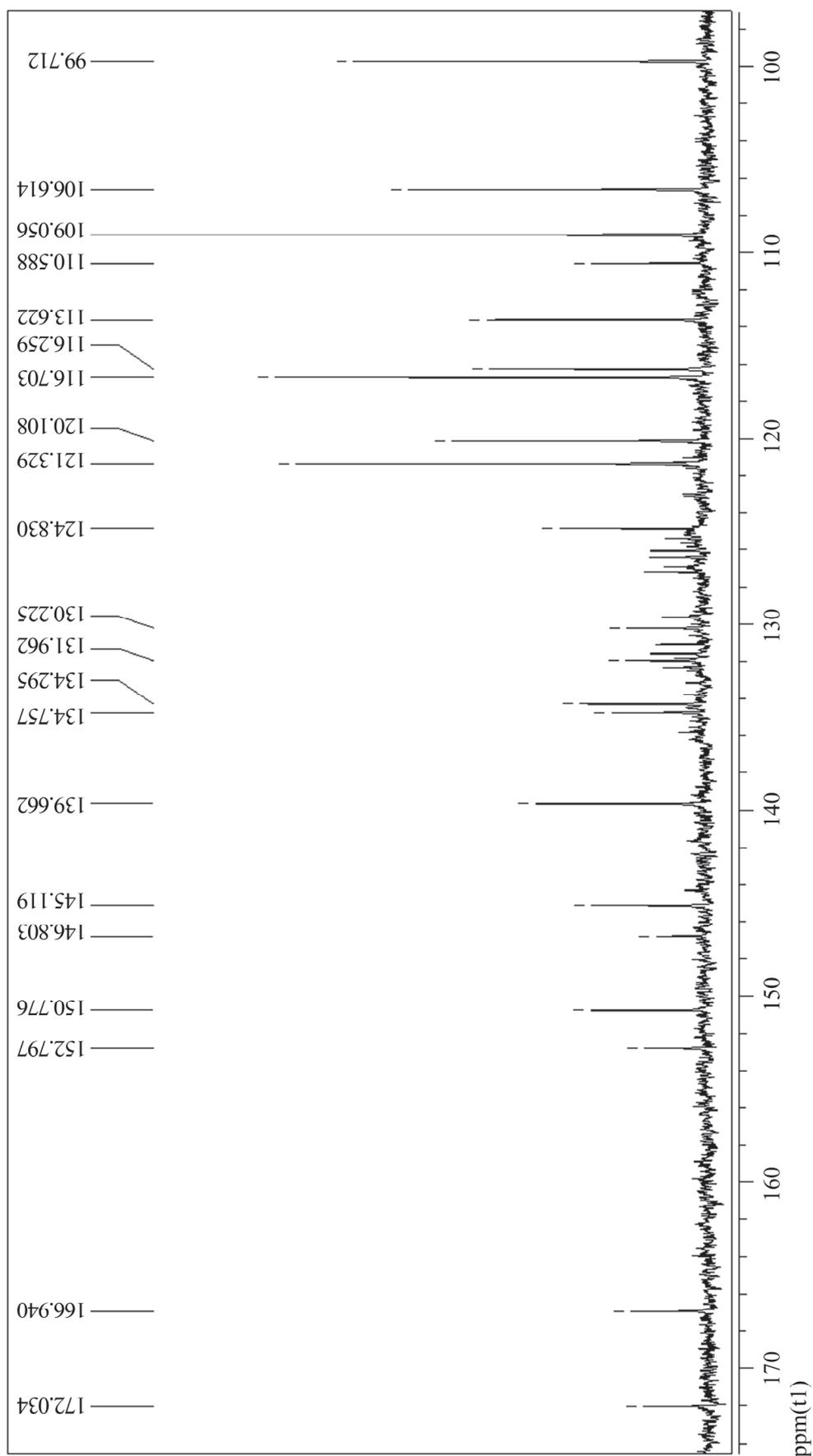


Рис. 2.9. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны обыкновенной. Основные идентифицированные компоненты (δ , м. д.): борнилацетат – 172,0; камфен – 166,9 и 99,6; лимонен – 150,7 и 109,0; α -пинен – 121,3 и 145,2; β -пинен – 106,7 и 152,7; 3-карен – 120,1 и 132,0; α -терпинеол – 121,2 и 133,9

Таблица 2.10

Изменение группового состава и содержания основных терпенов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в течение года

Соединение	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
α -Пинен	19,9	20,1	20,2	15,4	10,7	9,7	10,3	11,1	11,3	16,6	19,0	18,9
β -Пинен	3,1	3,2	2,7	2,9	2,3	1,9	2,0	2,0	2,5	2,9	3,2	3,3
Камфен	2,7	3,7	3,3	2,7	2,1	2,5	2,5	1,9	1,7	2,2	2,5	2,0
3-Карен	24,8	25,1	17,1	9,7	7,4	10,6	10,2	8,4	11,9	19,3	21,5	25,4
Лимонен	1,5	1,5	2,0	1,7	1,1	1,1	0,8	0,4	0,9	1,4	1,6	1,9
Терпинолен	2,0	2,1	2,3	2,4	2,2	2,0	2,4	2,6	2,0	2,1	2,5	2,2
Борнилацетат	1,1	1,1	6,4	4,6	4,0	4,2	4,6	5,2	3,2	2,8	2,2	1,1
α -Терпинеол	1,1	1,1	1,4	1,3	1,8	2,1	2,1	2,0	1,9	1,4	1,2	1,0
β -Кариофиллен	5,2	4,6	4,1	5,5	4,3	3,2	3,8	4,5	4,1	5,2	6,6	6,5
γ -Кадинен	1,4	1,6	1,3	1,1	1,1	1,12	1,2	1,0	1,3	1,6	1,3	1,4
δ -Кадинен	1,3	1,3	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,0	1,2	1,4	1,2	1,3
Неидентифицированные компоненты	10,3	10,6	12,9	9,9	8,6	9,1	8,4	9,4	11,5	10,4	10,3	10,0
Монотерпены	60,0	58,2	53,9	43,1	28,8	37,3	36,2	36,5	36,8	49,1	58,2	57,9
Кислородсодержащие терпеноиды	2,3	1,9	2,8	3,1	4,6	4,9	3,5	3,6	3,9	2,9	2,2	2,4
Сесквитерпеноиды	27,4	29,3	30,4	43,9	58,0	48,7	51,9	50,5	47,8	37,6	29,3	29,7

Как видно из табл. 2.10, содержание всех компонентов в течение года изменяется. В выделенных маслах доминируют моно- и сесквитерпеновые углеводороды и минимально количество кислотосодержащих соединений. Полученные результаты по составу эфирного масла, выделенного из хвои сосен, хорошо согласуются с итогами работы [99], в которой приведены данные анализа состава эфирного масла *Pinus sylvestris*, наиболее распространенной на европейской территории.

Присутствие кислородсодержащих терпенов возрастает в летний период (рис. 2.10), что указывает на увеличение доли окислительных процессов, протекающих в ассимиляционном аппарате сосны. При этом в данной фракции в течение года преобладает борнилацетат, являющийся конечным продуктом окисления ряда терпенов для всех эфирных масел хвойных пород растений. Образование этих соединений идет за счет расходования монотерпенов, содержание которых в летние месяцы минимально.

Высокое содержание сесквитерпеноидов в летний период объясняется тем, что данный класс соединений не обладает такой летучестью, как монотерпены, и поэтому накапливается в процессе биосинтеза.

Динамика содержания α -пинена и 3-карена демонстрирует, что с началом вегетативного периода присутствие этих компонентов резко снижается. При этом изменения в рамках фракционного состава указывают на то, что 3-карен проявляет более высокую реакционную способность и расходуется на образование окисленных продуктов (рис. 2.10). Полученные закономерности хорошо согласуются с общей схемой биосинтеза терпенов [38, 43], в соответствии с которой α -пинен и 3-карен выступают промежуточными соединениями в цепи биосинтеза основной массы монотерпенов.

Изменения в содержании кариофиллена и кадинена в летний период связаны скорее всего с активным участием данных соединений в процессах биосинтеза более сложных соединений.

Содержание камфена в течение года изменялось незначительно. Отмечено невысокое на протяжении всего года содержание лимонена. При этом данное соединение активно расходуется в период вегетации, что хорошо согласуется с представлением об активном участии этого компонента в многочисленных цепочках биосинтеза терпенов [305] и в частности образования α -терпинеола.

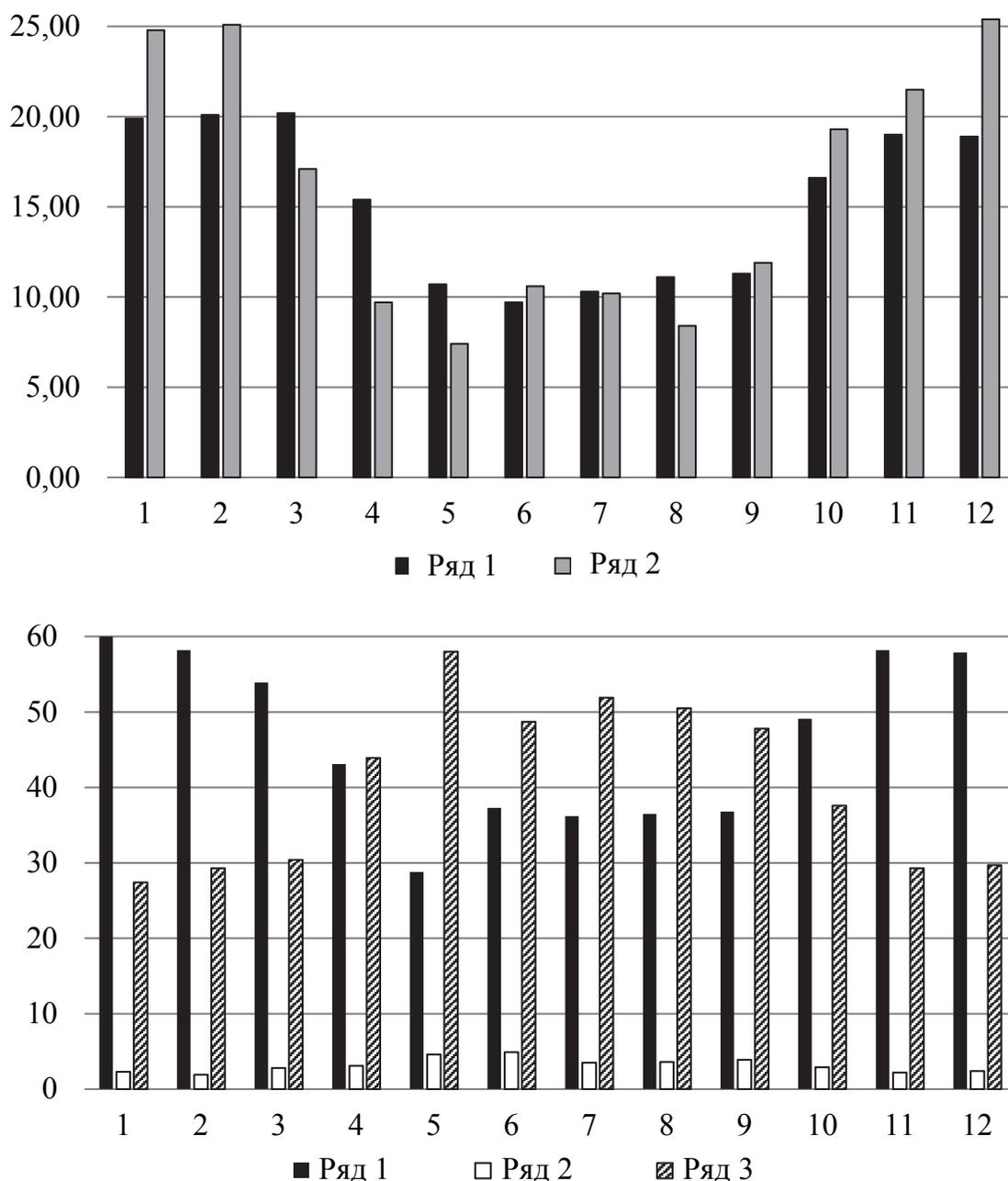


Рис. 2.10. Изменение содержания в эфирном масле α -пинена (ряд 1) и 3-карена (ряд 2) в течение года (верхняя диаграмма). Изменение фракций в эфирном масле в течение года (нижняя диаграмма): монотерпены (ряд 1); кислородсодержащие терпены (ряд 2); сесквитерпены (ряд 3)

По результатам выполненных в работе исследований можно утверждать, что компонентный и фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной существенно меняется в течение года. Образование и расходование ряда компонентов в процессе биосинтеза взаимосвязано.

2.4. Воздействие промышленных загрязнений на состав терпенов эфирного масла сосны обыкновенной

Как отмечалось при анализе научной литературы, на химический состав ассимилирующих органов растений оказывают влияние природные и антропогенные факторы. Хвойные породы растений обладают высокой чувствительностью к атмосферным загрязнениям и загрязнениям почвы. Под воздействием техногенных факторов происходят изменения не только морфологических признаков растений, но также накопление токсических веществ и изменение элементного состава хвои в целом.

В связи с этим первоначально необходимо оценить степень загрязнения хвои сосны токсичными элементами.

2.4.1. Оценка степени загрязненности хвои токсичными элементами. Растительный организм характеризуется определенным адаптационным комплексом к условиям окружающей среды. Он обеспечивает относительную гомеостатичность самих организмов и видоспецифическую трансформацию веществ, используемых в процессе жизнедеятельности. Важную информацию об этих свойствах несет химический состав растений. В частности, заметную роль в продуцировании растениями органического вещества и регулировании его качественного состава играют различные токсичные элементы.

Как указывалось в ряде работ [99, 101, 108, 130, 190–193], наиболее загрязненными токсичными элементами являются территории, прилегающие к крупным промышленным центрам. В качестве токсичных элементов, содержащихся в хвое, в научных работах традиционно рассматриваются S, Cd, Co, Pb, Cr, Cu, Mn. Автором также анализировалось загрязнение хвои отбираемых образцов Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰.

Для Республики Беларусь одним из важнейших промышленных центров является г. Минск, в котором сосредоточено значительное количество предприятий, а также имеется разветвленная сеть автомагистралей. Принимая во внимание данные факторы, образцы древесной зелени отбирали с 40–50-летних деревьев в пределах кольцевой дороги, а также на территориях, прилегающих к крупным предприятиям и располагающих достаточным количеством деревьев для отбора материала.

Измеренные значения мощности дозы гамма-излучения во всех точках отбора не превышали $0,10 \pm 0,05$ мкЗв/ч. Удельная активность радионуклидов Sr^{90} и Cs^{137} в образцах древесной зелени, отобранной на территории г. Минска, составляла 15 ± 5 и 10 ± 5 Бк/кг соответственно. Таким образом, радиационный фон в г. Минске не превышает естественного фонового значения, а содержание радионуклидов находится на уровне природоохранных зон.

В первую очередь образцы древесной зелени отбирались вдоль кольцевой дороги (рис. 2.11), а также в непосредственной близости от промышленных предприятий: Минский тракторный завод (МТЗ), ТЭЦ-3, Минский автозавод (МАЗ). Перечисленные предприятия относятся к основным загрязнителям воздушного бассейна г. Минска: МТЗ – 5,5 тыс. т/год, ТЭЦ-3 – 3,0 тыс. т/год, МАЗ – 3,1 тыс. т/год [154].



Рис. 2.11. Схема отбора образцов древесной зелени сосны вдоль МКАД г. Минска

На рис. 2.11 схематично приведена кольцевая дорога г. Минска с отметками мест отбора образцов хвои сосны обыкновенной.

Кроме того, были отобраны образцы с территорий, прилегающих к городу (Заславское водохранилище, ГЛУ Минский лесхоз), и территорий на расстоянии порядка 50 км от города (Дзержинское лесничество, ГЛУ Минский лесхоз и Негорельский учебно-опытный лесхоз, Минская обл.). Такое расположение мест отбора образцов позволило охватить территории с различным качественным и количественным уровнем загрязнения. Аналогичный подход приводился в работах [193, 197]. В качестве условно чистых точек отбора были предложены природоохранные зоны Республики Беларусь.

Как следует из рис. 2.11, образцы отобраны с 7 участков с таким расчетом, чтобы полностью охватить периметр города. Это связано с рассредоточением промышленных предприятий по всей территории. Под влиянием ветра различных направлений загрязненный воздух от предприятий с окраины может переноситься в центральную часть города. Минск, особенно его центр, попеременно может находиться под воздействием выбросов предприятий, которые размещены во всех частях города.

Рассмотренные образцы сосны обыкновенной находились под влиянием почвы и воздуха, испытывали различные техногенные нагрузки. Рост растений в таких условиях приводит к обогащению хвои элементами, входящими в состав техногенных выбросов. Количественное содержание отдельных минеральных элементов в древесной зелени, непосредственно характеризующих специфику поглощения деревьями загрязнений, приведен в таб. 2.11.

Как видно из таблицы, в содержании токсичных элементов в ассимиляционном аппарате сосны обыкновенной наблюдается большая вариабельность, что говорит о значительном различии загрязнения территорий отбора проб хвои. Интересно отметить, что образцы 2–4 содержат минимальное количество токсичных элементов, а 5, 6 – максимальное. Это объясняется главным образом анализом розы ветров, который показал, что в данном регионе преобладают западные и северо-западные ветра, что также способствует увеличению антропогенной нагрузки на деревья, произрастающие на 5-м и 6-м участках, а на участки 2–4 промышленные выбросы города попадают в минимальном количестве. Кроме того, в направлении точек 2–4 практически отсутствуют крупные промышленные предприятия и располагаются только зоны отдыха, а также жилые районы. Как видно, в образцах, отобранных вдоль кольцевой дороги, наблюдается высокое содержание свинца, по сравнению с эталонными.

Данные работы [193] свидетельствуют, что Рb является основным токсичным элементом, инкорпорируемым в хвою сосны вблизи автомобильных дорог.

Таблица 2.11

**Содержание токсичных элементов в хвое сосны обыкновенной,
произрастающей на территории Республики Беларусь
в различных экологических условиях**

Место отбора	Содержание элементов в хвое, мг/100 г а. с. м.								
	S	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
1 (рис. 2.1)	99,8	0,006	0,03	0,6	0,2	0,15	1,9	25,3	0,07
2 Там же	98,4	0,003	0,02	0,4	0,2	0,12	2,7	13,3	0,02
3 – « –	97,5	0,004	0,02	0,5	0,2	0,12	1,8	23,0	0,03
4 – « –	95,0	0,003	0,02	0,5	0,3	0,14	1,9	17,1	0,04
5 – « –	100,9	0,005	0,03	0,8	0,3	0,22	0,7	27,1	0,19
6 – « –	102,3	0,008	0,03	0,8	0,3	0,23	1,0	28,6	0,10
7 – « –	105,4	0,003	0,02	0,6	0,2	0,16	1,6	20,2	0,06
8. Минск, промзона МТЗ	107,5	0,004	0,02	0,7	0,2	0,19	2,0	39,0	0,23
9. Минск, ТЭЦ-3	169,4	0,004	0,02	0,6	0,2	0,14	2,4	28,6	0,14
10. Минск, промзона МАЗа	121,1	0,007	0,03	0,4	0,3	0,07	3,1	21,0	0,03
11. Заславское водохранилище, ГЛУ Минский лесхоз	91,5	0,008	0,01	0,3	0,1	0,06	5,4	20,6	0,03
12. Дзержинское лесничество, ГЛУ Минский лесхоз	90,2	0,008	0,03	0,3	0,1	0,04	2,4	9,5	0,01
13. Негорельский учебно-опытный лесхоз, Минская область	89,5	0,004	0,02	0,3	0,2	0,03	2,5	10,8	0,01
	Фоновые точки								
14. Березинский биосферный заповедник, Витебская область, ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область, ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область, Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область, ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	86,2	–	–	0,3	0,3	0,01	3,5	8,5	–

Интересно отметить, что в образцах, отобранных на территории, прилегающей к ТЭЦ-3, наблюдается высокое содержание S. Этот химический элемент является главным загрязнителем на данной территории. В образцах, отобранных около МТЗ и МАЗа, также

отмечается высокий уровень всех токсичных элементов. По мере удаления от города содержание токсичных элементов снижается (образцы 11–13).

Следует отметить, что в образцах сравнения содержание элементов в древесной зелени, отобранной в природоохранных зонах (Березинский биосферный заповедник, ГПУ НП «Браславские озера», ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Ландшафтный заказник «Налибокский», ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща») значительно меньше, чем в любом образце, отобранном с территории города.

Более полную оценку поведения биогеоценозов можно получить по коэффициенту превышения экологических нагрузок, который позволяет выявить приоритетные примеси, оказывающие значительное влияние на экосистемы, подверженные техногенной нагрузке. Содержание металлов в каждом образце относили к среднему содержанию металлов в образцах из фоновых точек и находили коэффициент концентрации металлов (K_c) (табл. 2.12). Элементы Cd и Cr в хвое из фоновых точек не были обнаружены, поэтому для расчета коэффициентов концентраций данных элементов принимали условно минимальное их содержание в фоновых точках 0,0001 мг/100 г а. с. м.

Из табл. 2.12 видно, что согласно коэффициентам концентрации металлов (K_c) приоритетными загрязнителями в образцах хвои являются хром, свинец и кадмий. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [306], в которой отмечается в целом по Республике Беларусь явное увеличение содержания тяжелых металлов в лесных экосистемах, в первую очередь, свинца, стронция и кадмия. В наибольшей степени это выражено в освоенных районах вблизи дорог и промышленных центров.

Ассимиляционный аппарат сосны обыкновенной в условиях г. Минска аккумулирует S, Cd, Co, Pb, Cr, Cu, Mn. Между макроэлементами и между микроэлементами, а также между макро- и микроэлементами существует взаимодействие, которое можно связать со способностью одного элемента ингибировать или стимулировать поглощение других элементов растениями. Поэтому наряду с обогащением хвои сосны обыкновенной химическими элементами идет процесс снижения в них концентрации ряда элементов. Самыми дефицитными для сосны обыкновенной являются Ni и Zn: их концентрация в отдельных случаях в 3 и более раз ниже фоновой.

Таблица 2.12

Коэффициенты концентрации металлов в хвое сосны обыкновенной

Место отбора образцов	Коэффициент концентрации металлов (K_c)									$\sum K_c$
	K_S	K_{Cd}	K_{Co}	K_{Cu}	K_{Ni}	K_{Pb}	K_{Zn}	K_{Mn}	K_{Cr}	
1 (рис. 2.1)	1,07	65,0	7,2	2,05	0,73	40,5	0,54	2,6	710,0	829,7
2 Там же	1,05	31,0	5,1	1,39	0,66	31,3	0,76	1,3	228,0	300,6
3 – « –	1,04	45,0	5,4	1,79	0,69	32,8	0,51	2,3	319,0	408,6
4 – « –	1,02	28,0	4,3	1,88	1,01	37,8	0,55	1,7	408,0	484,3
5 – « –	1,08	51,0	8,5	2,86	1,18	59,1	0,21	2,8	1948,0	2074,7
6 – « –	1,10	78,0	8,6	2,91	1,13	61,9	0,29	2,9	1028,0	1184,9
7 – « –	1,13	31,0	6,1	2,11	0,68	41,7	0,46	2,1	659,0	744,3
8. Минск, промзона МТЗ	1,15	23,0	4,1	2,57	0,62	49,9	0,74	3,9	2352,0	2438,4
9. Минск, ТЭЦ-3	1,81	40,0	5,3	2,24	0,60	38,1	0,68	2,9	1430,0	1521,7
10. Минск, промзона МАЗа	1,09	68,0	8,8	1,35	1,16	18,8	0,87	2,1	320,0	422,2
11. Заславское водохранилище, ГЛУ Минский лесхоз	0,98	82,0	3,5	1,13	0,32	16,9	1,52	2,1	280,0	388,5
12. Дзержинское лесничество, ГЛУ Минский лесхоз	0,97	83,0	7,3	0,90	0,43	11,7	0,69	1,0	66,0	172,0
13. Негорельский учебно-опытный лесхоз, Минская область	0,96	43,0	4,4	1,02	0,56	7,1	0,69	1,1	45,0	103,9

Большинство минеральных элементов питания участвуют в разных процессах обмена веществ. Недостаток в одном элементе приводит к тому, что определенные функции биохимических и физиологических реакций у растений не выполняются. Это вызывает нарушение у них обмена веществ. Причем ионы или соединения одного и того же элемента у разных растений могут вызывать различные изменения, поэтому возникла необходимость в интегральном показателе загрязнения растений токсичными элементами.

Интегральную оценку загрязнения растений осуществляли по суммарному показателю химического загрязнения ($\sum K_c$), который характеризует степень накопления токсичных металлов по сравнению с природным фоновым их содержанием в растении (табл. 2.12).

По суммарному показателю химического загрязнения ($\sum K_c$) наибольшей степени загрязнения подвергаются растения, произрастающие в промзонах МТЗ, ТЭЦ-3, а также на участках 5 и 6 кольцевой дороги г. Минска, расположенные в направлении преобладающих

ветров. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [152], в которой обращается внимание на высокую степень загрязнения металлами южной и юго-восточной окраин города.

Далее было проведено сопоставление результатов элементного анализа минеральной части хвои с протеканием процессов метаболизма на примере изменения химического состава эфирных масел, выделенных из хвои отобранных образцов древесной зелени сосны обыкновенной.

2.4.2. Влияние промышленных загрязнителей на состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной. Как было показано в литературном обзоре, одной из чувствительных реакций ранней диагностики состояния древостоя является изменение содержания и состава различных терпеноидных соединений. К ним относятся некоторые природные ростовые вещества, а также летучие терпеноиды, практически представляющие собой эфирные масла хвойных пород [99, 199].

В первую очередь следует отметить, что антропогенные загрязнения атмосферы и почвы приводят к изменению водного режима растений. Это объясняется снижением поглощающей способности корней и нарушением слоя эпикутикулярного воска на поверхности хвои под действием загрязнителей [193]. Так, влажность древесной зелени в образцах, отобранных в природоохранных зонах и на значительном удалении от промышленных предприятий, составляла около 55%. При этом влажность хвои, отобранной вдоль кольцевой дороги города и в промышленных зонах, была 54–50% и 46–50% соответственно.

Одной из чувствительных реакций ранней диагностики состояния древостоя является изменение содержания эфирного масла. Общее содержание эфирного масла в ассимиляционном аппарате сосновых насаждений изменялось в пределах 0,6–1,1% или 1,1–2,0% на а. с. м. и зависело от места отбора образцов хвои. Содержание эфирного масла в загрязненных поллютантами образцах 1–13 (табл. 2.11) ниже на 30–40% его содержания в «чистых» образцах 14–16 (табл. 2.11), что хорошо согласуется с данными работ [193, 307]. Незначительные различия в количестве выделяемого масла между приводимыми авторами и нашими результатами связано с зависимостью содержания масла в хвое сосны не только от техногенных факторов, но и от географии произрастания. По мере удаления от города

содержание эфирного масла в хвое сосны (образцы 11–13) возрастает так же, как и количество выделяемого из образцов, отобранных в природоохраненных зонах (образец 14). Данная закономерность хорошо согласуется с предположением о зависимости процессов биосинтеза терпенов от степени освещенности растений [193]. При приближении к городу снижается прозрачность атмосферы и происходит угнетение процессов фотосинтеза.

Следует отметить, что образцы 1–10 были отобраны с территорий с практически одинаковым уровнем запыленности, а следовательно, степенью освещенности растений. Исходя из этого, очевидно, что содержание эфирного масла зависит не только от степени освещенности, но и от количества токсичных элементов в хвое.

В первую очередь это относится к свинцу как одному из наиболее токсичных элементов для растений [308]. Как видно из рис. 2.12, с увеличением содержания свинца в хвое снижается общее содержание эфирного масла.

Минимальное содержание эфирного масла в хвое наблюдается в образцах, отобранных в непосредственной близости от промышленных предприятий МТЗ, МАЗ, ТЭЦ-3 (образцы 8–10), а также в районе кольцевой дороги с максимальным содержанием токсичных элементов (5–7). Следует отметить, что в образце хвои, отобранном на территории, прилегающей к ТЭЦ-3 (9), содержание свинца ниже, чем в образцах, отобранных в промзонах МТЗ и МАЗ (8, 10), однако наблюдается максимальное содержание серы. При этом ассимиляционный аппарат сосны быстро реагирует на присутствие серы в древесной зелени, что проявляется в изменении характеристик эфирного масла [191]. Кроме этого, синергизм действия элементов свинца и серы также приводит к снижению содержания масла в хвое сосны, поэтому при анализе влияния токсичных элементов на содержание эфирного масла необходимо учитывать весь спектр техногенной нагрузки на растения (табл. 2.12). Нужно отметить, что в образцах, отобранных с отдельно стоящих деревьев на территориях непосредственно МТЗ, МАЗ и ТЭЦ-3, содержание эфирного масла было еще ниже – на уровне 0,1–0,2%. Однако количество деревьев на данных территориях не позволило провести детальный анализ по средним образцам. В целом под воздействием промышленных выбросов происходит угнетение ассимиляционного аппарата сосны, что в конечном итоге приводит к общему уменьшению образования терпеновых углеводов.

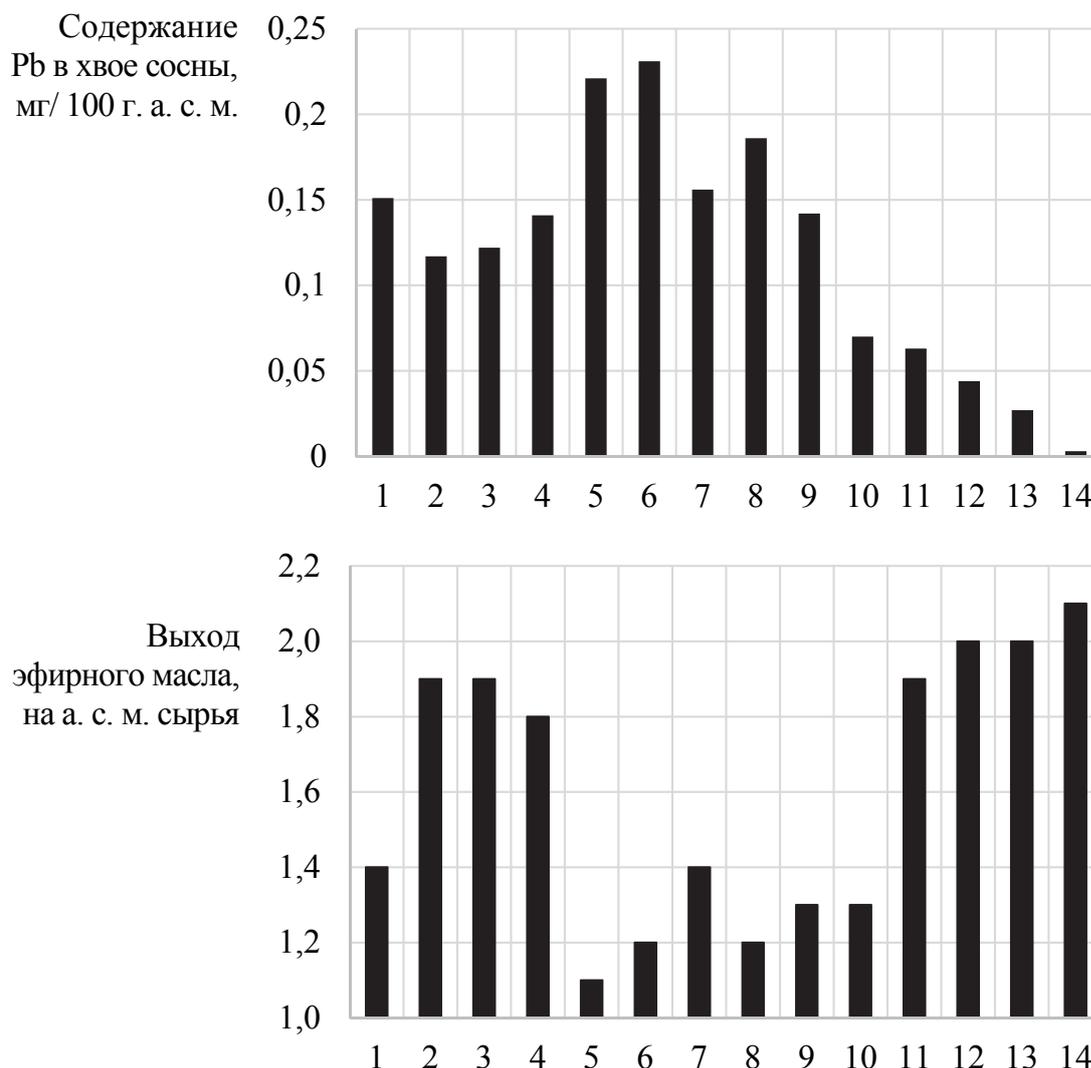


Рис. 2.12. Диаграммы содержания Pb и эфирного масла в образцах древесной зелени сосны обыкновенной

Величины относительной плотности ($0,8633\text{--}0,8640\text{ г/см}^3$) и показателя преломления ($1,4841\text{--}1,4851$) эфирных масел, выделенных из образцов 1–3, изменялись незначительно. Явной зависимости этих величин от степени загрязненности хвои поллютантами не выявлено.

На рис. 2.13, 2.14 представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирного масла сосны, полученного из древесной зелени образцов, отобранных в районе Минского моря и МКАД Чижовка (№ 2 и 6 табл. 2.11 и 2.12). Для данных образцов суммарный коэффициент загрязнения различается почти в 4 раза. По содержанию практически всех токсичных элементов образец № 2 является более «чистым».

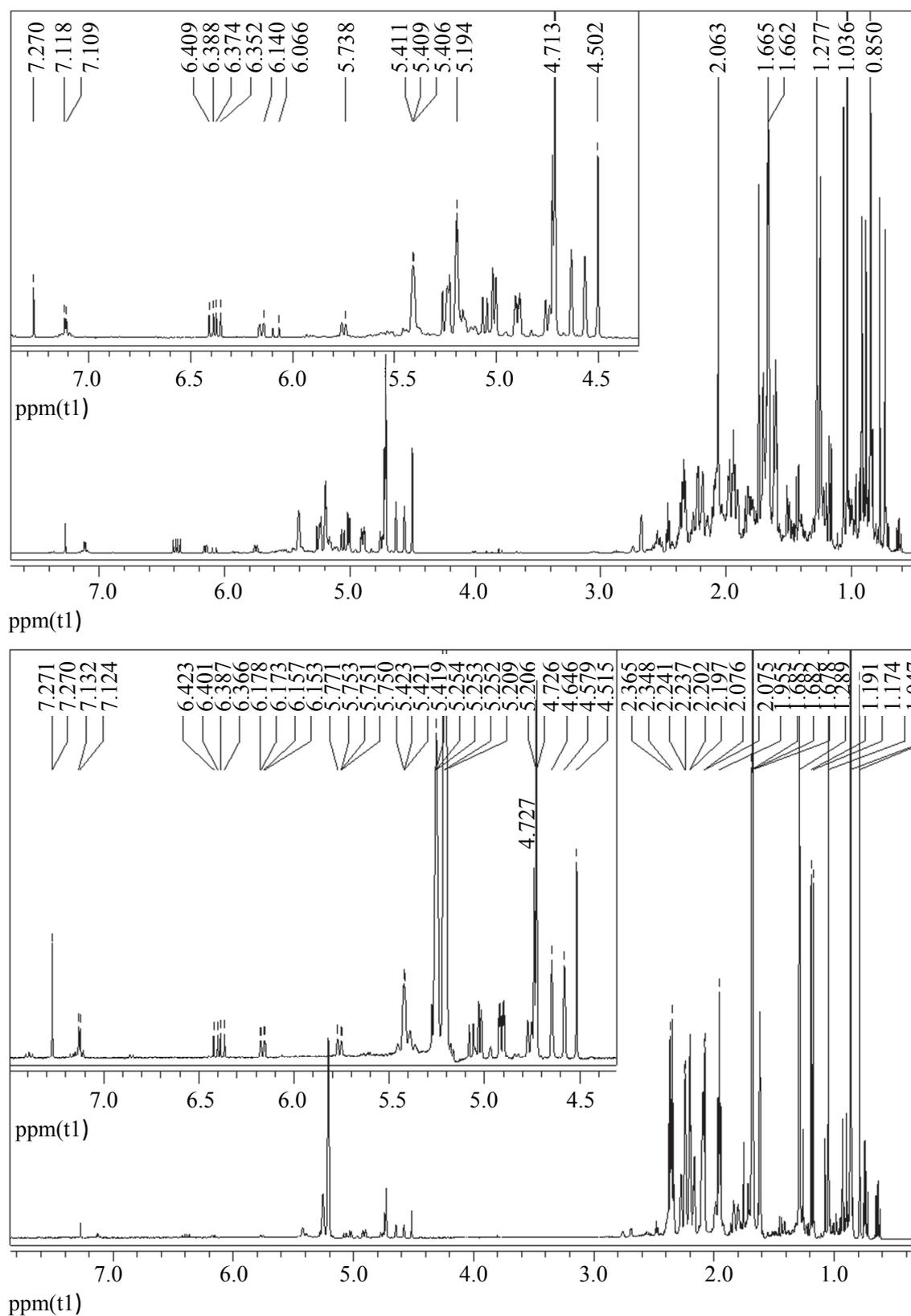


Рис. 2.13. Спектры ЯМР ^1H эфирного масла, выделенного из хвои сосны, произрастающей на территории: а – «чистой»; б – «грязной»

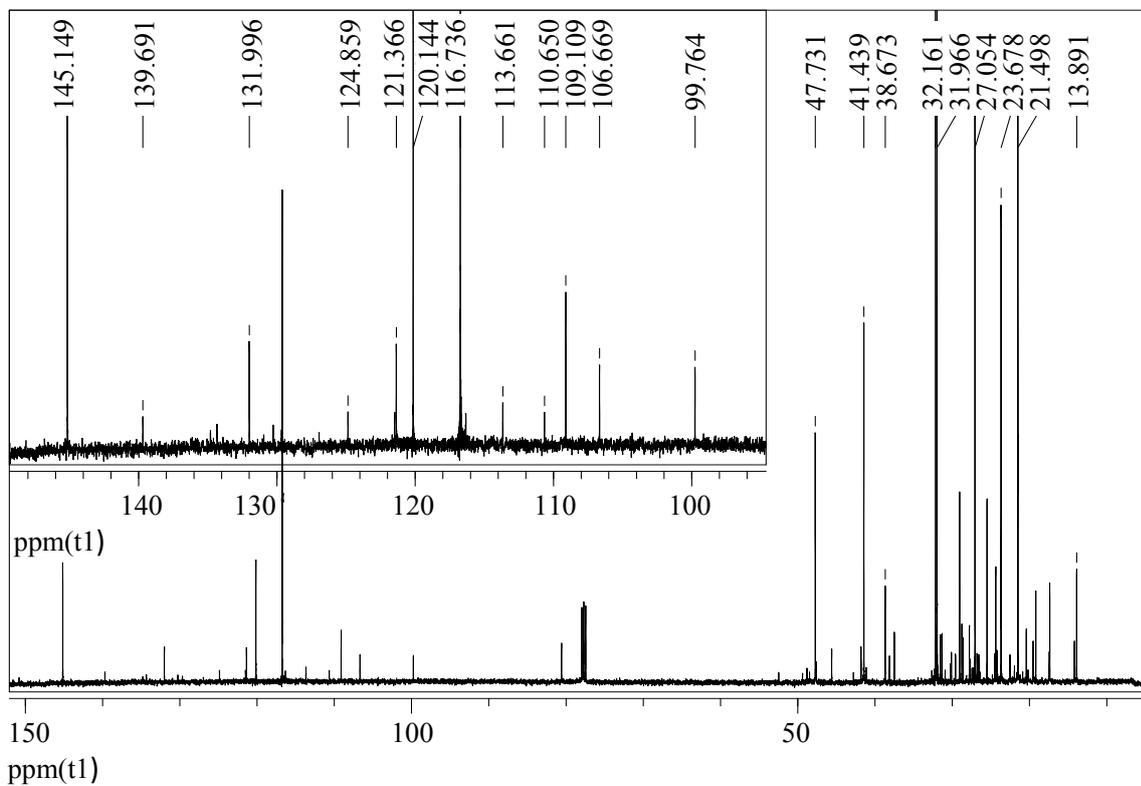
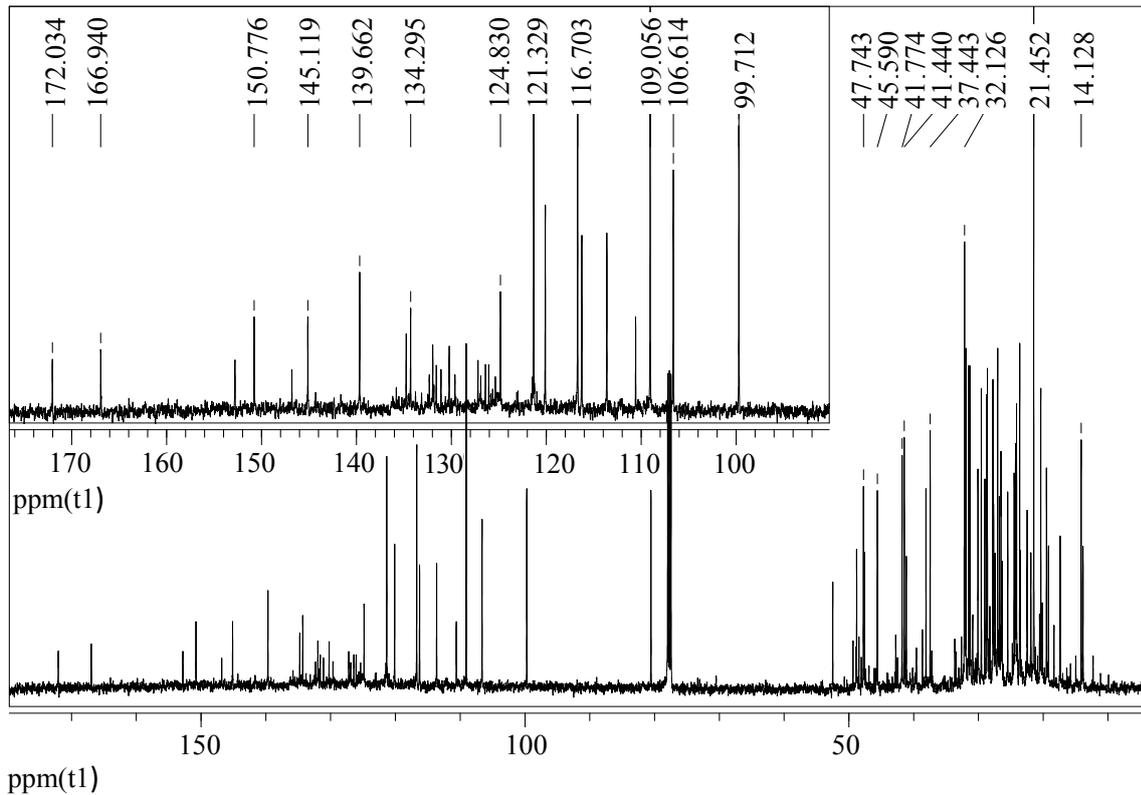


Рис. 2.14. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны, произрастающей на территории: *a* – «чистой»; *b* – «грязной». Характеристичные сигналы компонентов (δ , м. д.): α -пинен – 116,7 и 145,1; 3-карен – 120,1 и 132,0; камфен – 99,7 и 166,9; лимонен – 121,3 и 134,3

Как видно, качественно спектры подобны, что подтверждает стабильность качественного состава. В спектре ЯМР ^1H наблюдается существенное изменение интенсивностей линий отдельных соединений (пинен, карен, борнилацетат и т. д.), что указывает на разное количество данных соединений в представленных образцах. В спектрах ^{13}C (рис. 2.14) наблюдаемые сигналы более характеристичны и легко идентифицируются пинены, камфен, 3-карен, лимонен. При этом в условно «чистом» образце количество сигналов гораздо больше, что свидетельствует о более равномерном содержании всех компонентов.

Не менее чувствительным индикатором техногенного загрязнения территории произрастания растений служит варьирование компонентного состава эфирного масла ассимиляционного аппарата хвойных древесных пород. В табл. 2.13 представлен химический состав эфирного масла из хвои сосен, произрастающих в условиях влияния промышленных поллютантов. Места отбора образцов соответствуют табл. 2.11. В качестве сравнения в столбце 14 табл. 2.13 представлен средний состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной из фоновых точек (см. табл. 2.11). Как видно, качественный состав эфирного масла сосны остается постоянным для всех образцов. Количественное содержание практически всех компонентов существенно зависит от степени загрязненности хвои токсичными элементами. В первую очередь обращают на себя внимание изменения в количественном содержании α -пинена и 3-карена. Если в «чистых» образцах (12–14) нахождение этих компонентов практически одинаковое, причем в ряде случаев содержание 3-карена даже преобладает, то в загрязненных образцах хвои доминирует α -пинен. На рис. 2.15 приведены диаграммы содержания свинца в хвое отобранных образцов, а также содержание α -пинена и 3-карена в эфирных маслах, выделенных из хвои данных образцов. Как видно, с увеличением содержания свинца в древесной зелени возрастает количество пинена и снижается количество карена в эфирном масле. Наблюдаемый характер изменений связан скорее всего с влиянием токсичных элементов на процессы биосинтеза основных терпенов. Как было показано в литературном обзоре, а также в работах ряда авторов [308, 309], свинец вызывает в клетках растений окислительный стресс, что является одной из наиболее важных причин нарушений физиологических процессов. Кроме того, свинец оказывает ингибирующее действие на ферментативные процессы, тем самым влияя на биосинтез терпенов в эфирном масле.

Таблица 2.13

Содержание терпеновых углеводов в эфирном масле хвои сосны обыкновенной, произрастающей на территориях с различным уровнем загрязнения токсичными элементами

Соединение	Место отбора													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Трициклен	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6	0,4	0,6	0,5
α -Пинен	26,7	22,8	21,1	21,2	26,6	29,0	26,9	29,9	30,4	26,1	25,6	23,3	20,2	18,1
Камфен	1,6	1,5	1,8	1,4	1,5	1,8	1,7	2,1	2,2	2,0	2,6	1,6	1,6	1,9
Сабинен	0,6	0,6	0,6	0,6	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1	0,4	0,3	0,6	0,4	0,7
β -Пинен	1,0	0,7	1,4	1,1	1,7	1,0	1,1	1,3	2,0	1,0	1,4	1,2	1,3	3,6
Мирцен	1,3	1,2	1,6	3,4	4,5	1,6	1,3	1,0	2,7	1,7	1,5	1,2	1,5	1,7
α -Фелландрен	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
3-Карен	11,9	22,2	16,8	15,5	1,9	6,5	12,3	5,5	8,0	11,9	17,1	22,2	19,7	24,5
α -Терпинен	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Лимонен	3,2	1,2	1,5	1,4	2,4	1,0	3,9	5,2	2,7	1,1	1,8	1,2	1,5	2,1
γ -Терпинен	2,0	1,3	1,5	0,9	1,8	1,8	0,5	1,4	2,1	1,9	1,7	1,3	1,7	0,8
Терпинолен	1,7	2,1	2,6	1,7	0,4	1,4	1,3	0,3	0,5	1,5	2,2	2,1	2,2	2,5
Терпинен-4-ол	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
α -Терпинеол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,4	0,1	0,2	0,0
Борнилацетат	5,7	7,1	6,9	7,5	5,2	6,2	6,0	5,9	4,7	7,4	6,8	6,2	5,4	7,3
Эвгенол	0,7	1,1	0,8	1,3	0,6	0,6	0,9	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6	0,3	0,3
α -Иланген	1,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,5	2,1	3,6	2,8	1,4	2,2	1,5	2,3	1,1
Кариофиллен	7,0	9,4	8,5	9,7	6,2	7,8	7,2	6,1	4,9	7,1	8,0	8,2	7,6	8,7
Лонгифолен	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
α -Гумулен	1,7	1,5	1,4	0,9	1,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,7	0,8	1,1	1,5
γ -Муролен	1,2	0,8	1,2	1,2	1,6	1,4	1,4	1,7	1,5	1,3	1,6	1,2	1,2	0,8
α -Муролен	7,4	3,4	3,8	3,4	6,0	5,9	3,6	3,0	3,9	5,4	4,0	6,8	3,7	3,1
β -Бизаболен	0,9	0,8	0,9	0,7	1,2	1,3	1,2	1,3	1,4	0,9	1,2	0,9	0,9	0,5
γ -Кадинен	0,2	0,6	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1	9,5	8,1	1,2	5,3	4,2	4,6	1,4
δ -Кадинен	0,5	1,1	1,0	0,7	1,2	1,4	0,8	1,1	1,0	0,3	1,1	1,3	1,3	1,1

Для эфирного масла, выделенного из образца хвои, отобранной около ТЭЦ-3 (9), высокое содержание α -пинена обусловлено синергизмом действия свинца и серы. Это хорошо согласуется с результатами работ [175, 176], в которых отмечается возрастание содержания пинена в эфирном масле после фумигации растений соединениями серы. Исходя из анализа схемы биосинтеза отдельных терпенов [38, 39], а также схемы взаимопревращения терпенов при образовании эфирных масел (рис. 2.7), можно предположить, что в начальных стадиях развития тканей процесс биосинтеза монотерпенов достигает

верхних ступеней биогенетической «лестницы», чем объясняется наличие в эфирных маслах каждого вида полного набора продуктов биосинтеза (речь идет о качественном составе), вплоть до кислородных соединений бициклических терпенов. Однако дальнейшее торможение приводит к снижению уровня биосинтеза до соответственной ступени «лестницы» [123] и преимущественному образованию вполне характерных для каждого вида монотерпенов, у рода *Pinus* – до α -пинена.

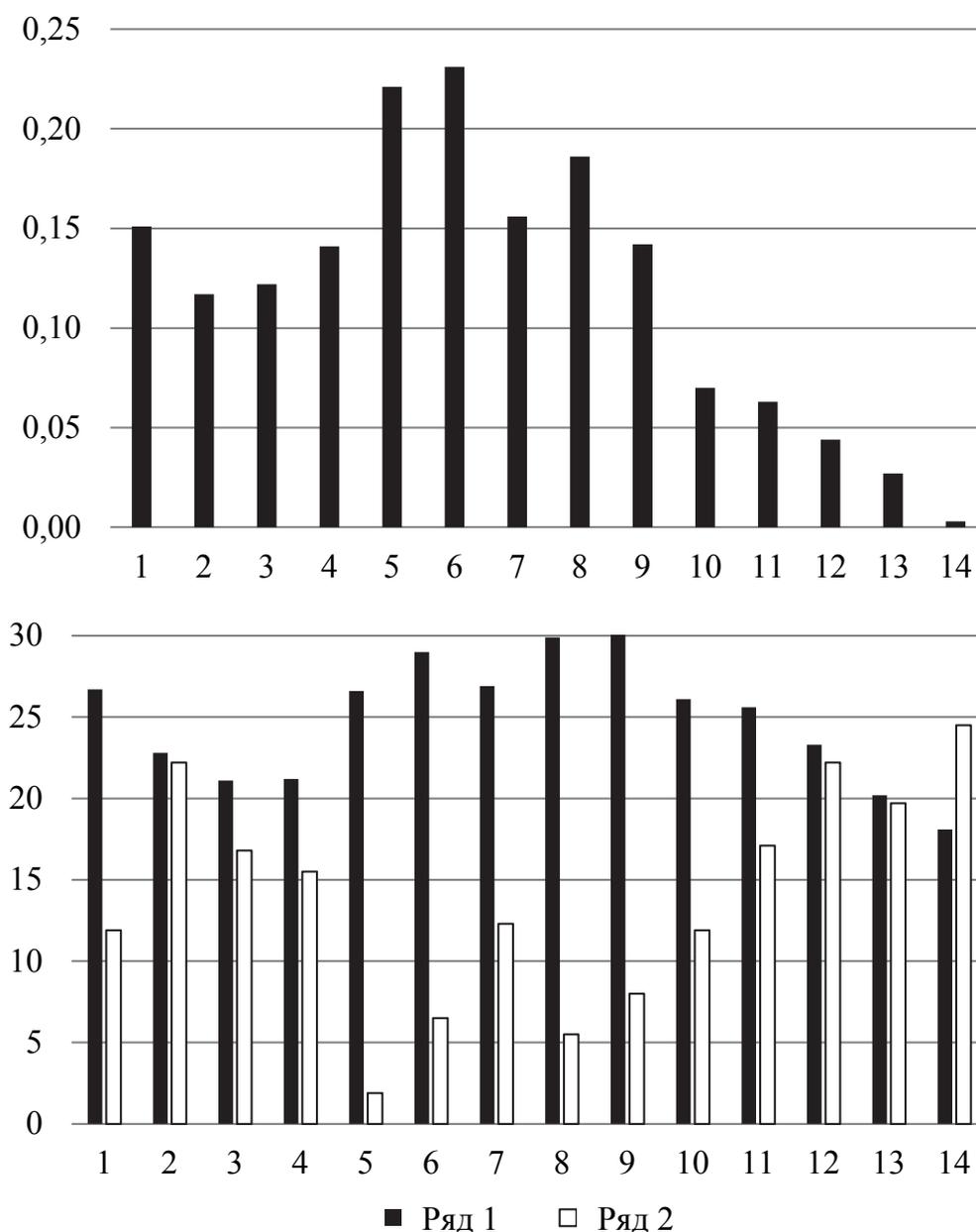


Рис. 2.15. Содержание свинца (мг/100 г а. с. м.) в хвое сосны (верхняя диаграмма) и α -пинена (ряд 1) и 3-карена (ряд 2) в эфирном масле сосны

Торможение может быть вызвано образованием ингибиторов, деятельностью ферментов, транспортом электронов. Оно зависит от тонуса окислительно-восстановительных реакций. В нашем случае тяжелые металлы могут нарушать протекание окислительно-восстановительных реакций, это и приводит к тому, что дальше α -пинена биосинтез «тормозится», а следовательно, увеличивается его содержание.

В табл. 2.14 представлено содержание фракций эфирного масла сосны, выделенного из образцов древесной зелени с различным содержанием токсичных элементов, и основных компонентов внутри фракции.

Как видно, в зависимости от загрязненности хвои варьируется не только содержание эфирного масла, но и содержание фракций в эфирных маслах и одновременно изменяется компонентный состав самих фракций. Причем наблюдается некоторая зависимость в изменении как фракционного состава, так и отдельных компонентов эфирного масла от степени загрязненности токсичными элементами древесной зелени.

На рис. 2.16 приведена диаграмма фракционного состава эфирного масла сосны, выделенного из образцов древесной зелени, отобранных с территорий с различным уровнем загрязненности токсичными элементами.

Из диаграмм на рис. 2.16 и данных табл. 2.14 видно, что с увеличением техногенной нагрузки возрастает содержание кислородсодержащих соединений, сесквитерпенов и снижается содержание монотерпенов.

Содержание монотерпенов в наиболее загрязненных образцах (5, 6, 8, 9) снижается на 30% по сравнению с «чистыми». Такую закономерность можно объяснить, во-первых, возрастанием доли окислительных процессов, протекающих с участием монотерпенов под воздействием различного рода поллютантов, а во-вторых, под воздействием токсичных элементов, которые, как показано выше, могут изменять механизмы биосинтеза компонентов эфирных масел вследствие нарушения баланса минеральных веществ в хвое. Кроме того, содержание монотерпенов зависит от степени прозрачности атмосферы, которая снижается в пределах города.

Увеличение массовой доли кислородсодержащих соединений с повышением аэротехногенной нагрузки связано с интенсификацией окислительных и других превращений, катализируемых токсичными элементами. В эфирном масле сосен, произрастающих на территориях с высокой степенью загрязненности токсичными элементами (5, 6, 8–10), содержание кислородсодержащих соединений практически в 2 раза выше, чем в контрольных образцах.

Таблица 2.14

Фракционный состав терпеновых углеводородов в эфирном масле хвои сосны обыкновенной, произрастающей на территориях с различным уровнем загрязнения токсичными элементами

Соединение	Место отбора													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	n_D^{20}													
	1,4960	1,4822	1,4856	1,4852	1,4948	1,4830	1,4890	1,4951	1,4948	1,4893	1,4842	1,4839	1,4844	1,4838
	Содержание компонента во фракции, %													
Трициклен	0,9	0,7	1,1	0,9	1,3	1,2	0,9	1,1	1,3	1,2	1,0	0,7	1,0	0,8
α -Пинен	51,6	41,3	39,8	42,3	63,1	57,9	50,6	68,6	62,3	47,9	46,0	41,1	35,5	30,3
Камфен	3,1	2,7	3,4	2,8	3,6	3,6	3,2	4,9	4,6	3,6	4,7	2,8	2,8	3,1
Фенхен	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Сабинен	1,1	1,0	1,1	1,2	0,2	0,7	0,8	0,2	0,2	0,7	0,5	1,0	0,7	1,2
β -Пинен	2,0	1,2	2,6	2,2	4,1	1,9	2,0	3,0	4,1	1,9	2,5	2,2	2,3	6,0
Мирцен	2,5	2,2	3,0	6,8	10,6	3,1	2,5	2,3	5,6	3,1	2,7	2,2	2,7	2,8
α -Фелландрен	0,9	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
3-Карен	22,9	40,1	31,7	30,8	4,4	12,9	23,1	12,7	16,4	21,9	30,7	39,1	34,7	41,0
α -Терпинен	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
p-Цимол	0,1	0,3	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4
Лимонен	6,2	2,1	2,9	2,7	5,6	2,0	7,4	12,0	5,6	2,0	3,2	2,1	2,6	3,5
γ -Терпинен	3,9	2,3	2,8	1,7	4,3	3,5	1,0	3,3	4,3	3,5	3,1	2,3	2,9	1,3
Терпинолен	3,2	3,8	4,9	3,4	1,0	2,8	2,5	0,8	1,0	2,8	3,9	3,7	3,9	4,2
Всего моно-терпенов	51,8	55,3	53,0	50,2	42,1	50,0	53,2	43,6	48,8	54,4	55,7	56,0	56,9	59,7
Борнеол	2,2	1,6	2	1,6	2,6	2,5	1,1	2,6	2,6	2,5	1,8	1,6	2,0	1,7
Терпинен-4-ол	2,3	9,2	9,5	4,2	2,9	5,9	3,3	7,1	6,9	5,9	6,0	4,1	4,2	3,7
α -Терпинеол	2,2	2,5	2,1	2,7	2,2	1,5	1	1,1	2,2	1,5	6,8	2,5	3,2	1,4
Борнилацетат	36,4	31,8	34,9	34,4	45,1	37,4	37,1	50,2	46,1	44,1	35,6	31,8	28,9	32,5
Всего кислородпроизводных терпенов	3,1	2,5	3,1	3,0	3,6	3,4	2,7	4,6	3,6	3,0	2,3	2,2	2,0	2,0
Эвгенол	1,5	2,7	1,9	2,9	1,2	1,2	2,1	0,5	0,8	1,2	0,8	1,5	0,8	0,8
α -Иланген	3,7	2,2	2,5	2,9	2,8	3,2	4,7	6,9	5,8	3,2	5,3	3,7	5,7	2,8
Кариофиллен	15,6	22,3	19,8	21,9	11,6	16,7	16,3	11,8	10,2	16,7	19,1	19,6	18,6	22,6
Лонгифолен	0,3	0,3	0,2	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,4	0,3	0,5
α -Гумулен	3,7	3,5	3,2	2,1	2,6	0,7	0,8	0,3	0,5	0,8	1,7	1,8	2,6	3,9
γ -Муролен	2,7	2,0	2,8	2,7	3,0	3,0	3,2	3,2	3,1	3,0	3,9	2,9	3,0	2,1
α -Муролен	16,3	8,1	8,9	7,7	11,2	12,6	8,2	5,7	8,1	12,6	9,6	16,3	9,1	8,0
β -Бизаболен	2,1	1,9	2,0	1,5	2,3	2,7	2,8	2,6	2,9	2,1	2,9	2,1	2,2	1,4
γ -Кадинен	0,5	1,4	0,6	0,2	0,9	0,6	0,2	18,4	17,1	2,9	12,5	10,1	11,2	3,6
δ -Кадинен	1,2	2,5	2,4	1,6	2,2	2,9	1,8	2,2	2,1	0,6	2,6	3,1	3,2	2,9
Всего сескви-терпенов	45,1	42,2	43,1	44,4	53,3	46,6	44,1	51,8	47,6	42,6	42	41,8	41,1	38,3

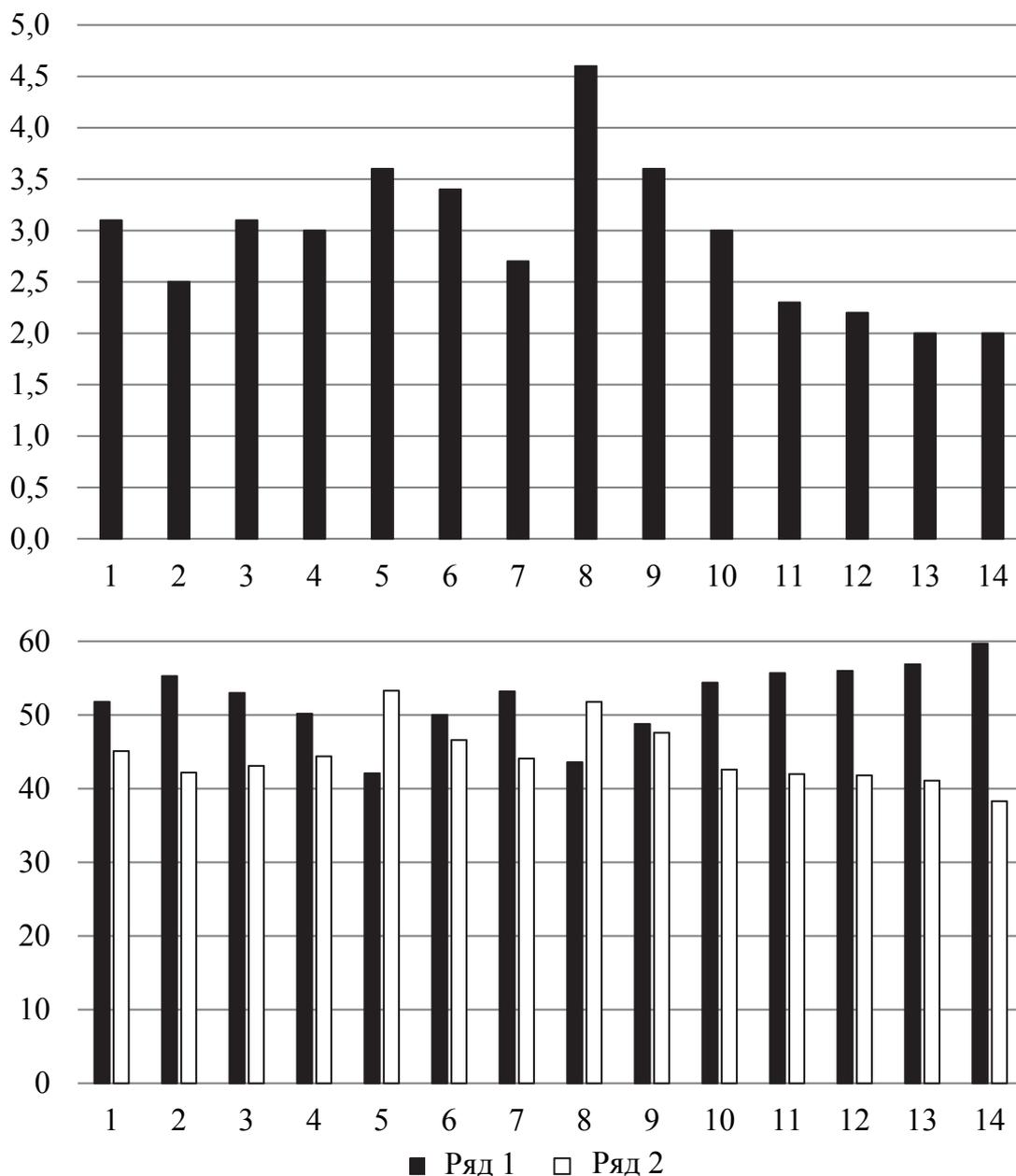


Рис. 2.16. Содержание фракции кислородсодержащих терпенов (верхний график), монотерпенов (ряд 1) и сесквитерпенов (ряд 2) в эфирном масле древесной зелени сосны, отобранной с участков с различным уровнем загрязнения токсичными элементами (нижний график)

Содержание фракции сесквитерпеновых углеводородов в эфирном масле также возрастает по мере движения от экологически благополучных районов к территориям с высоким уровнем загрязнения токсичными элементами.

Из табл. 2.14 прослеживается, в зависимости от степени загрязнения древесной зелени сосны изменяется не только групповой состав

эфирного масла, но также определенным образом и состав компонентов в группах.

В составе монотерпеновой фракции следует отметить резкое увеличение содержания α -пинена. Как говорилось ранее, данный компонент играет ключевую роль в образовании терпенов эфирного масла и, по-видимому, выполняет защитную функцию для растения в стрессовой ситуации. Также нужно отметить возрастание количества камфена и лимонена в образцах (7–9). Поскольку образование пинена, лимонена и камфена идет через общий катион, то увеличение выхода данных соединений свидетельствует о возрастании вклада реакций образования данных веществ в общей схеме биосинтеза компонентов эфирного масла. Интересно отметить увеличение содержания пинена на фоне общего снижения количества эфирного масла в загрязненных образцах хвои.

Установлено, что в составе фракции сесквитерпеновых углеводородов эфирного масла содержание основных компонентов – кариофиллена и кадиненов, изменяется противоположным образом. Количество кариофиллена уменьшается, а кадиненов – возрастает.

В составе кислородпроизводных терпенов наблюдается увеличение удельной доли борнилацетата, образование которого напрямую связано с увеличением доли окислительных процессов в загрязненных образцах хвои. Как было показано ранее, борнанный катион может образовываться не только из α -терпенилкатиона в ходе биосинтеза, но и из катиона пинановой структуры, содержание которой увеличивается, тем самым объясняя рост содержания борнилацетата.

Для оценки влияния различных техногенных факторов на состав эфирного масла сосны были рассмотрены образцы хвои, отобранной в непосредственной близости от пиролизного производства. В последнее время резко возросло и имеет тенденцию к устойчивому увеличению производство и потребление древесного угля, который находит широкое применение в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической, газовой и других отраслях промышленности. Особенно вырос спрос на древесный уголь в качестве топлива для бытовых нужд.

В то же время пиролизное производство не является экологически чистым. В результате пиролиза древесины образуются следующие первичные продукты: нелетучий остаток – древесный уголь

и парогазовая смесь, которая состоит из конденсируемой части и неконденсируемых газов. Следовательно, увеличение производства древесного угля влечет за собой увеличение количества образующихся парогазовых выбросов.

Неконденсируемые газы древесины содержат двуокись и окись углерода, метан, непредельные углеводороды и водород.

Конденсируемая часть парогазовых выбросов представляет смесь нескольких сот индивидуальных химических веществ, представителей практически всех классов органических соединений, содержащих углерод, водород, кислород и даже азот. Среди них можно назвать одноатомные спирты (метиловый и аллиловый) и гликоли (этиленгликоль); альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол); диальдегиды (глиоксаль) и оксиальдегиды (гликолевый альдегид), ацетали (диметилацеталь); кетоны (ацетон), дикетоны (диацетил), окикетоны (оксиацетон) и кетоальдегиды (метилглиоксаль); кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, акриловая) и их метиловые эфиры, окислители (гликолевая) и их лактоны (γ -валеролактон), ангидросахара (левоглюкозан), фенолы (фенол, пирокатехин, гваякол, диметиловые эфиры пирогаллола), метиламины, пиридин и другие соединения [310]. При этом на 1 т древесного угля приходится в среднем 1,8–1,9 т парогазовых выбросов. Из литературы известно, что обработка саженцев сосны двуокисью серы или кислотным дождем (рН 2,8) вызывает качественные и количественные изменения физиологических процессов, протекающих в тканях хвои сосны обыкновенной, и в частности, в составе эфирных масел хвои [192, 311]. В парогазообразных выбросах пиролизного производства, как видно из табл. 2.4, содержится 3,5–7,1% уксусной кислоты.

Для исключения влияния каких-либо иных техногенных факторов на сосну обыкновенную, кроме парогазовых выбросов пиролизного производства, было выбрано дочернее деревообрабатывающее унитарное предприятие «Ива» ОАО «Молодечнолес», которое расположено в глубине соснового массива на расстоянии 15 км от ближайшего населенного пункта г. Ивенец и автотрассы. В состав предприятия входит цех углежжения по выпуску древесного угля. На момент отбора проб на территории предприятия действовало 7 передвижных углевыжигательных печей УВП-5. В течение месяца проводился контроль за работой печи УВП-5.

Суммарная мощность 7 передвижных углевыжигательных печей УВП-5 составляет в среднем 500 т угля в год. Часть газообразных продуктов конденсируется и вытекает из камеры через патрубки слива, а остальные по дымовой трубе выбрасываются в атмосферу. Точное количество вредных веществ, выбрасываемых с парогазовыми выбросами углевыжигательных печей УВП-5, определить очень трудно. Этот процесс требует дополнительных исследований.

Образцы древесной зелени были отобраны с территории вокруг предприятия с таким расчетом, чтобы охватить все направления и учесть розу ветров.

Радиационный фон в местах отбора проб не превышал значений для природоохранных зон.

Минеральный состав хвои сосны обыкновенной продемонстрировал, что содержание металлов в отобранных образцах не отличается от среднего значения фоновых точек (табл. 2.1).

Как было показано в литературном обзоре, скорость различных биохимических процессов в растениях управляется активной кислотностью среды. Многие ферментативные процессы в растениях регулируются реакцией среды, которая создается в результате поступления и образования разных веществ (минеральных солей, органических кислот). В табл. 2.15 представлены данные о рН клеточного сока разновозрастной хвои сосны обыкновенной, подвергающейся воздействию органических веществ кислой природы парогазовых выбросов пиролизного производства.

Таблица 2.15

Изменения рН клеточного сока в разновозрастной хвое сосны обыкновенной при воздействии выбросов пиролизного производства

Возраст хвои, лет	Место отбора пробы				
	южная сторона	восточная сторона	северная сторона	западная сторона	фон
	рН клеточного сока				
1	3,97	3,99	3,98	3,97	3,98
2	4,20	4,21	4,59	4,60	4,62
3	4,43	4,43	4,91	4,93	4,95

Из таблицы следует, достоверное уменьшение рН клеточного сока по сравнению с фоновыми значениями у хвои, отобранной с восточной и южной стороны, второго и третьего года на 8,9%

и 10,5% по сравнению с контролем соответственно. Таким образом, деревья, произрастающие с восточной и южной сторон, подвержены большей техногенной нагрузке. Это является следствием того, что в Беларуси преобладают западные и северо-западные ветра. Уменьшение рН клеточного сока хвои свидетельствует о том, что ингредиенты загрязнения проникают внутрь ассимиляционной ткани, тем самым нарушая физиолого-биохимические процессы в хвое.

Полученные значения рН клеточного сока для разновозрастной хвои в фоновых условиях хорошо согласуются с литературными данными [162].

Под действием парогазовых выбросов пиролизного производства происходит нарушение структуры клеток и тканей хвои, что отражается на водном режиме ассимилирующих органов. Снижение содержания влаги в хвое сосны, произрастающей с восточной и южной сторон предприятия, приведено на рис. 2.17.

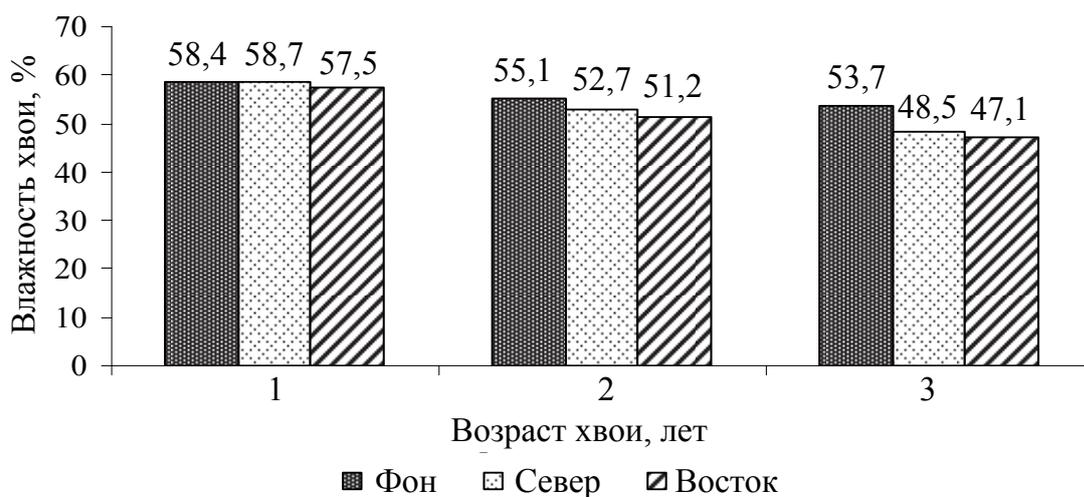


Рис. 2.17. Изменения влажности разновозрастной хвои сосны обыкновенной, произрастающей с восточной и южной сторон предприятия

Из рис. 2.17 вытекает, что отклонение от контроля составляет для хвои второго года 4,4–7,1% и 9,6–12,3% – для хвои третьего года. Основной причиной появления водного дефицита является нарушение кутикулярной транспирации. Последнее обусловлено нарушением структуры покрывающего хвою воскового слоя под воздействием поллютантов, что интенсифицирует испарение воды с поверхности хвоинок.

Такие признаки, как ранний опад хвои и ее подсыхание, относятся к видимым признакам повреждения сосны обыкновенной.

Они возникают после того, как медленно накопленные физиолого-биохимические и структурно-функциональные изменения нарушат деятельность буферных механизмов. Следовательно, находящиеся в пределах нормы такие показатели, как рН клеточного сока и влажность хвои сосны обыкновенной с северной и восточной сторон, не являются показателем того, что не произошло нарушение физиолого-биохимических процессов ассимиляционного аппарата.

На следующем этапе наших исследований изучался химический состав эфирных масел сосны обыкновенной, произрастающей на территории, подверженной выбросам пиролизного производства (табл. 2.16).

Таблица 2.16

Содержание основных компонентов эфирного масла сосны обыкновенной, подвергающейся выбросам пиролизного производства

Соединение	Место отбора				
	южная сторона	восточная сторона	северная сторона	западная сторона	фон
	Содержание основных компонентов, %				
Трициклен	1,3	2,1	1,2	1,0	0,8
α -Пинен	62,1	52,0	43,7	28,0	30,3
Камфен	5,7	6,8	3,6	3,2	3,1
β -Пинен	2,3	5,1	1,7	5,4	6,0
Мирцен	2,3	3,7	2,7	2,5	2,8
3-Карен	18,0	14,7	37,3	38	41,0
Лимонен	1,6	2,0	2,1	2,3	3,5
γ -Терпинен	1,9	2,7	0,9	1,2	1,3
Терпинолен	2,2	1,9	4,0	3,3	4,2
Всего монотерпенов	59,9	58,2	60,2	61,2	59,8
Всего кислородпроизводных терпенов	2,7	2,6	2,4	2,1	2,0
Всего сесквитерпенов	37,4	39,2	37,4	36,7	38,30

Данные табл. 2.16 свидетельствуют, что выбросы пиролизного производства влияют на состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной. При этом фракционный состав эфирного масла не меняется: это хорошо согласуется с тем фактом, что в процессе конденсации изопреновых групп участвуют ионы магния или марганца, содержание которых в нашем случае не изменяется. Изменения состава касаются монотерпенов.

Наибольшие изменения наблюдаются в содержании α -пинена и 3-карена. Содержание α -пинена увеличилось с 30,3 до 62,1%, а 3-карена уменьшилось с 41,0 до 18,0%. При этом степень его изменения зависит от места произрастания дерева относительно промышленной площадки, а следовательно, от уровня техногенной нагрузки. Наиболее подвержены негативному влиянию дерева, произрастающие с восточной и южной сторон предприятия, о чем свидетельствуют уровень общей кислотности хвои и ее влажность. Данными фактами можно объяснить максимальное отклонение в содержании α -пинена в 2,0 и 1,7 раз превышения нормы с восточной и южной сторон по отношению к промышленной площадке и уменьшение в 2,3 и 2,7 раза 3-карена соответственно. Состав эфирного масла из хвои сосен, произрастающих с западной стороны, не отличается от контроля. Данный факт можно объяснить тем, что восточные ветры не характерны для Беларуси. Увеличение содержания α -пинена в 1,4 раза и уменьшение 3-карена всего лишь на 9% соответственно в составе эфирного масла хвои, собранной с деревьев с северной стороны, свидетельствует о начальной стадии изменения биохимических процессов. При этом такие внешние признаки, как пожелтение хвои, сокращение жизни и ранний ее опад, еще не наблюдаются, не произошло и снижение рН клеточного сока. Таким образом, изменение кислотности клеточного сока, как и тяжелые металлы, приводит к снижению уровня биосинтеза до соответственной ступени «лестницы», а именно к α -пинену.

Таким образом, содержание, качественный и количественный состав эфирного масла сосны обыкновенной существенно зависят от техногенных факторов, оказывающих влияние на рост растения. Рассмотрено влияние токсичных элементов на содержание отдельных компонентов эфирного масла и установлено их влияние на процессы взаимопревращения терпенов.

2.5. Исследование изменения состава терпеноидов сосны обыкновенной под воздействием радиоактивных элементов

2.5.1. Степень радиационной загрязненности хвои сосны обыкновенной. В настоящее время круговорот радиоактивных веществ в лесных фитоценозах поддерживается преимущественно за счет опада и подстилки. В ассимиляционном аппарате хвойных больше всего скапливаются радионуклиды [312]. С целью оценки

состава и степени загрязнения растений радиоактивными элементами проводили исследования хвои сосны обыкновенной на содержание радионуклидов.

На рис. 2.18 схематично представлена карта Республики Беларусь с указанием территорий, подвергшихся радиоактивному загрязнению, и места отбора проб хвои сосны обыкновенной, которые соотносили с крупными населенными пунктами страны.



Рис. 2.18. Схема территории Республики Беларусь с обозначением границ радиоактивного заражения и отбора образцов хвои сосны обыкновенной

Образцы древесной зелени отбирались в лесных массивах, следующих лесных хозяйств: Лельчицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО (1), Калинковичский лесхоз Гомельского ГПЛХО (2), Наровлянский спецлесхоз Гомельского ГПЛХО (3), Хойницкий лесхоз Гомельского ГПЛХО (4), Чаусский лесхоз Могилевского ГПЛХО (5), Речицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО (6), Пинский лесхоз Брестского ГПЛХО (7). Из карты видно, что образцы 1–7 отбирались с территории лесных массивов, подвергшихся значительному радиационному загрязнению. Образцы 8–10 были взяты на территориях природоохранных зон и приняты за точки с минимальным содержанием радионуклидов.

В табл. 2.17 приведены характеристики радиационного загрязнения образцов хвои сосны, собранных на территориях с различным уровнем радиоактивного загрязнения. На основании данных радиационного загрязнения можно заключить, что образцы были отобраны в лесных массивах, относящихся к зонам слабого и среднего поражения соснового леса, а это хорошо согласуется с данными работы [224].

Таблица 2.17

Характеристики радиационного загрязнения хвои сосны обыкновенной в условиях радиоактивного загрязнения территории отбора проб

№ образца	Район произрастания	Удельная активность А (Sr ⁹⁰), Бк/кг	Удельная активность А (Cs ¹³⁷), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗв/ч
1	Лельчицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	410 ± 5	620 ± 5	0,3
2	Калинковичский лесхоз Гомельского ГПЛХО	390 ± 5	600 ± 5	0,3
3	Наровлянский спецлесхоз Гомельского ГПЛХО	405 ± 5	556 ± 5	0,4
4	Хойницкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	160 ± 5	305 ± 5	0,3
5	Чаусский лесхоз Могилевского ГПЛХО	146 ± 5	388 ± 5	0,2
6	Речицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	75 ± 5	118 ± 5	0,2
7	Пинский лесхоз Брестского ГПЛХО	21 ± 1	28 ± 1	0,1
Фоновые точки				
8	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	14 ± 1	11 ± 1	0,1
9	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуша», Гродненская область	15 ± 1	10 ± 1	0,1
10	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	15 ± 1	12 ± 1	0,1
Среднее значение фоновых точек		14 ± 1	11 ± 1	0,1

Следует отметить, что все образцы были отобраны в местах, достаточно удаленных от промышленных центров и автомагистралей, что позволило исключить влияние других техногенных факторов на характеристики эфирного масла. Уровень содержания токсичных элементов не превышал значений для фоновых точек табл. 2.1.

Как видно из табл. 2.17, образцы хвои 1–7 значительно загрязнены радионуклидами Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷ по сравнению с «чистыми». Следует отметить, что наблюдаемые значения активностей и величины мощности

дозы обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Отличие в содержании Cs^{137} и Sr^{90} можно объяснить тем, что, во-первых, в древесных растениях эти элементы накапливаются в разных частях, во-вторых, неоднородностью загрязнения местности данными элементами.

Далее было проведено сопоставление результатов элементного анализа с протеканием процессов метаболизма на примере изменения химического состава эфирных масел хвои сосны обыкновенной. В качестве контрольных значений использовали средний состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной из чистых регионов.

2.5.2. Влияние радиоактивного загрязнения на состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной. Как было отмечено ранее, техногенное загрязнение атмосферы и почвы могут оказывать влияние на изменение водного режима растений, нарушая питание приводить к изменению количества эфирного масла в древесной зелени. Влажность древесной зелени сосны обыкновенной в образцах, отобранных в природоохранных зонах и на значительном удалении от промышленных предприятий, составляла около $54 \pm 1\%$. При этом влажность хвои, отобранной на территориях с повышенным загрязнением радионуклидами, была около $51 \pm 1\%$. Как видно, в пределах ошибки измеренные значения влажности имеют близкие значения. Это указывает на то, что в зонах отбора образцов повреждения лесного массива радиацией незначительны. Как сообщается в работе [224], в такой радиационной обстановке отмечались небольшие морфологические отклонения в росте сосны, но эти растения сохранили свою жизнеспособность.

Более серьезное влияние радиоактивных элементов было отмечено на общее содержание эфирного масла в ассимиляционном аппарате сосновых насаждений, произрастающих в условиях радиоактивного загрязнения. Так, выход эфирного масла изменялся в пределах $0,7\text{--}1,1\%$ или $1,2\text{--}2,0\%$ на а. с. м. и зависел от степени загрязненности радионуклидами образцов хвои. Содержание эфирного масла в наиболее загрязненных образцах 1–3 (табл. 2.17) не превышало $1,2\%$, содержание эфирного масла в «фоновых» образцах 8–10 (табл. 2.17) доходило до 2% . Содержание эфирного масла в образцах 4, 5 и особенно 6, 7 незначительно отличалось от содержания эфирного масла в фоновых образцах (около 10%). Такая картина

Окончание табл. 2.18

Соединение	Место отбора образцов древесной зелени							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, %							
α -Терпинеол	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Борнилацетат	1,5	1,4	1,4	1,1	0,8	0,8	0,8	0,7
Эвгенол	0,2	0,6	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3
α -Иланген	2,6	2,5	2,3	2,4	2,1	1,6	2,1	0,5
Кариофиллен	4,7	5,1	5,6	6,5	6,0	7,5	7,6	8,7
Лонгифолен	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
α -Гумулен	0,2	0,8	0,9	1,0	1,0	0,5	0,6	1,5
γ -Муролен	1,8	1,7	1,3	1,3	0,6	1,3	1,6	0,8
α -Муролен	8,4	8,8	4,8	3,0	4,1	3,9	1,8	3,1
β -Бизаболен	1,7	1,4	1,7	1,3	0,4	0,9	1,1	0,5
γ -Кадинен	8,3	9,2	5,9	5,1	6,2	4,4	3,4	1,4
δ -Кадинен	1,7	0,6	1,4	1,7	1,6	0,7	1,7	1,1

Как видно, качественно состав эфирного масла остается постоянным. Количественное содержание основных компонентов в различных образцах существенно отличается и зависит от степени загрязненности хвои радиоактивными элементами. Следует отметить, что общая картина влияния радиоактивных элементов на состав терпеноидов эфирного масла подобна наблюдаемой при воздействии на состав масла тяжелых металлов и серы. В наиболее загрязненных образцах (1–4) отмечено значительное увеличение α -пинена, камфена, борнилацетата, кадинанов и происходит снижение 3-карена, кариофиллена. Кроме того, в образцах (1–4) снижается содержание практически всех соединений с невысоким содержанием в «чистых» образцах.

На рис. 2.19 показано, что содержание в эфирном масле α -пинена и 3-карена изменяется противоположным образом с увеличением степени загрязненности хвои ^{137}Cs и ^{90}Sr . Следует сказать, что на фоне общего снижения количества эфирного масла в образцах (1–3), количество α -пинена возрастает. Как видно, в образцах (1–3) соотношение этих компонентов практически такое же, как в эфирном масле сосны, выделенном из хвои с высоким содержанием токсичных элементов. Это подтверждает тот факт, что α -пинен является основным компонентом, вырабатываемым ассимиляционным аппаратом сосны в стрессовой ситуации.

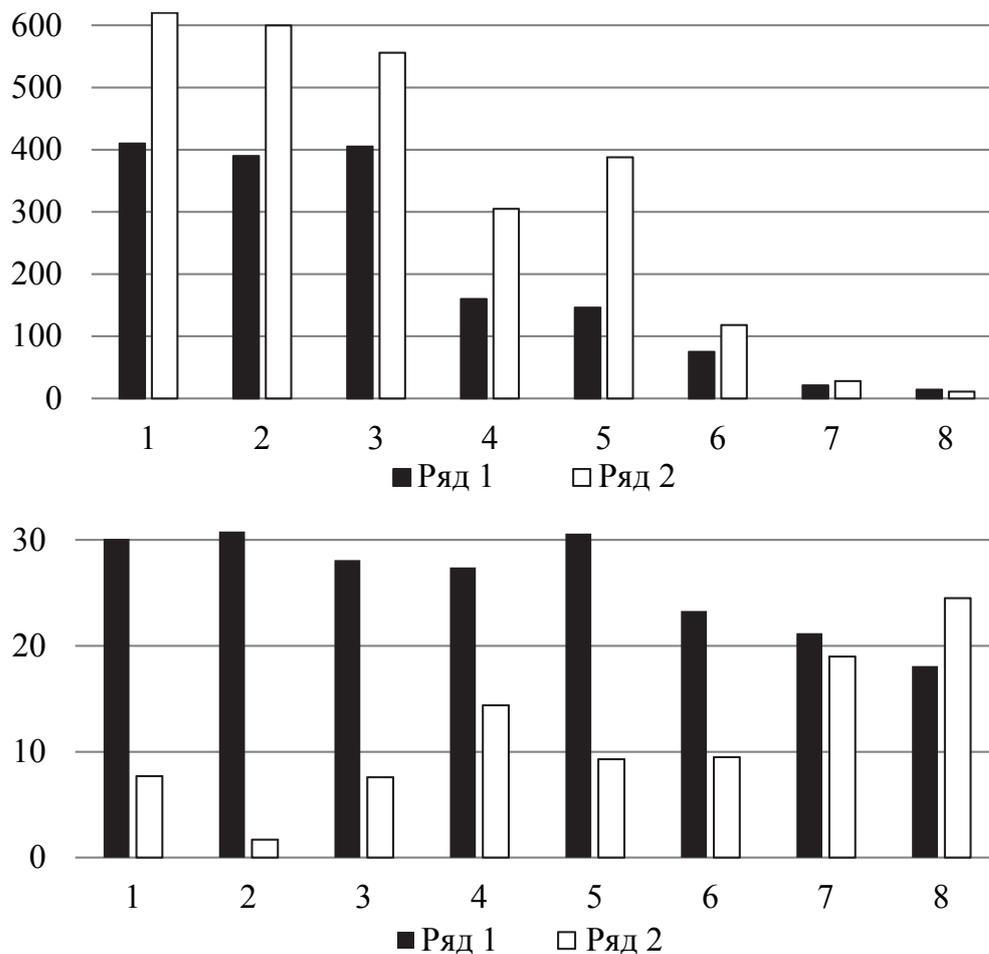


Рис. 2.19. Диаграмма содержания радиоактивных элементов в хвое сосны обыкновенной (верхняя): ^{137}Cs (ряд 1); ^{90}Sr (ряд 2); диаграмма содержания основных компонентов в эфирном масле сосны, выделенного из хвои загрязненной радионуклидами (нижняя): α -пинен (ряд 1); 3-карен (ряд 2)

Как видно из табл. 2.19, содержание фракций в эфирных маслах также изменяется. Одновременно изменяется и компонентный состав самих фракций. Следует отметить, что в образцах (1–5) снижается содержание монотерпеновой части, которая идет на образование кислородсодержащих соединений и в первую очередь борнилацетата. Наблюдаемая закономерность аналогична таковой для эфирного масла, выделенного из хвои с высоким содержанием свинца и серы, и свидетельствует о нарушении естественных путей биосинтеза терпеноидов под воздействием радиоактивных элементов. Увеличение удельной активности хвои приводит к увеличению содержания α -пинена в монотерпеновой фракции и борнилацетата – в кислородсодержащей. Данные компоненты находятся на верхних ступенях

биогенетической «лестницы» монотерпенов в сем. *Pinaceae* [123]. В связи с этим биосинтез терпеноидов тормозится на стадии α -пинена, а образование борнилацетата идет не напрямую, а через пинановый катион (рис. 2.7). Если рассматривать схему взаимопревращений основных терпенов в процессе биосинтеза, то логично предположить, что под действием радиоактивных изотопов происходит ингибирование процесса образования 3-карена и лимонена. Напротив, образование соединений через пинильный катион возрастает, о чем свидетельствует увеличение содержания α -пинена и камфена.

Таблица 2.19

Фракционный состав терпеноидов в эфирном масле хвои сосны обыкновенной в условиях радиоактивного загрязнения территории отбора проб

Соединение	Место отбора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, %							
Трициклен	1,9	2,1	2,2	1,5	1,9	1,3	0,8	0,8
α -Пинен	65,4	67,0	61,6	56,9	63,7	44,3	36,9	30,3
Камфен	7,6	5,5	7,1	5,5	6,3	5,4	2,6	3,1
β -Пинен	4,6	3,1	4,1	3,0	5,0	2,9	10,5	6,0
Мирцен	3,4	7,2	2,5	3,3	2,7	3,0	3,2	2,8
3-Карен	16,8	3,8	16,6	30,0	19,3	18,1	33,1	41,0
Лимонен	5,8	9,6	2,7	3,1	4,8	4,1	5,3	3,5
Терпинолен	2,1	0,4	1,6	3,7	1,9	2,9	3,9	4,2
Всего монотерпенов	43,1	42,0	43,6	48,1	48,1	52,7	57,4	59,7
Терпинен-4-ол	2,7	2,9	2,9	4,2	4,3	4,2	4,0	5,0
α -Терпинеол	5,4	8,6	5,7	8,3	4,3	4,2	4,8	5,0
Борнилацетат	40,5	40,0	40,0	45,8	34,8	33,3	38,1	35,0
Всего кислородпроизводных терпенов	3,7	3,5	3,5	2,4	2,3	2,4	2,1	2,0
Кариофиллен	9,2	9,9	11,6	13,2	12,1	16,8	18,7	22,6
α -Муролен	16,4	17,1	9,9	6,1	8,2	8,7	4,4	8,0
γ -Кадинен	16,2	17,9	12,3	10,4	12,6	9,7	8,5	3,6
δ -Кадинен	3,4	1,2	3,0	3,5	3,2	1,5	4,1	2,9
Всего сесквитерпенов	53,2	52,5	48,3	49,5	49,6	44,9	40,5	38,3

Из табл. 2.19 вытекает, что с увеличением удельной активности хвои возрастает содержание сесквитерпенов и снижается содержание монотерпенов в составе эфирного масла. Это можно объяснить тем, что интенсивно накапливающиеся ^{137}Cs и ^{90}Sr в хвое нарушают

нормальный ход образования геранилпирофосфата и фарнезилпирофосфата, а скачкообразное увеличение сесквитерпенов и снижение монотерпенов можно объяснить высокой радиочувствительностью сосны обыкновенной. Кроме того, как показано в работах [212, 313], радиоактивные элементы, накапливаясь в растении, оказывают влияние на процессы биосинтеза компонентов на протяжении длительного периода времени.

Таким образом, радиационное загрязнение древесной зелени приводит к существенным изменениям биохимических процессов и в частности оказывает влияние на образование эфирного масла в целом и отдельных компонентов. Эффект от воздействия радионуклидов на процессы биосинтеза подобен эффектам, наблюдаемым при воздействии токсичных элементов.

2.6. Состав эфирных масел интродуцированных видов сосен

Проблема интродукции растений стоит в центре деятельности практически каждого ботанического сада. Ботанические сады являются уникальным изобретением человечества по эффективности использования и сохранения «в живом виде» генетических растительных ресурсов.

Основной целью интродукционных исследований является обогащение культурной флоры конкретного региона полезными растениями, в том числе лекарственными, пищевыми, декоративными и другими. Особенно насущной эта проблема является для Беларуси, так как в естественных условиях нашей республики произрастает ограниченное количество полезных растений и особенно из группы пряно-ароматических и лекарственных, поэтому собственным сырьем республика необходимый спрос удовлетворить не может. И, следовательно, поиск, интродукция и внедрение в широкую культуру новых высокопродуктивных видов и форм из этой группы растений является насущной задачей сегодняшнего времени.

В Республике Беларусь род *Pinus* в естественных условиях представлен только одним аборигенным видом *Pinus sylvestris* L. (сосна обыкновенная), однако ботанические сады располагают разнообразными интродуцированными видами сосен данного рода. Наиболее богатая коллекция древесно-кустарниковых растений сосредоточена в Центральном ботаническом саду Национальной академии наук

Беларуси. Важной задачей интродукции является оценка жизнестойкости и хозяйственной ценности интродуцированных видов растений. Немаловажную роль в этом играет состав эфирного масла интродуцированных видов хвойных в новых климатических условиях, так как они выполняют защитную функцию у хвойных от различных вредителей. Ни в одном из доступных нам литературных источников не найдено сведений о составе эфирного масла интродуцированных видов сосен рода *Pinus* в Беларуси. Одной из причин отсутствия такой информации можно назвать тот факт, что окончательную оценку интродуценту можно дать лишь в зрелом возрасте.

В ходе исследований были проанализированы составы эфирного масла 10 видов сосен рода *Pinus*: веймутова (*Pinus strobus* L.) – (1); веймутова × румелийская (*Pinus peuce* Gris. × *Pinus strobus* L.) – (2); горная (*Pinus mugo* Turra) – (3); желтая горная (*Pinus scopulorum* Lemm.) – (4); жесткая (*Pinus rigida* Mill.) – (5); кедровая корейская (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) – (6); кедровая стланик (*Pinus pumila* (Pall.) Rgl.) – (7); румелийская (*Pinus peuce* Gris.) – (8); скрученная широкохвойная (*Pinus contorta*) – (9); сосна крымская (*Pinus pallasiana* Lamb.) – (10).

Естественный ареал произрастания сосен представлен в табл. 2.20.

Таблица 2.20

География естественного произрастания сосен

Вид сосны	Естественный ареал произрастания
1. Сосна веймутова (<i>Pinus strobus</i> L.)	Восток Северной Америки
2. Сосна веймутова × сосна румелийская (<i>Pinus peuce</i> Gris. × <i>Pinus strobus</i> L.)	Собственная гибридизация Ботанического сада
3. Сосна горная (<i>Pinus mugo</i> Turra)	Карпаты, горы Западной Европы
4. Сосна желтая горная (<i>Pinus scopulorum</i> Lemm.)	Восток Северной Америки
5. Сосна жесткая (<i>Pinus rigida</i> Mill.)	Запад Северной Америки
6. Сосна кедровая корейская (<i>Pinus koraiensis</i> Sieb. et Zucc.)	Приморье, Япония (Хонсю), Северо-Восточная Корея, Северный Китай
7. Сосна кедровая стланик (<i>Pinus pumila</i> (Pall.) Rgl.)	Восточная Сибирь, Дальний Восток, Северо-Восточный Китай, Корея, Япония (Хондо, Хоккайдо)
8. Сосна румелийская (<i>Pinus peuce</i> Gris.)	Горы Балканского полуострова
9. Сосна скрученная широкохвойная (<i>Pinus contorta</i>)	Западные районы Северной Америки
10. Сосна крымская (<i>Pinus pallasiana</i> Lamb.)	Крым, Западное Закавказье

Как видно из табл. 2.20, естественный ареал произрастания выбранных деревьев рода *Pinus* охватывает различные континенты и климатические пояса.

Для исследования отбирались образцы древесной зелени всех перечисленных видов сосен в зимний период времени. В Центральном ботаническом саду данные виды деревьев произрастают в одинаковых климатических и экологических условиях.

Как отмечалось ранее, основными токсикантами, воздействующими на хвойные растения и накапливающимися в них, являются соединения серы, главным образом диоксид серы, и тяжелые металлы. В исследованных образцах хвои сосен наблюдалось содержание серы на уровне (90–95 мг/100 г а. с. м.) и свинца (0,06–0,11 мг/100 г а. с. м.). Такое содержание перечисленных элементов характерно для растений, произрастающих в городской черте (табл. 2.11). Это позволяет утверждать, что изучаемые сосны произрастают на территории со средним уровнем техногенного воздействия, характерным для городской черты.

Измеренный радиоактивный фон в образцах хвои не превышал естественного значения для природоохранных зон и г. Минска.

Из предыдущего материала следует, что основной характеристикой эфиромасличного растения является общее содержание эфирного масла в хвое.

В табл. 2.21 представлено содержание эфирного масла в хвое 9 видов сосен. Наиболее богаты эфирным маслом сосна корейская и кедровый стланик. Содержание масла в других образцах составляло около 1%. Содержание эфирного масла несколько ниже, чем указывается в литературе [314, 315] для аналогичных видов сосен. Такие данные вполне ожидаемы, поскольку эфирные масла выделяли из хвои растений, произрастающих в городской черте и находящихся под влиянием техногенных факторов. Общая тенденция для содержания эфирного масла в древесной зелени, отобранной с различных видов сосен в ботаническом саду города, хорошо согласуется с результатами работы ряда авторов [316].

На рис. 2.20 и 2.21 представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирных масел сосны веймутовой и горной. Как видно, качественно спектры подобны, а основные отличия наблюдаются в интенсивности линий отдельных компонентов – это говорит о существенной разнице в количестве отдельных веществ.

В табл. 2.21 представлено содержание основных компонентов эфирного масла, выделенного из 9 сосен различных видов. В составе эфирных масел идентифицировано и количественно измерено содержание 30 главных компонентов.

Таблица 2.21

Содержание и состав эфирных масел хвои сосен различных видов

Соединение	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Выход эфирного масла, % на а. с. м.								
	0,9	1,0	1,2	1,0	0,8	1,4	1,6	1,0	0,7
Содержание компонентов, %									
Трициклен	0,8	0,9	0,1	0,3	0,2	0,4	1,2	0,6	1,5
α -Пинен	34,0	37,8	16,6	18,4	17,2	10,8	19,7	33,1	23,9
Камфен	6,1	11,6	6,0	3,5	0,5	5,2	7,7	8,3	8,2
Фенхен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Сабинен	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,3	1,0	0,2	0,5
β -Пинен	18,2	5,8	9,1	7,9	32,4	0,9	1,5	19,8	2,0
Мирцен	4,0	0,9	6,0	3,8	20,2	1,9	2,8	3,6	4,8
α -Фелландрен	1,6	0,2	0,6	1,8	0,4	0,7	0,2	1,7	0,3
Δ^3 -Карен	3,8	0,3	5,5	0,1	0,1	12,9	14,1	0,1	10,4
α -Терпинен	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	14,7	0,1	1,0
p-Цимол	0,2	0,2	0,2	4,0	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2
Лимонен	3,0	3,3	3,0	6,0	3,0	18,1	9,4	2,0	4,9
β -Фелландрен	3,0	2,0	3,0	4,0	10,0	1,7	1,7	2,0	0,7
γ -Терпинен	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2
Терпинолен	0,8	0,7	2,8	0,9	0,4	17,6	5,9	1,1	5,7
Камфора	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Борнеол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Терпинен-4-ол	0,1	0,1	0,7	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2
α -Терпинеол	0,1	0,2	0,4	0,7	0,8	0,2	0,1	0,4	0,1
Борнилацетат	0,3	11,0	12,7	0,2	0,1	3,7	1,9	1,6	6,5
Эвгенол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α -Иланген	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Кариофиллен	3,1	3,4	6,7	3,8	1,5	6,3	3,3	6,7	7,1
Лонгифолен	0,1	0,1	2,5	0,2	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1
α -Гумулен	1,7	0,6	1,0	0,6	0,2	1,1	1,1	1,1	0,1
γ -Муролен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α -Муролен	10,8	6,8	2,9	0,1	1,3	3,3	0,5	0,2	8,4
β -Бизаболен	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	7,6	5,1	7,9	0,1
γ -Кадинен	2,1	0,1	1,0	4,5	1,2	0,2	0,2	1,2	0,5
δ -Кадинен	0,6	0,1	1,5	1,9	0,2	2,0	2,2	0,3	0,1
Всего	91,7	85,5	84,1	63,7	91,6	95,5	94,8	92,3	87,8

Основными среди них являются α -пинен, β -пинен, камфен, лимонен, 3-карен, терпинолен, мирцен борнилацетат, кариофиллен. Качественные составы масел хорошо согласуются с данными различных авторов [132, 314–316]. Отличия по содержанию основных компонентов в эфирных маслах колеблются в широких пределах, достигая в некоторых случаях 30% и более.

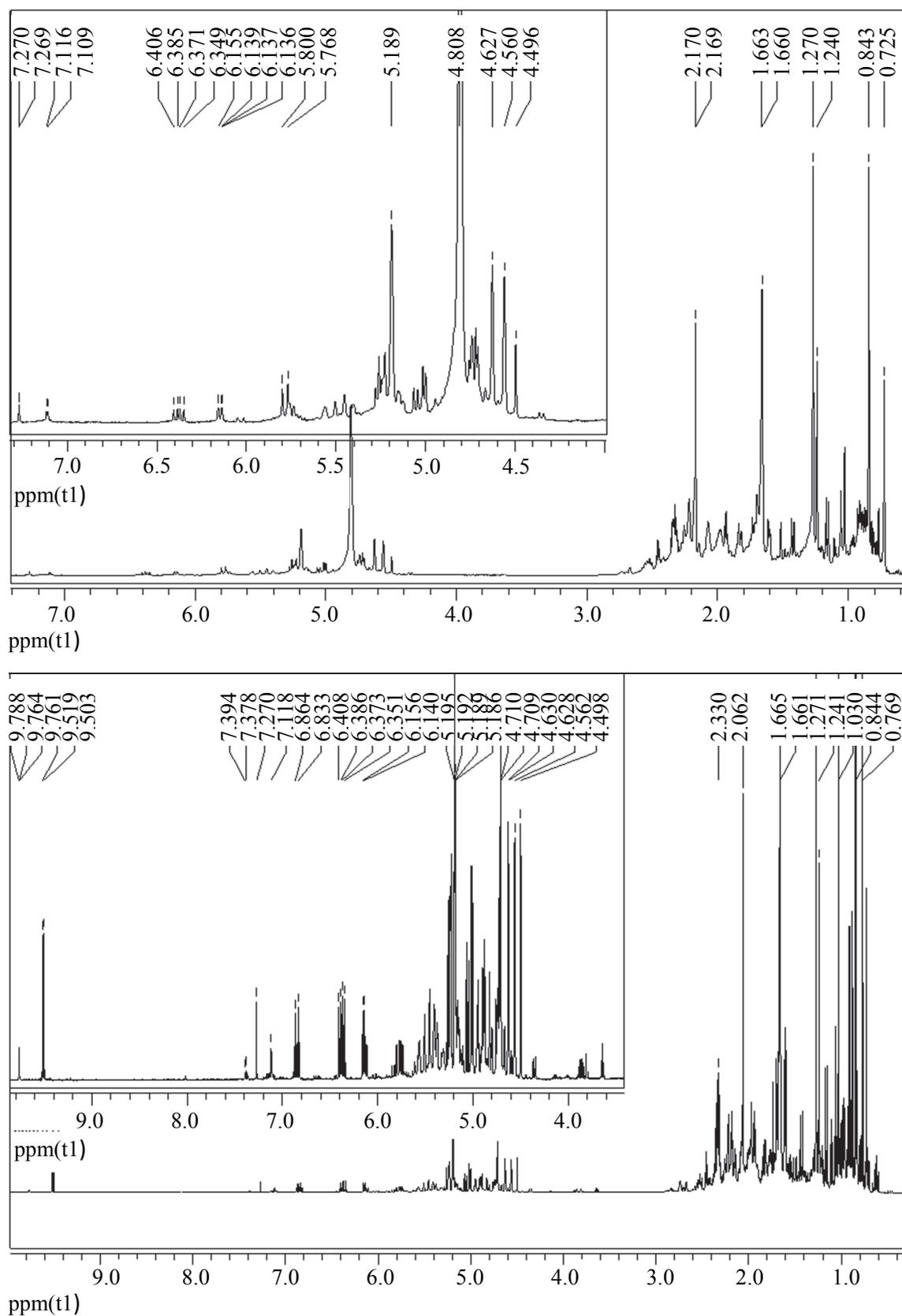


Рис. 2.20. Спектр ЯМР ^1H эфирного масла сосны веймутовой (а) и горной (б)

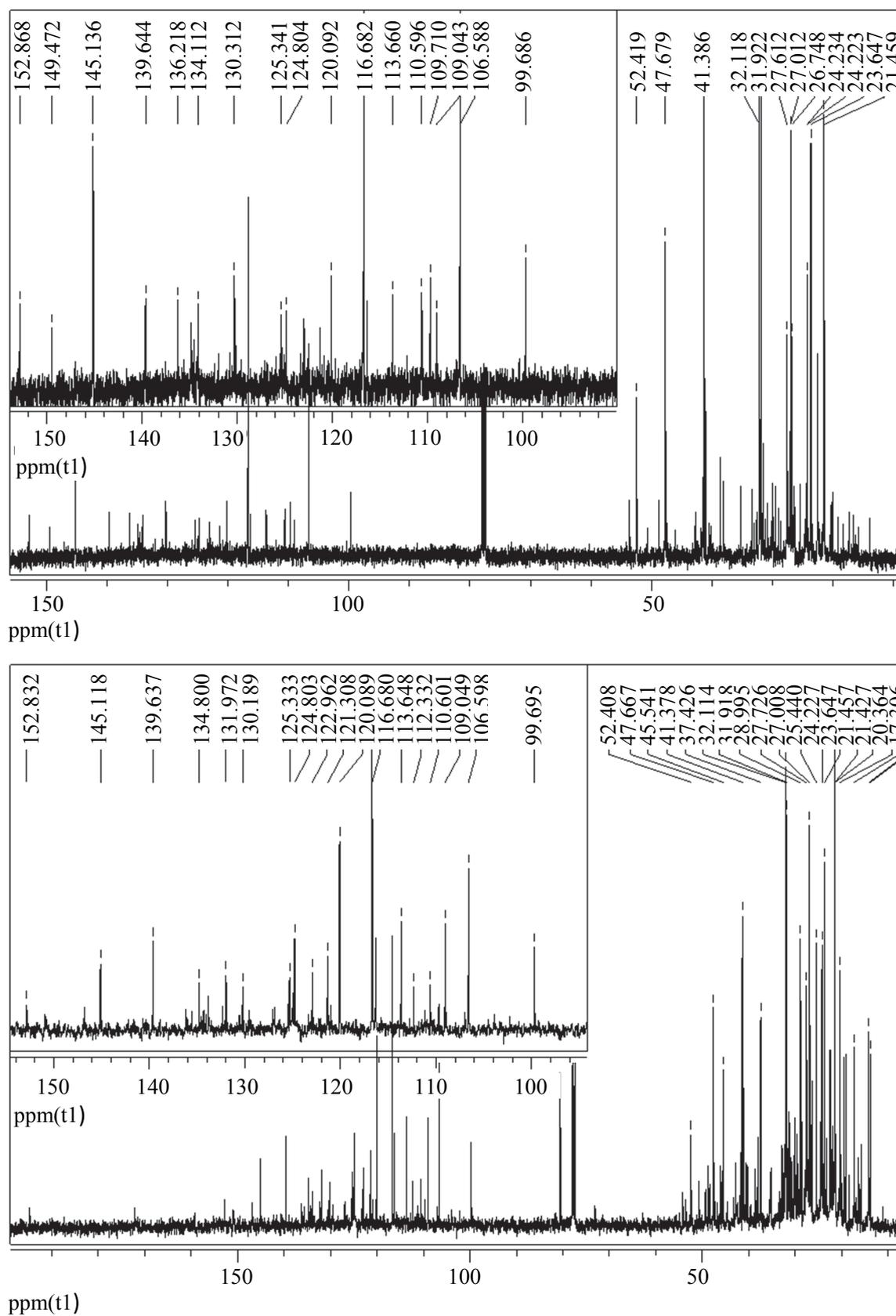


Рис. 2.21. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла сосны веймутовой (а) и горной (б)

В табл. 2.22 представлен фракционный состав эфирных масел данных видов сосен (1–9).

Таблица 2.22

**Содержание и состав фракций эфирных масел хвои сосен
различных видов**

Соединение	Номер образца								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Содержание компонентов, %								
Трициклен	1,1	1,4	0,2	0,6	0,2	0,6	1,5	0,8	2,3
α -Пинен	44,7	59,0	30,6	35,8	20,3	15,2	24,4	45,4	37,1
Камфен	8,0	18,1	11,1	6,8	0,6	7,3	9,5	11,4	12,7
Фенхен	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Сабинен	0,3	0,2	1,1	0,2	0,1	0,4	1,2	0,3	0,8
β -Пинен	23,9	9,0	16,8	15,4	38,2	1,3	1,9	27,2	3,1
Мирцен	5,3	1,4	11,1	7,4	23,8	2,7	3,5	4,9	7,5
α -Фелландрен	2,1	0,3	1,1	3,5	0,5	1,0	0,2	2,3	0,5
Δ^3 -Карен	5,0	0,5	10,1	0,2	0,1	18,1	17,5	0,1	16,1
α -Терпинен	0,1	0,2	0,4	0,8	0,1	0,1	18,2	0,1	1,6
p-Цимол	0,3	0,3	0,4	7,8	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3
Лимонен	3,9	5,1	5,5	11,7	3,5	25,4	11,6	2,7	7,6
β -Фелландрен	3,9	3,1	5,5	7,8	11,8	2,4	2,1	2,7	1,1
γ -Терпинен	0,1	0,2	0,7	0,2	0,1	0,3	0,6	0,1	0,3
Терпинолен	1,1	1,1	5,2	1,8	0,5	24,7	7,3	1,5	8,9
Монотерпены	76,0	64,1	54,2	51,4	84,9	71,2	80,7	72,9	64,4
Камфора	14,3	0,9	0,7	7,7	8,3	2,3	4,0	4,2	1,4
Борнеол	14,3	0,9	0,7	7,7	8,3	2,3	4,0	8,3	1,4
Терпинен-4-ол	14,3	0,9	5,0	15,4	8,3	4,7	12,0	4,2	2,9
α -Терпинеол	14,3	1,7	2,9	53,8	66,7	4,7	4,0	16,7	1,4
Борнилацетат	42,9	95,7	90,7	15,4	8,3	86,0	76,0	66,7	92,9
Кислородсодержащие терпены	0,7	11,5	14,0	1,3	1,2	4,3	2,5	2,4	7,0
Эвгенол	0,5	0,9	0,6	0,9	1,9	0,5	0,8	0,6	0,6
α -Иланген	0,5	0,9	0,6	0,9	1,9	0,5	0,8	0,6	0,6
Кариофиллен	16,4	29,6	41,4	33,0	28,8	29,7	25,8	37,6	42,5
Лонгифолен	0,5	0,9	15,4	1,7	7,7	1,9	0,8	0,6	0,6
α -Гумулен	9,0	5,2	6,2	5,2	3,8	5,2	8,6	6,2	0,6
γ -Муролен	0,5	0,9	0,6	0,9	1,9	0,5	0,8	0,6	0,6
α -Муролен	57,1	59,1	17,9	0,9	25,0	15,6	3,9	1,1	50,3
β -Бизаболен	1,1	0,9	1,9	0,9	1,9	35,8	39,8	44,4	0,6
γ -Кадинен	11,1	0,9	6,2	39,1	23,1	0,9	1,6	6,7	3,0
δ -Кадинен	3,2	0,9	9,3	16,5	3,8	9,4	17,2	1,7	0,6
Сесквитерпены	18,9	11,5	16,2	11,5	5,2	21,2	12,8	17,8	16,7

Анализ данных табл. 2.22 показывает, что вклад монотерпеновых, кислородсодержащих и сесквитерпеновых компонентов в рассматриваемых эфирных маслах различен, расхождение между их суммарным содержанием в некоторых случаях составляет 14–43%. Больше всего в составе всех эфирных масел монотерпеновых углеводов, на их долю приходится 51,2–84,9%, на долю кислородсодержащих производных – 0,7–11,5%, сесквитерпенов – 5,2–21,2%. Наибольшее содержание монотерпенов (84,9%) наблюдается у эфирного масла сосны жесткой (*Pinus rigida* Mill.), наименьшее – у сосны желтой горной (*Pinus scopulorum* Lemm.) – (51,4%).

В то же время в эфирном масле хвои сосны желтой горной отмечено высокое содержание сесквитерпеноидов – 11,5%.

В составе фракций эфирных масел также указаны значительные расхождения в содержании отдельных компонентов. Среди монотерпеновых углеводов оно наиболее значительно в случае α -пинена, β -пинена, камфена, лимонена, 3-карена, терпинолена, мирцена. Так, главным представителем монотерпеновой фракции эфирного масла сосны жесткой является β -пинен (36,8%), сосны кедровой корейской – терпинолен (25,6%) и лимонен (23,6%), сосны Муррея – лимонен (38,5%) и β -пинен (32,6%), у остальных видов сосен – α -пинен. Некоторые компоненты, такие как фенхен, сабинен, трициклен, р-цимол, γ -терпинен, α -терпинен, присутствуют в отдельных эфирных маслах только в следовых количествах.

Во фракции кислородсодержащих производных основным компонентом у семи видов сосен является борнилацетат, содержание которого доходит до 90% от фракции.

Компонентный состав фракции сесквитерпенов наиболее сложен из-за большого количества составляющих и трудности их идентификации. Именно во фракции сесквитерпенов наблюдаются существенные различия компонентного состава, что требует дальнейших исследований.

В качестве примера в табл. 2.23 представлены для сравнения данные по составу эфирного масла сосны крымской, произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, и литературные данные.

В составе эфирного масла сосны крымской, произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, наблюдаем снижение доли фракции монотерпеновых углеводов по сравнению с литературными данными. В составе самой фракции наблюдается

увеличение содержание α -пинена и уменьшение камфена, β -пинена, 3-карена, α -фелландрена. Наблюдаемое расхождение в составе эфирных масел одного и того же вида сосны крымской (*Pinus pallasiana* Lamb.) связано с двумя факторами. Во-первых, с климатическими изменениями, во-вторых, с неблагоприятной экологической обстановкой, так как Центральный ботанический сад НАН Беларуси находится в центре г. Минска. Об этом свидетельствует изменение состава эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в фоновых условиях и в ботаническом саду.

Таблица 2.23

Состав эфирного масла хвои сосны крымской

Место произрастания	Соединение							сумма моно- и терпеновых соединений	сумма кислотсодержащих моно- и сесквитерпеновых соединений
	α -пинен	камфен	β -пинен	3-карен	лимонен	α -фелландрен	сумма моно- и терпеновых углеводородов		
Содержание компонентов, %									
ЦБС НАН Беларуси	35,2/68,2	1,1/ 2,1	10,1/19,5	0,1/ 0,3	1,6/3,1	0,1/0,2	51,9	48,1	
[77]	36,7/55,6	2,2/ 3,3	16,1/24,4	5,6/ 8,5	1,9/2,9	1,3/2,0	66,0	34,0	

Примечание. В числителе содержание в эфирном масле, в знаменателе – во фракции.

Таким образом, исследования эфирных масел интродуцированных видов сосен показали существенные различия как в качественных, так и количественных составах. Содержание масла и его компонентный состав отличаются от составов масел, описанных в литературе. На их характеристики существенное влияние оказывают техногенные факторы.

Выводы по главе 2

1. Проведен детальный качественный и количественный анализ характеристик эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.),

произрастающей в условиях природоохранных зон Республики Беларусь. Установлено, что количественные характеристики эфирного масла сугубо индивидуальны и стабильны в условиях страны. Количественное содержание компонентов эфирного масла хвой может быть принято в качестве эталона для растений, произрастающих в одинаковых почвенно-климатических условиях. В составе эфирного масла идентифицировано 25 компонентов, что составляет порядка 80% от их общего содержания. Основными компонентами являются 3-карен, α - и β -пинен, мирцен, лимонен, терпинолен, камфен, кариофиллен. На их долю приходится более половины от общего содержания идентифицированных компонентов. Проведен анализ схемы реакций взаимопревращений отдельных терпенов в процессе биосинтеза. Установлено, что содержание эфирного масла, а также количество присутствующих в составе компонентов достаточно для их промышленного использования [1-А–7-А].

2. Продемонстрировано, что спектроскопия ЯМР может успешно использоваться для проведения качественного и количественного анализа терпеновых углеводов эфирного масла сосны. При этом в процессе анализа основных компонентов эфирного масла с высоким содержанием спектроскопия ЯМР имеет существенные преимущества перед хроматографическими методами. Установлена хорошая сходимость между результатами количественного анализа содержания главных компонентов в эфирном масле методами ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии [8-А–14-А].

3. Детальный анализ качественных и количественных характеристик эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) показал их зависимость от возрастных и сезонных факторов. В связи с этим для использования эфирного масла в промышленности в качестве сырья необходимо учитывать влияние данных факторов на содержание отдельных компонентов с целью оптимизации характеристик эфирного масла. Максимальное содержание эфирного масла (~ 2%) наблюдается для деревьев 40–60-летнего возраста. При изучении сезонной динамики установлено, что максимальное содержание эфирного масла отмечено в декабре – январе. Показано, что в течение года существенно изменяется как фракционный состав, так и содержание основных компонентов. Эти факты необходимо учитывать при заготовке древесной зелени, поскольку в течение года значительно меняются потребительские свойства эфирного масла [4-А, 15-А–17-А].

4. Проанализирован процесс аккумуляции тяжелых металлов и серы древесной зеленью сосны. Установлено, что хвоя сосны активно накапливает токсичные элементы, что в свою очередь приводит к изменению в цепочках биосинтеза вторичных метаболитов. Проведен качественный и количественный анализ характеристик эфирного масла, выделенного из древесной зелени сосен, произрастающих в условиях повышенного техногенного загрязнения территории. Выявлено влияние токсичных элементов на содержание и компонентный состав терпенов эфирного масла, а также на направление основных путей биосинтеза терпеновых углеводов. Полученные зависимости состава эфирного масла от степени загрязненности древесной зелени токсичными элементами могут использоваться в качестве индикатора состояния сосновых насаждений и загрязненности территорий. Проанализировано влияние выбросов пиролизного производства на состав эфирного масла. Существенные изменения в составе эфирного масла сосны могут влиять на его потребительские свойства и качественные характеристики в виде сырья [1-А-3-А, 7-А, 18-А-21-А].

5. Проведено изучение накопления Sr^{90} и Cs^{137} в хвое сосны обыкновенной в условиях загрязнения территории радионуклидами. Выполнен детальный анализ содержания и состава фракций и отдельных компонентов в эфирном масле сосны обыкновенной, произрастающей на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению. Установлено, что при повышенном содержании радионуклидов в хвое происходит снижение общего содержания эфирного масла. Показано, что наличие радиоактивных элементов в древесной зелени вызывает существенное изменение в содержании фракций и отдельных компонентов в эфирном масле сосны. Наиболее чувствительным к действию радиации является содержание 3-карена и α -пинена. Это может использоваться для ранней диагностики состояния сосновых лесов в условиях радиационного загрязнения территорий [22-А, 23-А].

6. Проанализированы составы эфирных масел 10 видов интродуцированных сосен рода *Pinus*, произрастающих в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси. На них оказали влияние новые климатические и экологические условия. Значительное разнообразие в составах эфирных масел существенно расширяет диапазон их практического использования [24-А].

Глава 3

ВАРИАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ (*PICEA ABIES* L. KARST)

Ель (лат. *Picea*) – род хвойных вечнозеленых деревьев семейства сосновых (*Pinaceae*) [22, 285].

Ель европейская (обыкновенная) (*Picea abies* L. Karst) – типовой вид вечнозеленых деревьев из рода елей семейства сосновых. Широко распространена в северо-восточной части Европы, где растет сплошными лесными массивами. В западной части Европы встречается только в Карпатах, Альпах, а также в горах Балканского полуострова. Локально натурализована в Северной Америке, на Британских островах и Пиренеях. В тайге образует чистые леса – ельники. Часто соседствует с сосной обыкновенной, елью сибирской и лиственными деревьями, образуя смешанные леса. Представляет собой средневысокое дерево 30–50 м в высоту, 6–8 м в ширину, при диаметре ствола до 1,2–2,4 м. В молодом возрасте (до 10–15 лет) растет медленно, позже быстрее. Годовой прирост достигает 50 см в высоту и 15 см в ширину. Крона ширококоническая, густая, с острой вершинкой. Ветви поникающие или распростертые, расположены мутовчато. Кора серая, отслаивается тонкими пластинами, чешуйчатая, шероховатая. Ствол полндревесный, ровный.

Еловые насаждения *Picea abies* L. Karst занимают 10,6% от лесов республики, что составляет 669,9 тыс. га [317]. Ель европейская является второй по значимости хвойной породой в видовом составе лесов Республики Беларусь. Однако проведенный литературный обзор показал, что анализ состава терпеноидов эфирного масла ели европейской (*Picea abies* L. Karst) для различных регионов Республики Беларусь не выполнялся.

Как было показано ранее, характеристики эфирного масла зависят от климата, места произрастания, сезонной и географической изменчивости, времени отбора проб и техногенных факторов. В связи с этим первоначально были проанализированы показатели качества эфирного масла ели европейской, произрастающей

в различных регионах Республики Беларусь, с целью оценки их стабильности в пределах анализируемого региона.

Изучалась географическая, временная изменчивость и изменчивость под влиянием разных поллютантов, состава эфирного масла.

3.1. Географическая изменчивость состава эфирного масла ели обыкновенной (*Picea abies* L. Karst)

Географические условия, среди которых наиболее важными являются климатические факторы, оказывают существенное влияние на продуктивность и химический состав растений, в связи с чем изучение содержания химических веществ в лесных растениях больших регионов, как и в растениях вообще, должно проводиться с учетом возможной его изменчивости под влиянием географических условий [215, 318].

Как отмечалось ранее, в Республике Беларусь выделено 6 административных регионов, почвенно-климатические условия которых различаются. Были отобраны образцы древесной зелени из данных регионов. Кроме того, с целью выделения растений, минимально пострадавших от техногенного воздействия (по аналогии с сосной обыкновенной, глава 3), были отобраны образцы древесной зелени ели на территориях природоохранных зон: Березинский биосферный заповедник, Витебская область (1), ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область (2), ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область (3), Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область (4) и ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область (5) (рис. 2.1).

Образцы древесной зелени ели европейской (*P. abies* L. Karst) отбирались с деревьев 50–60-летнего возраста в декабре месяце, за исключением работ по изучению сезонной динамики. Как следует из литературного обзора, это наиболее благоприятное время с точки зрения стабилизации всех процессов обмена веществ в растениях.

Оценка экологической обстановки в регионах отбора образцов показала, что она наиболее благоприятна для произрастания растений, а техногенная нагрузка минимальна. Измеренные значения мощности дозы гамма составляли 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч), а удельная активность радионуклидов в хвое ели Cs^{137} и Sr^{90} – 10–15 и 15–20 Бк/кг

соответственно. Такие результаты по загрязнению хвои радиоактивными элементами являются фоновыми. Они принимались за минимальные и использовались как эталонные при оценке влияния радиоактивного излучения на ассимиляционный аппарат ели.

В местах отбора проб на территориях природоохранных зон отсутствуют промышленные объекты, а транспортные магистрали, как правило, малочисленны. Это приводит к весьма низкому содержанию токсичных элементов в хвое ели европейской (табл. 3.1). Полученные результаты коррелируют с данными по содержанию токсичных элементов в хвое сосны для указанных регионов (см. табл. 2.1), а также с литературными данными [295]. Как видно, распределение токсичных элементов в образцах весьма однородно, что указывает на одинаковую степень техногенной нагрузки на растения в местах отбора образцов древесной зелени.

Таблица 3.1

**Содержание токсичных элементов в хвое ели европейской,
отобранной на территории природоохранных зон**

Территория отбора образцов древесной зелени	Содержание элементов в хвое, мг/ 100 г а. с. м.					
	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	S
Березинский биосферный заповедник, Витебская область (1)	0,01	0,28	8,1	0,36	11,6	88,1
ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область (2)	0,01	0,26	6,0	0,35	14,8	84,1
ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область (3)	0,01	0,27	9,2	0,27	9,3	86,4
Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область (4)	0,01	0,22	9,3	0,42	9,1	86,7
ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область (5)	0,01	0,22	9,0	0,34	9,9	87,1
Среднее значение	0,01 ± ± 0,01	0,21 ± ± 0,03	8,3 ± ± 2,1	0,32 ± ± 0,12	10,9 ± ± 3,3	86,5 ± ± 2,0

В качестве основных характеристик, определяющих экономические и качественные показатели эфирного масла при входном контроле сырья на производстве, для всех образцов контролировали выход эфирного масла, рассчитанный на абсолютно сухое сырье, а также определяли плотность и показатель преломления.

Для всех отобранных образцов древесной зелени содержание эфирного масла из елей не высокое и составляло около 0,2% или около $0,3 \pm 0,1\%$ на а. с. м. при влажности хвои $60 \pm 1\%$. Такое невысокое содержание эфирного масла отмечается в ряде работ для хвои ели европейской, отобранной в различных регионах мира [114, 319, 320].

Как отмечалось ранее, содержание масла в хвое, а также показатель преломления и плотность являются интегральными характеристиками и дают лишь общую картину качества эфирного масла.

Как следует из литературы [112, 300, 319, 321], компонентный состав эфирного масла ели европейской значительно обширнее, чем у сосны европейской. Для идентификации и количественного определения содержания компонентов эфирных масел методом ЯМР были записаны спектры 14 разных терпеновых соединений (рис. 3.1), наличие которых отмечается авторами ряда работ [319, 321] в качестве основных компонентов.

Поскольку изученные соединения являются многоспиновыми системами и имеют достаточно сложные спектры ЯМР, было сделано полное отнесение сигналов в спектрах. В табл. 3.2 и 3.3 приведены химические сдвиги ^1H и ^{13}C ЯМР записанных терпенов.

На рис. 3.2 представлен спектр ЯМР ^1H эфирного масла ели европейской, в котором присутствует значительно больше сигналов, чем в спектра эфирного масла сосны (см. гл. 2). Это свидетельствует о более разнообразном наборе компонентов в составе эфирного масла. Применение только ЯМР ^1H -спектроскопии в данном случае удобно при анализе терпеновых соединений, имеющих олефиновые протоны или первичные и вторичные спиртовые группы, а также ароматические протоны, поскольку в спектрах относящиеся к ним линии не перекрываются. Для насыщенных соединений, кетонов, оксидов (например, камфоры и эвкалиптола) целесообразно использовать запись спектров на ядрах ^{13}C ЯМР.

Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла ели европейской представлен на рис. 3.3. Как видно, в нем достаточно легко идентифицируются наиболее характеристичные сигналы основных компонентов.

На основании анализа спектров ЯМР и результатов хроматографии в составе эфирного масла ели европейской было идентифицировано 63 компонента: 48 компонентов с содержанием более 0,1% представлены в табл. 3.4. Качественный состав эфирного масла хорошо согласуется с результатами ряда работ [319–322]. Типовая хроматограмма эфирного масла ели европейской приведена в прил. 2.

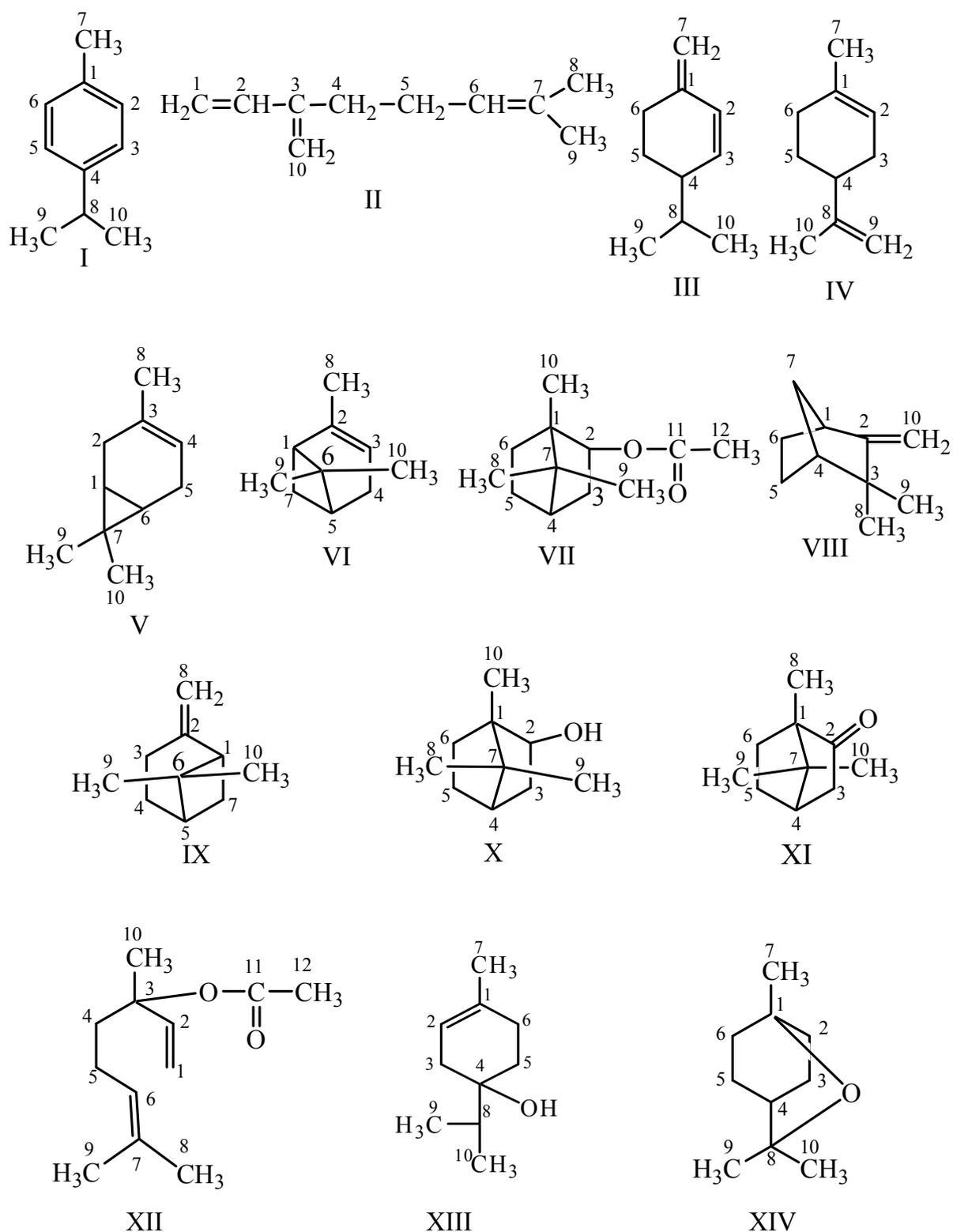


Рис. 3.1. Структурные формулы основных компонентов эфирного масла хвои ели обыкновенной:

пара-цимол (I); мирцен (II); β -фелландрен (III); лимонен (IV); Δ^3 -карен (V); α -пинен (VI); борнилацетат (VII); камфен (VIII); β -пинен (IX); борнеол (X); камфора (XI); линалилацетат (XII); терпинен-4-ол (XIII); 1,8-цинеол (XIV)

Таблица 3.2

**Химические сдвиги ^1H (δ , м.д.) основных компонентов эфирных масел
хвои ели европейской**

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	–	7,13	7,15	–	7,15	7,13	2,34	2,89	1,26	1,26		
II	5,27; 5,08	6,40	–	2,25	2,22	5,18	–	1,64	1,73	5,04; 5,03	–	–
III	–	6,16	5,76	2,08	1,78; 1,41	2,46; 2,31	4,78; 4,76	1,67	0,93	0,94	–	–
IV	–	5,42	2,08; 1,91	2,11	1,81; 1,50	2,05; 1,97	1,67	–	4,73	1,75	–	–
V	0,64	2,36; 1,97	–	5,26	2,19; 1,81	0,74	–	1,62	1,05	0,79	–	–
VI	1,96	–	5,20	2,26; 2,19	2,10	–	2,37; 1,19	1,69	1,30	0,87	–	–
VII	–	4,82	2,30; 0,91	1,62	1,69; 1,19	1,89; 1,25	–	0,85	0,82	0,78	–	2,01
VIII	2,70	–	–	1,93	1,73; 1,42	1,67; 1,27	1,72; 1,23	1,09	1,06	4,75; 4,52	–	–
IX	2,48	–	2,55; 2,27	1,87; 1,84	2,00	–	2,34; 1,45	4,65; 4,59	1,27	0,75	–	–
X	–	3,98	2,25; 0,93	1,61	1,71; 1,23	1,88; 1,23	–	0,85	0,84	0,83	–	–
XI	–	–	2,29; 1,78	2,03	1,89; 1,29	1,62; 1,34	–	0,85	0,90	0,77	–	–
XII	5,14; 5,10	5,96	–	1,85; 1,75	1,98; 1,95	5,08	–	1,67	1,59	1,54	–	2,01
XIII	–	5,24	2,10; 1,86	–	1,58; 1,51	2,10; 1,86	1,63	1,62	0,90	0,87	–	–
XIV	–	1,58; 1,41	1,93; 1,41	1,32	1,93; 1,41	1,58; 1,41	0,93	–	1,15	1,15	–	–

Таблица 3.3

**Химические сдвиги ^{13}C (δ , м. д.) основных компонентов эфирных масел
хвои ели европейской**

Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	135,8	129,7	126,9	146,5	126,9	129,7	21,6	34,4	24,8	24,8	–	–
II	113,7	139,7	146,8	32,1	27,4	124,8	132,4	26,4	18,4	116,3	–	–
III	134,8	121,4	30,2	128,2	27,3	32,1	20,8	122,3	24,1	20,3	–	–
IV	134,3	121,3	31,5	41,8	28,6	31,3	24,1	150,8	109,1	21,5	–	–
V	17,4	21,5	132,0	120,1	25,5	19,2	17,4	24,3	29,0	13,9	–	–

Окончание табл. 3.3

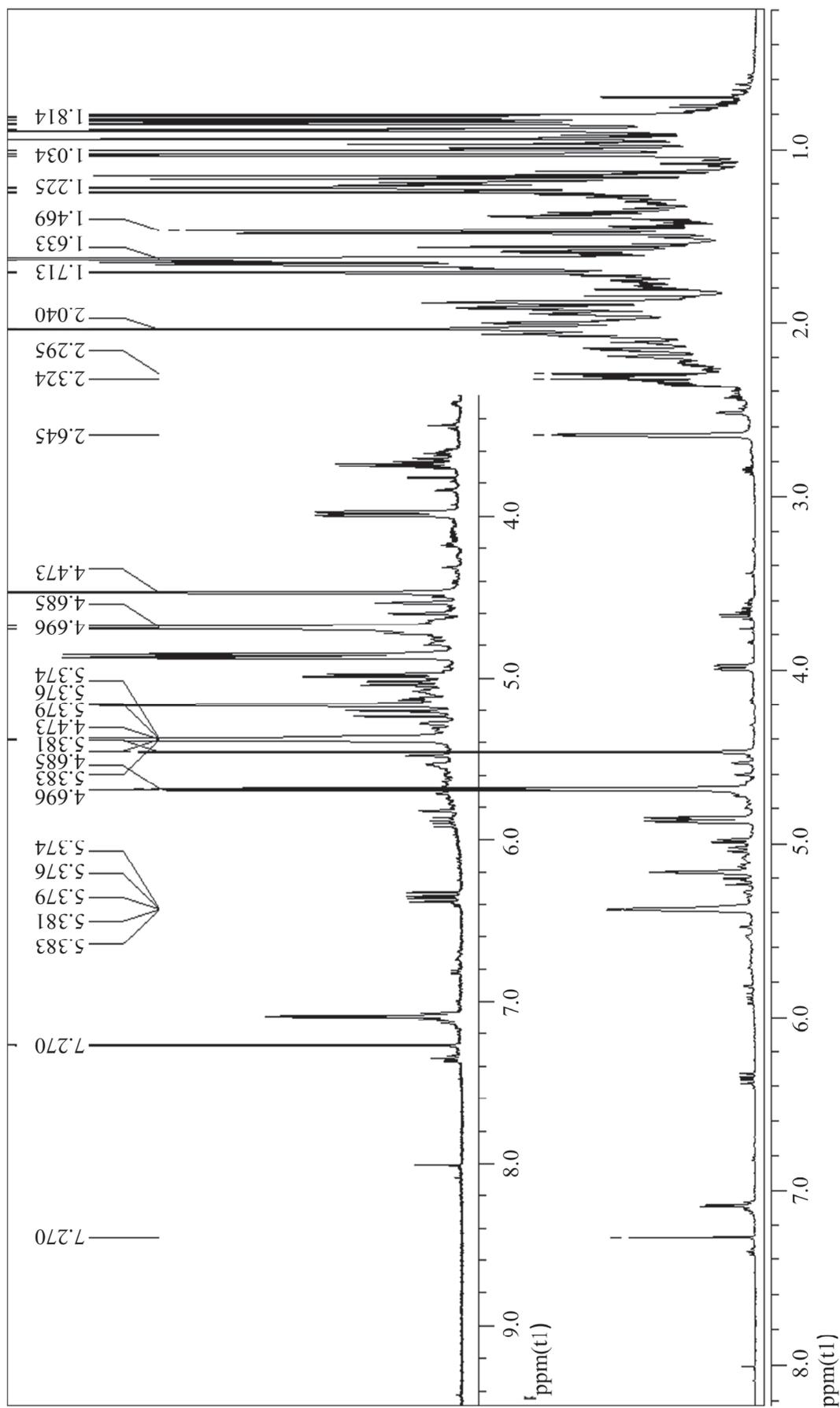
Соединение	Номер атома углерода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
VI	47,7	145,2	116,7	32,2	41,4	38,7	32,0	23,7	27,1	21,5	–	–
VII	49,2	80,4	37,3	45,4	28,6	27,6	48,3	20,3	19,4	14,0	171,9	21,8
VIII	47,6	166,9	42,5	48,8	24,5	29,6	38,1	30,1	26,6	99,8	–	–
IX	52,5	152,7	24,3	24,3	41,1	41,3	27,6	106,7	26,8	22,5	–	–
X	50,1	77,9	39,6	45,7	28,9	26,6	48,6	20,8	19,3	14,0	–	–
XI	58,2	220,2	43,8	43,6	27,6	30,4	47,2	9,8	20,3	19,7	–	–
XII	113,7	142,5	83,5	40,4	24,3	124,5	132,4	26,3	18,2	23,0	170,6	22,8
XIII	134,3	119,0	35,0	72,2	31,4	27,6	23,8	37,3	17,4	17,3	–	–
XIV	74,1	32,0	23,3	33,4	23,3	32,0	28,1	70,2	29,4	29,4	–	–

Анализ содержания эфирного масла в образцах древесной зелени показал, что в пределах ошибки измерений данная характеристика практически одинакова во всех случаях. То же самое следует сказать и о таких характеристиках эфирного масла, как плотность и показатель преломления. Их величина изменялась незначительно, что указывает на достаточно высокую стабильность состава эфирного масла, выделенного из разных образцов древесной зелени.

Количественное содержание компонентов весьма существенно различается. Так, основными соединениями во всех проанализированных образцах эфирных масел являются α -пинен, камфен, мирцен, 1,8-цинеол, комфора, борнеол, α -терпинеол, борнилацетат. Суммарно содержание данных компонентов превышает 50%. Как видно из табл. 3.4, количество одноименных компонентов в различных образцах отличается незначительно и в пределах ошибки его можно считать постоянным. Количественное содержание компонентов несколько разнится от приведенных в литературе [321, 322], что еще раз подтверждает зависимость состава эфирного масла от многочисленных факторов.

Традиционное разделение состава эфирного масла на фракции и содержание отдельных компонентов внутри фракции представлено в табл. 3.5. Авторами работ [143, 323, 324] предложено выделять фракционный состав в связи с различным целевым использованием не только отдельных компонентов, но и целых фракций.

Как видно, основными фракциями являются монотерпены и кислородсодержащие соединения. Содержание фракций между образцами изменяется незначительно.

Рис. 3.2. Спектр ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 эфирного масла ели европейской

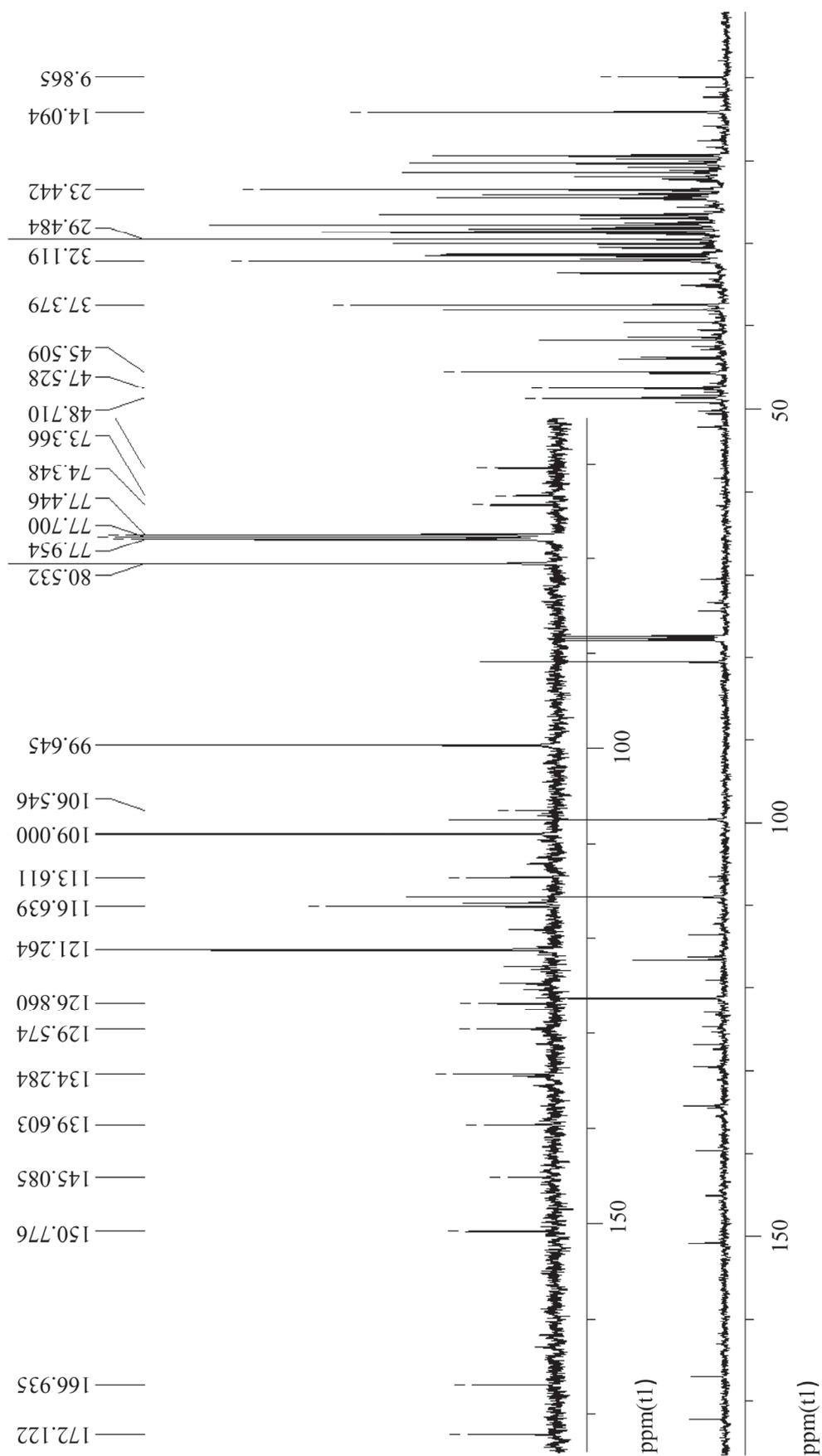


Рис. 3.3. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла ели европейской. Характеристические сигналы основных компонентов (δ , м. д.): борнилацетат – 172,0 и 80,5; камфен – 166,9 и 99,6; лимонен – 150,7 и 109,0; 1,8-цинеол – 74,3 и 70,5; α -пинен – 121,3; β -пинен – 106,7 и 152,7; борнеол – 77,9

Таблица 3.4

**Состав эфирных масел хвои ели европейской, произрастающей
в условиях национальных парков Республики Беларусь**

Соединение	Регион произрастания					Среднее значение
	Березинский биосферный заповедник, Минская и Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	
	Выход эфирного масла, % на а. с. м.					
	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3 ± 0,1
	n_D^{20}					
	1,4747	1,4645	1,4746	1,4743	1,4746	1,4745 ± ± 0,0005
	Плотность, г/см ³					
	0,871	0,872	0,871	0,870	0,871	0,871 ± ± 0,001
	Содержание основных компонентов, мас. %					
<i>цис</i> -3-Гексенол	0,2	0,4	0,1	0,2	0,8	0,3 ± 0,4
Сантен	1,0	1,4	0,9	0,9	0,4	0,9 ± 0,5
Трициклен	1,5	1,5	1,6	1,4	0,9	1,4 ± 0,4
α-Туйен	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1 ± 0,1
α-Пинен	8,5	9,1	7,9	8,7	8,1	8,5 ± 0,7
Камфен	15,6	16,0	14,8	15,9	16,1	15,7 ± 0,7
Сабинен	0,4	0,4	0,7	0,5	0,6	0,5 ± 0,2
β-Пинен	1,4	2,0	1,5	1,3	1,7	1,6 ± 0,4
Мирцен	4,7	4,7	3,4	4,8	4,0	4,3 ± 0,8
α-Фелландрен	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2 ± 0,1
3-Карен	0,4	0,4	0,2	0,4	0,6	0,4 ± 0,2
α-Терпинен	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3 ± 0,1
p-Цимен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,3 ± 0,2
Лимонен	15,6	15,4	16,6	15,9	17,0	16,1 ± 0,9
1,8-Цинеол	9,6	8,6	10,5	9,2	8,8	9,3 ± 1,0
<i>цис</i> -Оцимен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1 ± 0,0
<i>транс</i> -Оцимен	0,3	0,3	0,2	0,3	0,6	0,3 ± 0,2
γ-Терпинен	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5 ± 0,1
Терпинолен	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,7 ± 0,2
Линалоол	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5 ± 0,2

Окончание табл. 3.4

Соединение	Регион произрастания					Среднее значение
	Березинский биосферный заповедник, Минская и Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область	
	Содержание основных компонентов, мас. %					
α-Фенхол	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1 ± 0,1
β-Фенхол	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1 ± 0,1
Терпинен-1-ол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0 ± 0,1
Камфора	2,0	2,0	1,8	2,1	2,6	2,1 ± 0,4
Цитронеллаль	1,4	1,6	1,1	1,3	1,3	1,3 ± 0,3
Изоборнеол	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2 ± 0,1
Борнеол	3,9	2,9	4,6	3,5	3,4	3,7 ± 0,9
Терпинен-4-ол	0,8	0,8	0,9	0,9	1,2	0,9 ± 0,2
α-Терпинеол	2,5	2,2	2,9	2,4	2,7	2,5 ± 0,4
γ-Терпинеол	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1 ± 0,1
Вербенон	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1 ± 0,1
Гераниол	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1 ± 0,1
Линалилацетат	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1 ± 0,1
Борнилацетат	19,5	19,1	21,0	19,1	17,4	19,2 ± 1,8
α-Терпенилацетат	1,0	1,0	0,6	1,0	1,4	1,0 ± 0,4
Лонгициклен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1 ± 0,0
α-Иланген	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1 ± 0,1
Геранилацетат	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2 ± 0,1
β-Лонгипинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1 ± 0,0
Лонгифолен	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1 ± 0,1
β-Кариофиллен	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2 ± 0,1
α-Гумулен	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3 ± 0,1
γ-Муролен	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2 ± 0,1
γ-Гумулен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2 ± 0,1
α-Селинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1 ± 0,0
α-Муролен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 ± 0,0
γ-Кадинен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 ± 0,0
δ-Кадинен	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0 ± 0,2
Всего	96,5	96,0	97,2	96,5	95,8	96,4 ± 0,8

Таблица 3.5

**Фракционный состав эфирного масла хвои ели европейской,
произрастающей в условиях национальных парков Республики Беларусь**

Соединение	Регион произрастания					Среднее значение
	Содержание основных компонентов, мас. %					
	Березинский биосферный заповедник, Минская и Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область	
<i>цис</i> -3-Гексенол	0,3	0,6	0,2	0,3	1,3	0,6 ± 0,6
Сантен	1,6	2,2	1,5	1,5	0,6	1,5 ± 0,8
Трициклен	2,4	2,4	2,6	2,3	1,4	2,2 ± 0,6
α-Туйен	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1 ± 0,1
α-Пинен	13,9	14,6	13,1	14,2	13,0	13,8 ± 1,0
Камфен	26,5	25,8	24,5	25,9	25,8	25,7 ± 1,0
Сабинен	0,6	0,6	1,2	0,8	1,0	0,8 ± 0,3
β-Пинен	2,3	3,2	2,5	2,1	2,7	2,6 ± 0,6
Мирцен	7,7	7,6	5,6	7,8	6,4	7,0 ± 1,3
α-Фелландрен	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3 ± 0,1
3-Карен	0,6	0,6	0,3	0,6	1,0	0,6 ± 0,3
α-Терпинен	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5 ± 0,1
p-Цимен	0,3	0,3	0,3	0,3	1,0	0,4 ± 0,4
Лимонен	25,5	24,8	27,5	25,9	27,3	26,2 ± 1,6
1,8-Цинеол	15,7	13,8	17,4	15,0	14,1	15,2 ± 2,0
<i>цис</i> -Оцимен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 ± 0,1
<i>транс</i> -Оцимен	0,5	0,5	0,3	0,5	1,0	0,5 ± 0,3
γ-Терпинен	0,6	0,6	0,8	0,6	1,0	0,7 ± 0,2
Терпинолен	1,0	1,0	1,0	1,0	1,4	1,1 ± 0,2
Всего монотерпенов	61,1	62,1	60,3	61,4	62,3	61,4 ± 1,1
Линалоол	1,2	1,3	2,0	1,3	1,3	1,4 ± 0,5
α-Фенхол	0,0	0,1	0,3	0,1	0,6	0,2 ± 0,4
β-Фенхол	0,3	0,3	0,6	0,3	0,6	0,4 ± 0,2
Терпинен-1-ол	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1 ± 0,2
Камфора	6,2	6,5	5,2	6,7	8,3	6,6 ± 1,5
Цитронеллаль	4,3	5,2	3,2	4,1	4,2	4,2 ± 1,0
Изоборнеол	0,6	0,6	0,6	0,6	1,0	0,7 ± 0,2
Борнеол	12,1	9,4	13,4	11,1	10,9	11,4 ± 2,0
Терпинен-4-ол	2,5	2,6	2,6	2,9	3,8	2,9 ± 0,8
α-Терпинеол	7,8	7,2	8,4	7,6	8,6	8,0 ± 0,8

Окончание табл. 3.5

Соединение	Регион произрастания					Среднее значение
	Содержание основных компонентов, мас. %					
	Березинский биосферный заповедник, Минская и Витебская область	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область	
γ-Терпинеол	0,3	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2 ± 0,2
Вербенон	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	0,2 ± 0,1
Гераниол	0,3	0,3	0,6	0,3	0,0	0,3 ± 0,3
Линалилацетат	0,3	0,3	0,0	0,3	0,3	0,3 ± 0,2
Борнилацетат	60,6	62,2	61,1	60,8	55,6	60,1 ± 3,6
α-Терпенилацетат	3,1	3,3	1,7	3,1	4,5	3,2 ± 1,3
Всего кислородсодержащих терпенов	32,2	30,7	34,4	31,4	31,3	32,0 ± 2,0
Лонгициклен	3,1	3,1	4,0	3,1	4,2	3,5 ± 0,7
α-Иланген	3,1	3,1	0,0	3,1	4,2	2,7 ± 2,2
Геранилацетат	6,2	6,2	4,0	6,2	8,3	6,2 ± 2,1
β-Лонгипинен	3,1	3,1	4,0	3,1	4,1	3,5 ± 0,7
Лонгифолен	3,1	3,1	0,0	3,1	4,2	2,7 ± 2,2
β-Кариофиллен	9,4	9,4	8,0	9,4	4,2	8,1 ± 3,1
α-Гумулен	9,4	9,4	12,0	9,4	4,2	8,9 ± 4,0
γ-Муролен	6,2	6,2	4,0	6,3	4,2	5,4 ± 1,6
γ-Гумулен	6,2	6,2	8,0	6,2	4,2	6,2 ± 1,9
α-Селинен	3,1	3,1	4,0	3,1	4,2	3,5 ± 0,7
α-Муролен	6,2	6,2	8,0	6,2	8,3	7,02 ± 1,5
γ-Кадинен	6,2	6,2	8,0	6,2	8,3	7,0 ± 1,5
δ-Кадинен	34,4	34,4	36,0	34,4	37,5	35,3 ± 1,9
Всего сесквитерпенов	3,2	3,2	2,5	3,2	2,4	2,9 ± 0,6

Для дополнительной оценки стабильности состава эфирного масла были проанализированы образцы, отобранные из различных областей Республики Беларусь. Их отбирали на территориях следующих лесных хозяйств: Белыничский лесхоз, Могилевская область; ГЛХУ «Октябрьский лесхоз», Гомельская область; ГЛХУ «Каменицкое Лесничество», Брестская область; Островецкий опытный

лесхоз, Гродненская область; ГЛХУ «Столбцовский лесхоз», Минская область; ГЛХУ «Россонский лесхоз», Витебская область.

Образцы древесной зелени ели европейской отбирали с деревьев 50–60-летнего возраста в декабре. Во всех случаях проводилась оценка экологической обстановки в регионах отбора образцов. Измеренные значения мощности дозы гамма составляли 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч), а удельная активность радионуклидов в хвое ели Cs^{137} и Sr^{90} была 10–15 и 15–20 Бк/кг соответственно. Таким образом, радиационная обстановка в местах отбора проб была идентична картине, наблюдаемой при отборе образцов в природоохранных зонах. Среднее содержание токсичных элементов в хвое также мало отличалось от приведенных в табл. 3.1 и составляло: Pb – $0,01 \pm 0,01$, Cu – $0,25 \pm 0,05$, Mn – $10,5 \pm 2,0$, Ni – $0,28 \pm 0,15$, Zn – $9,6 \pm 4,0$, S – $89,9 \pm 3,0$.

Области в табл. 3.6 представлены в соответствии с характеристикой температурного режима зимой 2011–2012 гг. (период отбора образцов древесной зелени) в порядке увеличения температуры воздуха в течение сезона [285]. Как видно из табл. 3.6, основными являются 20 компонентов эфирного масла ели европейской (содержание которых превышает во всех образцах 0,1%).

Среднее содержание эфирного масла, выделенного из хвои елей, невысокое: составляло около $0,3 \pm 0,1\%$ на а. с. м. при влажности хвои 55–60%.

Компонентный состав эфирного масла мало изменяется с климатическими условиями произрастания, что, возможно, связано с незначительными вариациями температур в областях республики от $-6,0$ до $-2,6^\circ\text{C}$. Следует отметить, что содержание отдельных компонентов в эфирных маслах в разных образцах отличается. Наблюдается некоторая тенденция, связанная скорее всего с разницей средней температуры в местах отбора образцов древесной зелени. Так, для образцов, отобранных в Моголевской и Витебской областях, можно отметить увеличение содержания α -пинена, камфена и снижение количества лимонена. Данные изменения в количественном составе эфирного масла предположительно связаны с замедлением процессов биосинтеза в более холодных условиях, что ведет к снижению образования лимонена как исходного соединения в биосинтезе монотерпенов и терпеноидов [39, 43].

Основными фракциями для эфирного масла ели европейской выделенных образцов являются монотерпеновая и терпеноидная, содержание сесквитерпеновой фракции незначительно и не превышает 9%.

Таблица 3.6

Состав и содержание фракций отдельных компонентов эфирного масла хвой ели европейской, отобранной в различных областях Республики Беларусь

Соединение	Регион произрастания						Среднее значение
	Содержание основных компонентов, мас. %						
	Белы- ничский лесхоз, Моги- левская область	ГЛХУ «Ок- тябрь- ский лесхоз», Гомель- ская область	ГЛХУ «Каме- нецкое лесниче- ство», Брест- ская область	Остро- вецкий опытный лесхоз, Гроднен- ская область	ГЛХУ «Столб- цовский лесхоз», Минская область	ГЛХУ «Россон- ский лесхоз», Витеб- ская область	
Сантен	2,4	0,2	0,1	0,4	0,9	1,4	0,9
Трициклен	2,6	1,4	0,7	0,8	1,6	1,5	1,5
α -Пинен	14,8	7,1	7,1	8,1	7,2	9,1	8,9
Камфен	26,2	14,4	13,4	16,1	14,8	16,6	16,9
Сабинен	0,5	0,1	0,1	0,6	0,7	0,4	0,4
β -Пинен	1,6	1,4	1,2	1,7	0,5	2,4	1,5
Мирцен	3,9	1,8	1,8	4,0	3,4	4,7	3,2
Лимонен	11,4	15,1	15,5	17,0	16,6	13,4	14,8
1,8-Цинеол	9,1	8,2	7,9	8,8	10,5	8,6	8,8
Терпинолен	0,8	0,8	0,8	0,9	0,6	0,6	0,8
Камфора	4,1	3,6	3,1	3,6	1,8	2,0	3,0
Цитронеллаль	2,3	0,4	0,4	1,3	1,1	1,6	1,2
Борнеол	3,7	3,2	3,2	3,4	4,6	2,9	3,5
Терпинен-4-ол	0,6	1,0	1,0	1,2	0,9	0,8	0,9
α -Терпинеол	2,3	1,7	1,5	2,7	2,9	2,2	2,2
Борнилацетат	7,5	22,3	24,3	14,9	22,9	19,1	18,5
β -Кариофиллен	0,1	1,3	1,2	0,1	0,2	0,3	0,5
α -Муролен	0,1	0,6	0,6	0,2	0,2	0,2	0,3
γ -Кадинен	0,2	0,9	0,9	0,2	0,2	0,2	0,4
δ -Кадинен	0,6	1,2	1,2	0,9	0,9	1,1	1,0
Монотерпенов	74,8	52,2	50,4	62,2	58,4	61,0	59,8
Терпеноидов	21,3	34,1	35,5	29,8	36,3	30,9	31,3
Сесквитерпенов	1,7	8,6	8,6	2,8	3,1	3,3	4,7
Всего	97,8	94,8	94,5	94,8	97,9	95,1	95,8

Аналогично, как и для образцов, выделенных из сырья, отобранного в природоохранных зонах, основными компонентами монотерпеновой фракции являются α - и β -пинены, камфен и лимонен. Кислородсодержащие соединения в достаточном количестве включают борнилацетат, камфору, борнеол и 1,8-цинеол. Сесквитерпены

представлены β -кариофиленом, кадиненами, γ -муроленом и γ -гумуленом и их содержание весьма незначительно.

Исходя из анализа количественного содержания основных компонентов эфирного масла ели европейской, а также схемы биосинтеза терпенов, входящих в состав эфирного масла хвойных [32, 39, 95], общую схему взаимопревращений основных монотерпенов для эфирного масла ели можно представить следующим образом (рис. 3.4).

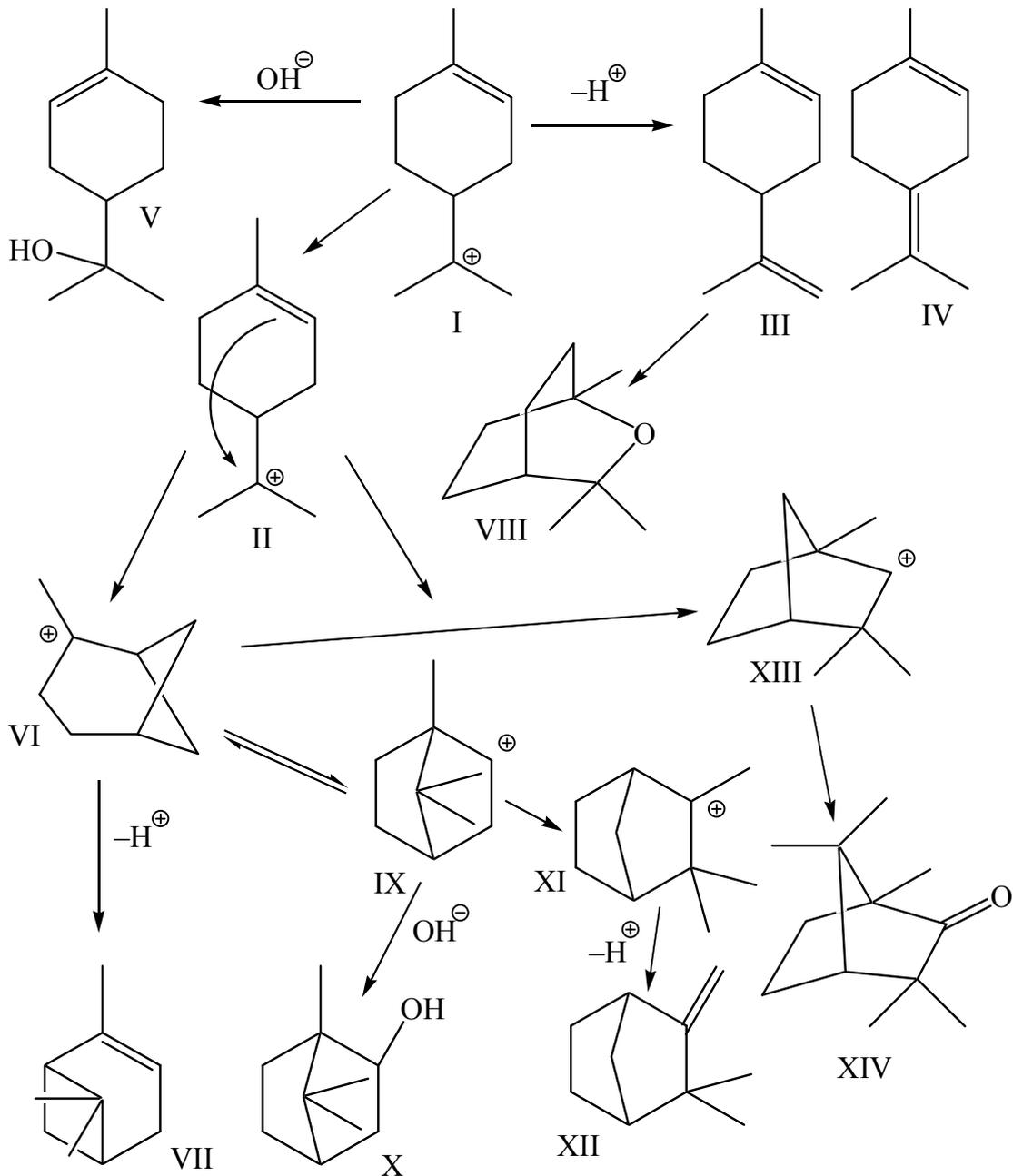


Рис. 3.4. Схема взаимопревращений основных монотерпеновых углеводов эфирного масла ели европейской

Как видно, предшественником основных терпенов являются α -терпенил катион (I). Наиболее простыми превращениями α -терпенил катиона (I) считаются отщепление протона и конкурентное образование лимонена (III) и терпинолена (IV). Причем для эфирного масла ели основное направление – образование лимонена, содержание которого весьма значительно во всех образцах. Возможно, низкое содержание терпинолена связано с образованием оксигенированного соединения 1,8-цинеола (VIII). Кроме того, за счет присоединения к α -терпенил катиону гидроксил иона получается α -тепинеол (V). Образование данного 1,8-цинеола и α -терпинеола – основные конкурирующие реакции лимонена и терпинолена.

Образование α -пинена (VII) и β -пинена происходит классически в результате циклизации α -терпенил катиона с образованием катиона с пинановым бициклическим скелетом (VI) и последующим выбросом протона. Следует отметить, что катион пинановой структуры (VI) является весьма реакционноспособным. Пинилкатион (VI) может претерпевать последующую реорганизацию, связанную со взаимодействием карбокатионного центра с соседней углерод-углеродной сигма-связью и образованием борнилкатиона (IX) с последующим получением борнеола, основного спирта, содержащегося в эфирном масле ели европейской. Однако борнилкатион способен образовываться непосредственно из α -терпенил катиона (I). При этом далее борнилкатион (IX) переходит в камфилкатион (XI) с последующим образованием основного компонента эфирного масла ели – камфена (XII). Скорее всего, для биосинтеза компонентов эфирного масла ели европейской такое направление образования камфена и борнеола является основным, а через пинилкатион – побочным. Следует отметить, что пинилкатион (VI) способен превращаться в фенхилкатион (XIII) с последующим образованием камфоры (XIV).

При биосинтезе компонентов эфирного масла ели практически отсутствует преобразование α -терпенил катиона (I) через 1,3-гидридный сдвиг в катион карановой структуры и дальнейшее образование 3-карена.

В целом проведенные исследования доказывают, что состав эфирного масла незначительно зависит от региона отбора древесной зелени в пределах Республики Беларусь и практическое использование его должно определяться в первую очередь количеством сырьевых запасов и наличием перерабатывающих предприятий.

Ведущие места по количеству еловых лесов в Республике занимают Витебская (217,5 тыс. га) и Минская (173,5 тыс. га) области [317]. Поскольку предприятия лесохимического профиля в основном располагаются на территории Минской области, для дальнейшего изучения вариабельности состава эфирного масла ели европейской образцы отбирались только на ее территории.

Среднее содержание эфирного масла в отобранных образцах составляло $0,4 \pm 0,1\%$ на а. с. м.

Содержание основных компонентов представлено в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Вариабельность основных компонентов эфирного масла ели европейской в зависимости от участка кроны дерева

Соединение	Участок дерева			
	Содержание основных компонентов, мас. %			
	верхние	средние	нижние	среднее значение
Сантен	1,9	1,2	1,4	1,5
Трициклен	1,9	1,8	1,9	1,9
α -Пинен	10,1	10,9	10,8	10,6
Камфен	19,8	20,2	21,4	20,5
β -Пинен	2,0	1,6	1,4	1,65
Мирцен	3,4	3,8	3,8	3,7
Лимонен	11,9	12,9	12,0	12,3
1,8-Цинеол	8,2	7,8	7,9	8,0
Камфора	3,2	3,3	3,0	3,2
Цитронеллаль	2,2	2,3	2,2	2,2
Борнеол	2,7	3,0	3,7	3,2
α -Терпинеол	2,5	2,2	2,7	2,5
Борнилацетат	17,0	18,1	16,6	17,2
Всего монотерпенов	62,3	63,3	63,7	63,1
Всего терпеноидов	35,0	32,3	33,8	33,7
Всего сесквитерпенов	2,7	4,4	2,5	3,2

Сложность исследования географической изменчивости химического состава эфирного масла заключается в том, что практически невозможно изучить в чистом виде влияние общеклиматических факторов или геохимических особенностей района. На них накладывается влияние конкретных условий произрастания, индивидуальных свойств, взаимоотношения растений внутри определенного

растительного сообщества, сезонные изменения в обмене веществ у растений и т. д. Таким образом, возникает необходимость изучить, кроме географической, временную и экологическую изменчивость химического состава эфирного масла ели европейской.

Авторами работы [323, 324] было отмечено, что содержание эфирного масла в вегетативных органах зависит и от расположения побегов по высоте ствола. Влияние этого фактора исследовали на образцах, отобранных в нижней, средней и верхних частях кроны 30–40-летних деревьев ели европейской, произрастающих в естественных условиях.

Как видно из табл. 3.7, существенных изменений в количественном составе отдельных компонентов эфирного масла ели европейской на различных участках кроны не наблюдалось, по всей высоте дерева компонентный состав эфирного масла носит постоянный характер.

3.2. Временная изменчивость состава эфирного масла ели европейской

К временной изменчивости следует отнести влияния, вызванные разным возрастом (возрастная) и прохождением растений сезонных фаз развития (сезонная изменчивость).

3.2.1. Возрастная изменчивость компонентного состава эфирного масла ели европейской. В соответствии с хозяйственными целями различают следующие возрастные категории древостоев и в целом насаждений: молодые (молодняки) – древостой в период формирования (1–2-й классы возраста от 1 до 40 лет); средневозрастные – древостой в период наиболее интенсивного роста (3-й класс возраста от 41 до 60); приспевающие – древостой уже замедлили рост, близки к спелости, но еще не достигли ее (4-й класс возраста от 61 до 80 лет); спелые – древостой, пригодные для рубки (5-й и 6-й классы возраста от 80 и старше); перестойные – древостой в основном прекратили рост в высоту, приобретают признаки старости, заболевают, разрушаются. Древостой могут быть одно- и разновозрастными. Одновозрастные подразделяются на абсолютно одновозрастные, которые состоят из деревьев одинакового возраста, и условно одновозрастные, возраст деревьев которых отличается не более чем на один класс [285].

В возрастной структуре хвойных лесов Беларуси преобладают средневозрастные насаждения. Их площадь в 2021 г. составила 2010,4 тыс. га, или 47,6% от покрытой хвойным лесом площади. Идет увеличение припевающихся насаждений, их удельный вес в 2021 г. достиг 23,3% и постоянно возрастает [317]. Для заготовки древесины в основном выполняют рубки спелых и перестойных древостоев, однако возможно проведение рубок древостоев других возрастных групп с получением древесной зелени, что выявляет необходимость исследования выхода и возрастной изменчивости состава эфирного масла ели европейской.

Образцы ели для проведения исследований отбирались на территории Борисовского лесхоза Минской области. Экологическая обстановка в местах отбора проб контролировалась, как и ранее, по содержанию радионуклидов и токсичных элементов в хвое. Измеренные значения мощности дозы гамма составляли 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч).

Сопоставление полученных данных показывает, что древесная зелень разного возраста отличается по содержанию елового масла. Так, содержание в молодых и средневозрастных насаждениях составляет 0,5–0,4%; припевающихся – 0,4–0,3%, а в спелых и перестойных – от 0,3 до 0,2% в пересчете на массу а. с. м. Величины показателя преломления (1,4738–1,4748) и плотности (0,8941–0,8955 г/см³) эфирного масла изменялись незначительно с увеличением возраста деревьев с 5 до 100 лет соответственно.

Состав эфирного масла ели европейской проанализирован для деревьев возрастом от 5 до 100 лет (были охвачены все возрастные категории, произрастающие на удаленной от техногенного загрязнения территории). В табл. 3.8 представлено содержание главных компонентов эфирного масла в хвое растений различного возраста, а также содержание отдельных фракций. Как видно, содержание компонентов существенно различается. При этом во всех образцах основными компонентами были камфен, α -пинен, лимонен, 1,8-цинеол, борнеол, α -терпинеол.

Весьма интересны закономерности изменения содержания отдельных компонентов, связанных общей схемой процессов образования, от возраста растения. На рис. 3.5 представлена диаграмма содержания основных компонентов в эфирном масле ели европейской, выделенном из деревьев различного возраста.

Таблица 3.8

**Содержание основных компонентов в эфирном масле ели европейской
в зависимости от возраста растения**

Соединение	Возраст ели, лет										
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	15	5
	Содержание основных компонентов, мас. %										
α-Пинен	4,1	6,4	7,2	8,7	8,4	8,7	9,3	11,9	11,0	9,3	9,3
Камфен	7,9	10,0	14,8	16,4	16,9	18,0	22,1	24,1	23,4	23,2	20,0
Сабинен	0,5	0,2	0,7	0,4	0,7	0,8	0,8	0,2	0,5	0,2	0,1
β-Пинен	1,0	0,7	0,5	1,6	0,5	1,5	1,9	2,4	1,7	1,8	2,8
Мирцен	3,6	2,4	3,4	4,3	4,6	4,0	4,1	4,6	4,4	2,4	2,7
Лимонен	24,0	17,7	18,6	17,2	16,4	14,5	12,9	10,9	7,9	8,4	2,7
1,8-Цинеол	7,6	8,4	10,5	11,5	11,9	13,0	12,4	10,5	10,8	8,6	7,0
Терпинолен	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7	0,5	0,4	0,9	0,5	0,5	0,7
Камфора	0,6	1,5	1,8	0,9	4,2	1,3	4,1	3,8	4,3	7,2	0,8
Цитронеллаль	0,6	0,9	1,1	2,0	2,0	2,4	1,7	1,3	2,2	2,9	1,8
Борнеол	1,3	1,8	4,6	3,8	4,7	3,7	3,2	3,3	4,8	5,2	2,4
Терпинен-4-ол	1,5	1,4	0,9	0,9	1,2	0,8	0,6	0,6	0,7	0,5	0,4
α-Терпинеол	4,8	3,3	2,9	2,0	3,2	2,5	1,6	1,5	1,9	1,4	1,3
Борнилацетат	26,4	33,5	24,9	24,8	19,5	20,5	17,7	17,7	17,9	16,9	18,0
β-Кариофиллен	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
γ-Гумулен	0,1	–	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
α-Муролен	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
γ-Кадинен	0,3	0,5	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
δ-Кадинен	1,2	1,1	0,9	0,7	0,4	1,0	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5
Всего	85,4	90,7	93,2	97,7	94,7	94,3	85,9	90,8	93,8	89,3	73,0

Как видно из рис. 3.5, содержание камфена с возрастом хвои существенно снижается (с 23 до 8%) при одновременном снижении содержания α-пинена с 12 до 4%. Следует отметить более резкий характер изменения содержания камфена. Также в ходе изучения возрастной динамики была отмечена тенденция к уменьшению содержания одного из наиболее ценных компонентов эфирного масла – камфоры (менее 1%), которая находит широкое применения в медицине [281]. Максимум содержания данных компонентов отмечается в древостоях периода интенсивного роста, что дает возможность для выделения чистых компонентов из древесной зелени елей плантационных рубок.

Учитывая биосинтез монотерпенов [39, 43], нужно обратить внимание на изменение в содержании лимонена как исходного монотерпена в ряду последующих превращений (рис. 3.4). В молодом возрасте содержание лимонена невысокое в связи с интенсивным развитием растения и расходом данного компонента в биосинтезе с образованием других монотерпенов. С возрастом процессы биосинтеза

в растении замедляются, не происходит такого интенсивного превращения компонентов, о чем и свидетельствует увеличение содержания данного компонента в составе эфирного масла. Максимальное содержание лимонена в эфирном масле ели европейской находится в пределах 24%, что хорошо согласуется с данными работ [325–327].

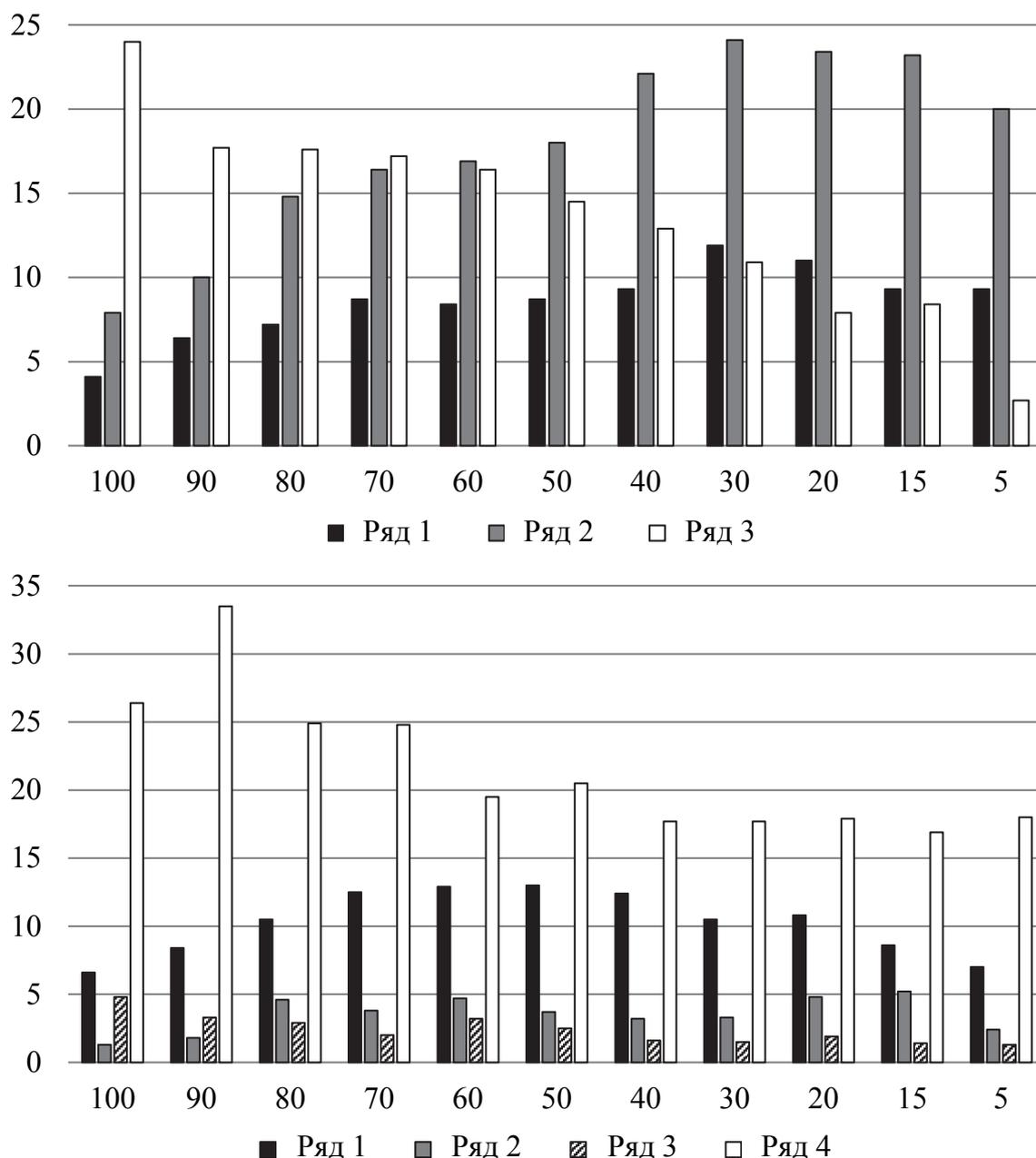


Рис. 3.5. Содержание основных компонентов в эфирном масле ели европейской, выделенном из деревьев различного возраста.

Верхняя диаграмма: α-пинен (ряд 1); камфен (ряд 2); лимонен (ряд 3).

Нижняя диаграмма: 1,8-цинеол (ряд 1); борнеол (ряд 2); α-терпинеол (ряд 3); борнилацетат (ряд 4)

Эвкалиптол, или 1,8-цинеол, является одним из основных компонентов эвкалиптового эфирного масла и эфирного масла чайного дерева [328, 329], которые находят самое широкое применение в качестве антимикробных препаратов в медицине и косметической промышленности [330–332].

Как показало исследование, эфирное масло, полученное из древесной зелени спелых и перестойных древостоев, содержит наименьшее количество данного компонента (порядка 6%). Однако содержание его на протяжении жизни дерева изменяется не так значительно как лимонена. Концентрация компонента находится в пределах 9–20%, что сопоставимо с содержанием его в составе эфирного масла чайного дерева [333].

Содержание борнеола и борнилацетата изменяется с возрастом растения противоположным образом. Вероятнее всего, борнилацетат накапливается с возрастом растения, а исходным материалом для его получения как раз и является борнеол. Содержание других спиртов (терпинеола и терпинен-4-ола) возрастает с увеличением возраста растения.

Увеличение содержания терпинен-4-ола способствует повышению антибактериальных свойств эфирного масла [330], а содержание борнилацетата в пределах 25–30% соответствует требованиям стандарта на эфирное масло пихты сибирской и делает данный вид сырья незаменимым источником для производства синтетической камфоры [334]. Содержание линалоола невысокое (менее 1%) и несмотря на некоторое его увеличение практического значения не имеет.

Более полно охарактеризовать возрастную изменчивость состава эфирного масла ели европейской можно, анализируя фракционный состав, представленный на рис. 3.6.

Содержание монотерпеновой фракции для ели европейской изменяется в диапазоне 52–70%. В период интенсивного развития дерева (40–60 лет) содержание монотерпенов максимально в связи с активным синтезом исходного соединения – лимонена, а также еще не окисленными α - и β -пиненом, камфеном. С увеличением возраста в эфирном масле происходит рост вклада терпеноидной фракции до 40–43%, что предположительно связано с окислительными реакциями активных монотерпенов под действием света и кислорода воздуха [335].

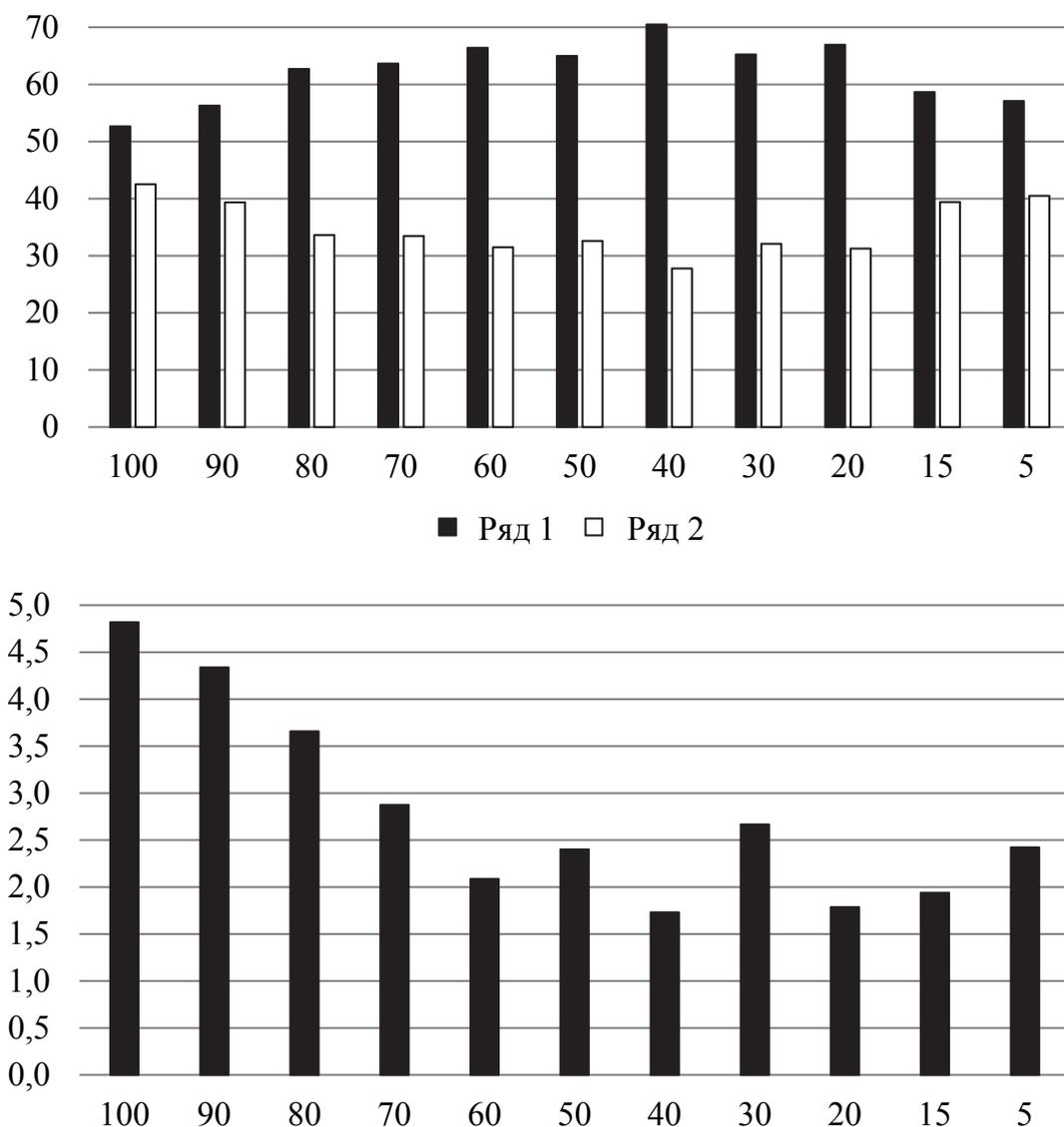


Рис. 3.6. Содержание фракций в эфирном масле ели европейской, выделенном из хвои растений различного возраста.

Верхняя диаграмма: монотерпены (ряд 1) и кислородсодержащие терпеноиды (ряд 2). Нижняя диаграмма – сесквитерпеноиды

Образование сесквитерпенов происходит под действием других ферментов из фарнезилкатиона, генерируемого частичной или полной ионизацией фарнезилпирофосфата [39, 43], поэтому увеличение содержания этой фракции происходит независимо от предыдущих, составляя 5% к моменту достижения насаждениями 100-летнего возраста. Сесквитерпеновые соединения находят широкое применение в промышленности [336, 337], несмотря на невысокое содержание могут быть использованы в качестве сырья при разработке фиксаторов парфюмерии либо репеллентов.

3.2.2 Сезонная изменчивость компонентного состава эфирного масла ели европейской. Вопросы изменчивости состава эфирного масла в течение года достаточно актуальны среди исследователей [122, 117, 338, 339], что в первую очередь связано с проблемой обеспечения сырьем лесоперерабатывающих предприятий, так как для получения эфирного масла сырье лучше перерабатывать свежесрубленным [286]. Существует ряд работ, посвященных исследованию сезонной динамики других видов елей, в частности ели сибирской [198]. Также авторы работы [119] исследовали динамику состава эфирного масла ели европейской, однако выше уже говорилось о том, что полностью исключить влияние географической изменчивости невозможно, а на территории Республики Беларусь такие исследования не осуществлялось. Для изучения данного вида изменчивости отбор древесной зелени выполнялся с деревьев, относящихся к спелым древостоям 5-го класса (возрастом 80–85 лет), в первых числах каждого месяца на протяжении 2010–2011 гг.

Образцы отбирались на территории Борисовского лесхоза в момент валки леса. На протяжении года проводилась оценка экологической обстановки территории отбора образцов. Экологическая обстановка в месте отбора была стабильной, а уровень техногенного воздействия находился на уровне естественного фона.

Выход эфирного масла из навески сырья 240–250 г. был рассчитан с учетом влажности на а. с. м. Полученные данные представлены на рис. 3.7.

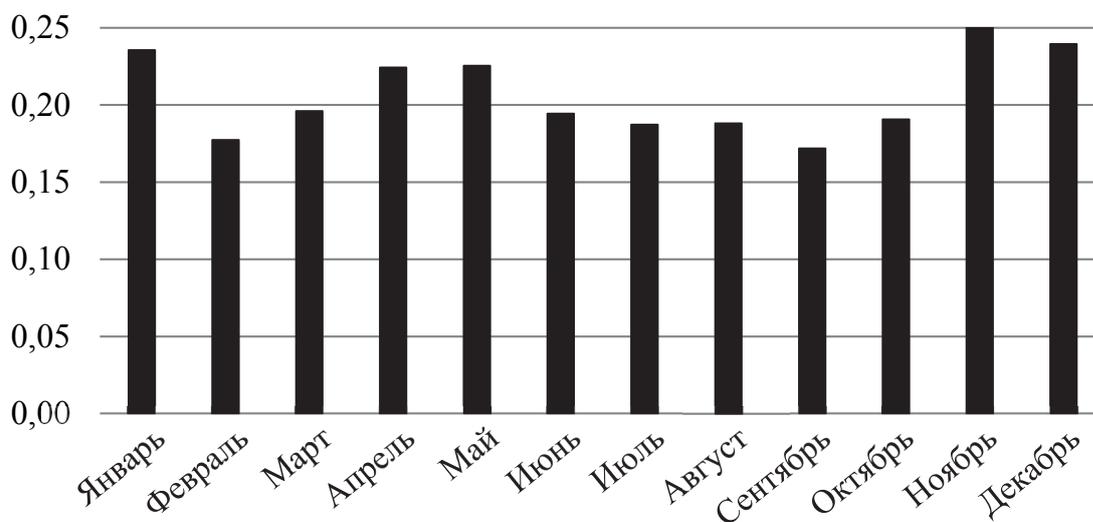


Рис. 3.7. Содержание эфирного масла в хвое, %, в пересчете на а. с. м

Как видно, содержание эфирного масла в хвое не превышает 0,25% на а. с. м., что хорошо согласуется с результатами, полученными при изучении возрастной динамики содержания эфирного масла. В деревьях возрастом более 80 лет практически всегда отмечалось минимальное содержание эфирного масла в хвое. Следует сказать, что в зимние месяцы, а также в апреле – мае содержание эфирного масла наибольшее. Скорее всего весной, с началом сезонных процессов обмена и биосинтеза веществ, происходит общее увеличение содержания эфирного масла в хвое. В зимние месяцы снижается выделение эфирных масел в атмосферу и происходит накопление его в древесной зелени. Такая картина хорошо согласуется с данными работы [117].

Кроме того, был выполнен эксперимент по выделению эфирного масла из вновь сформированных и неодревесневших побегов ели европейской в мае. Установлено практически полное отсутствие эфирного масла в указанном объекте ввиду преобладания на данном этапе развития биосинтеза первичных метаболитов, следовательно, переработка древесной зелени с такими побегами будет снижать расчетный выход эфирного масла.

Анализ выхода эфирного масла из древесной зелени в течение года показал наличие двух максимумов в содержании эфирного масла хвои ели европейской в ноябре – декабре и апреле – мае, что несколько отличается от данных работы [118], в которой авторами отмечаются максимумы в апреле и сентябре. Это связано в первую очередь с разной видовой принадлежностью исследуемых образцов, а также значительными отличиями в климатических характеристиках регионов.

Содержание основных компонентов в эфирном масле ели европейской в течение года представлено в табл. 3.9. Как видно, качественно компонентный состав стабилен в течение года. Основными компонентами являются α -пинен, камфен, лимонен, 1,8-цинеол, борнилацетат, камфора, борнеол, α -терпинеол. Содержание компонентов существенно изменяется в течение всего года.

Исследование сезонной изменчивости основных компонентов монотерпеновой фракции показало, что с января по май происходит снижение содержания α -пинена, камфена и лимонена до 4, 7 и 13% соответственно при одновременном увеличении содержания главных терпеноидов эфирного масла ели европейской (табл. 3.9).

Таблица 3.9

**Сезонные изменения в содержании основных компонентов эфирного
масла ели европейской**

Соединение	Время отбора											
	Содержание основных компонентов, мас. %											
	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
α-Пинен	7,6	6,9	5,7	4,7	4,4	3,4	4,9	5,5	6,2	6,4	7,2	8,0
Камфен	15,5	14,3	12,5	11,5	10,4	7,8	9,6	12,4	13,1	14,1	14,3	15,4
Сабинен	0,7	1,1	0,9	0,9	0,7	0,3	0,6	0,7	0,8	1,1	1,1	0,8
β-Пинен	1,4	1,4	1,0	1,1	0,9	1,0	0,9	1,0	1,2	1,2	1,3	1,9
Мирцен	5,9	4,7	4,5	4,6	3,9	2,3	5,4	5,1	4,9	3,8	4,9	4,5
Лимонен	17,0	17,4	16,1	16,1	14,8	13,0	13,0	14,5	15,0	16,0	15,7	16,5
1,8-Цинеол	10,0	10,1	11,0	10,8	14,5	15,5	14,8	12,0	11,2	11,1	10,2	9,9
Терпинолен	0,9	0,6	0,6	0,6	0,3	0,0	0,9	0,7	0,5	0,4	0,5	0,7
Камфора	1,9	2,6	2,9	3,5	3,3	3,0	3,0	2,9	2,9	2,3	2,2	1,8
Борнеол	1,3	1,7	1,7	1,9	1,9	2,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,4	1,4
Терпинен-4-ол	1,2	1,5	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,7	1,5	1,3	1,3	1,2
α-Терпинеол	2,2	3,5	5,2	5,8	6,0	6,1	6,4	5,2	3,9	3,8	3,9	3,8
Борнилацетат	20,5	21,3	21,5	22,6	22,7	26,9	22,6	22,3	22,0	21,4	20,9	20,8
β-Кариофиллен	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
α-Гумулен	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
γ-Муролен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
γ-Гумулен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α-Селинен	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
α-Муролен	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
γ-Кадинен	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
δ-Кадинен	0,6	0,6	0,8	0,7	0,7	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,7	0,7
Всего	96,6	98,0	96,0	95,9	96,8	96,0	96,3	96,0	94,7	93,9	95,0	98,2

Известно, что лимонен и α-терпинеол являются конкурентными соединениями в процессе циклизации геранилкатиона [43], а это хорошо коррелирует с полученными результатами эксперимента. В молодом возрасте содержание лимонена невысокое в связи с интенсивным развитием растения и расходом данного компонента в биосинтезе с образованием других монотерпенов. С возрастом процессы биосинтеза в растении замедляются и не происходит такого интенсивного превращения компонентов, о чем и свидетельствует увеличение содержания данного компонента в составе эфирного масла. Максимальное содержание лимонена в эфирном масле ели европейской находится в пределах 17 мас. %, что хорошо согласуется с данными работы [340].

Отдельного внимания заслуживает борнилацетат как основной компонент терпеноидной фракции. Содержание данного компонента изменялось сложным образом в течение года и связано, скорее всего, не только с образованием борнеола, но и с наличием других веществ, необходимых для его образования. Как видно, содержание борнилацетата и борнеола максимально в начале лета, в этот же период наблюдается существенное снижение камфена, что хорошо коррелирует с данными работы [43], в которой обращается внимание на взаимосвязь биосинтеза этих соединений.

Сезонная изменчивость фракционного состава елового масла показана на рис. 3.8.

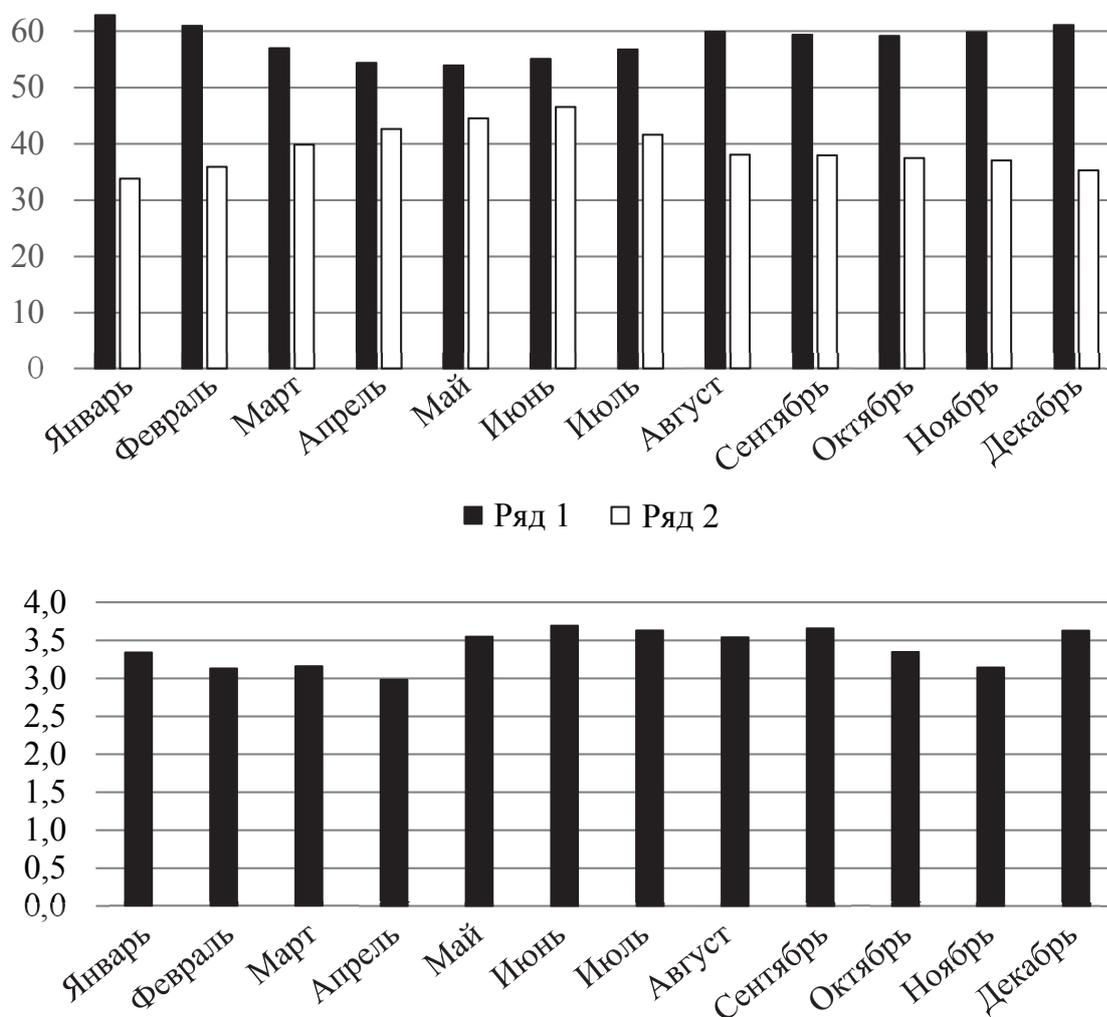


Рис. 3.8. Сезонные изменения фракционного состава эфирного масла ели европейской: (верхняя диаграмма – монотерпены (ряд 1), терпеноиды (ряд 2); нижняя – сесквитерпены)

Во фракционном составе на протяжении всего года преобладают монотерпеновые углеводороды и кислородсодержащие терпены (рис. 3.8). Общее содержание монотерпенов изменяется от 65 до 50%, терпеноидов – от 32 до 48%. Содержание сесквитерпеновой фракции практически не изменяется и находится в пределах 3 мас. %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что выход эфирного масла из древесной зелени ели изменяется незначительно в течение года и получение эфирного масла может осуществляться круглогодично, однако на основании полученных данных по сезонной изменчивости основных компонентов считаю возможным рекомендовать не осуществлять заготовку и выделение эфирного масла в период с мая по сентябрь. Такая рекомендация основана на нестабильности состава в указанный период, а также необходимости формирования новой древесной зелени для последующей переработки. Общая картина изменения содержания отдельных компонентов эфирного масла в течение года хорошо согласуется с результатами работы [117].

На основании полученных данных все дальнейшие исследования проводились в осенне-зимние месяцы, период, в который выход эфирного масла из хвои ели максимальный, а состав остается практически постоянным.

Таким образом, исследования показали, что компонентный состав эфирного масла ели европейской весьма существенно зависит от временных факторов и это необходимо учитывать при заготовке сырья и его переработке.

3.3. Изменчивость состава эфирного масла ели европейской под воздействием экологических факторов

3.3.1. Оценка влияния на состав эфирного масла ели европейской токсичных элементов. Анализ научной литературы показал, что на химический состав ассимилирующих органов растений существенное влияние оказывают также различные антропогенные факторы. Хвойные породы обладают высокой чувствительностью к атмосферным загрязнениям. Под воздействием загрязнителей происходит не только накопление токсических веществ, но и изменение элементного состава хвои в целом

[118, 127, 198]. Поллютанты, изменяя активность метаболизма, вносят коррективы в содержание, состав и динамику накопления основных компонентов эфирного масла [341].

Для изучения влияния токсичных элементов отбор древесной зелени проводился с деревьев, относящихся к преспевающим деревьям 4-го класса, возрастом 40–60 лет в декабре.

На рис. 3.9 приведена схема г. Минска и кольцевой дороги с отметками мест отбора образцов хвои ели европейской.

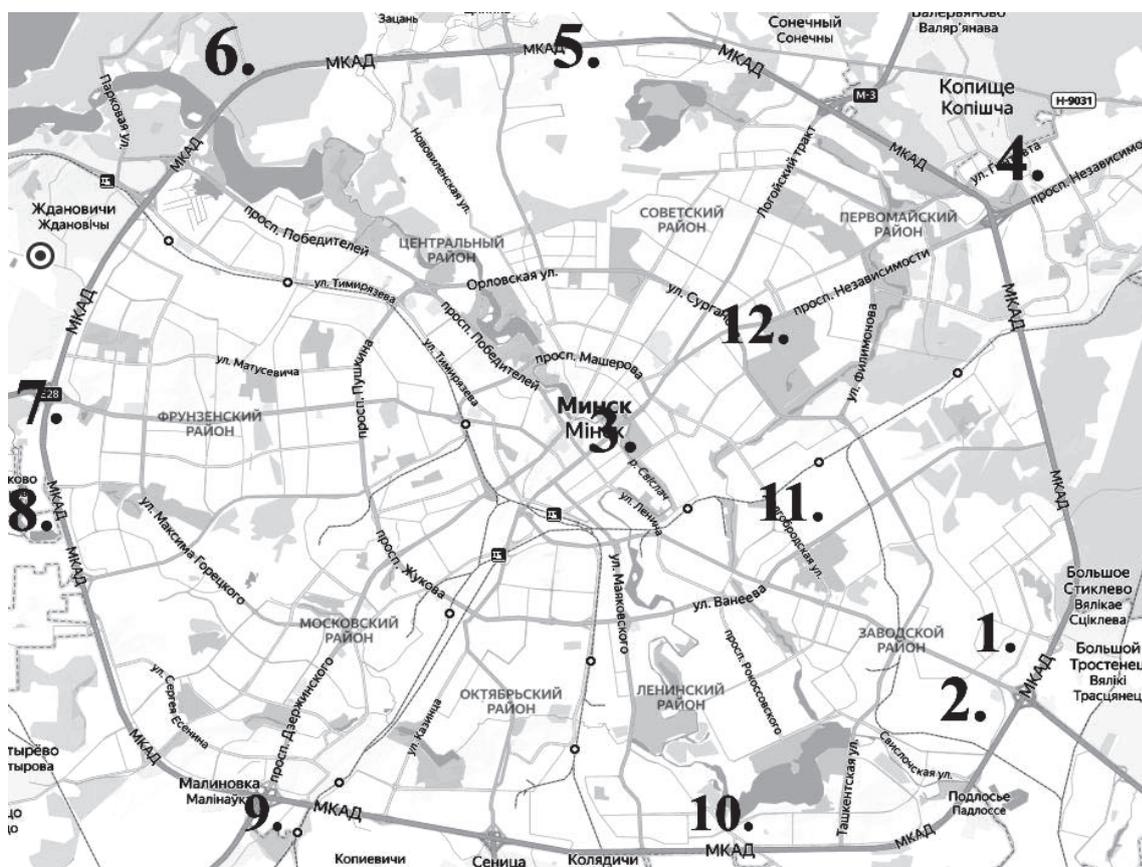


Рис. 3.9. Места отбора образцов хвои ели в г. Минске

Как видно из рис. 3.9, образцы отобраны с 13 участков с таким расчетом, чтобы полностью охватить периметр города и места сосредоточения крупных предприятий. Промышленные предприятия сосредоточены не по всей территории, а расположены преимущественно в северной и восточной частях города. Под влиянием ветра различных направлений загрязненный воздух от предприятий с окраины может переноситься в центральную часть.

В качестве точек сравнения (фоновых точек) были отобраны образцы хвои елей, произрастающих на территориях следующих

хозяйств: Дзержинское лесничество, ГЛУ Минский лесхоз; УП «Бровки» Минскзеленстроя, Минская область; Негорельский учебно-опытный лесхоз, Минская область; Березинский биосферный заповедник, Витебская область; ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область; ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область; Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область; ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуша», Гродненская область.

Следует отметить, что во всех образцах контролировалось значение мощности дозы гамма-излучения, которое не превышало 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч). В целом радиационная обстановка по всему городу была стабильна, а измеренные величины мощности дозы гамма-излучения, а также содержания радионуклидов Sr^{90} и Cs^{137} не превышали фоновых значений для Республики Беларусь.

В табл. 3.10 представлено содержание токсичных элементов в хвое ели всех отобранных образцов. Как видно, наиболее загрязненными участками являются территории, прилегающие к МКАД, крупным предприятиям и расположенные на пересечениях основных транспортных магистралей г. Минска. Приоритетными загрязнителями в образцах хвои считают свинец и серу. Полученные данные по содержанию Pb хорошо согласуются с результатами работы [306], в которой отмечается в целом по Республике Беларусь явное увеличение содержания тяжелых металлов в лесных экосистемах, в первую очередь свинца, стронция и кадмия, в наибольшей степени это выражено в освоенных районах, вблизи дорог и промышленных центров.

Как видно из табл. 3.10, содержание элементов вдоль МКАД неодинаково, наиболее загрязненными являются образцы, отобранные на юго-востоке города, что хорошо согласуется с данными работы [152], в которой говорится, что на территории Минска преобладают западные и северо-западные ветра. Это способствует увеличению техногенной нагрузки на юго-западном направлении города. Анализ табл. 3.10 показал, что хвоя ели европейской аккумулирует значительно больше токсичных элементов, чем хвоя сосны обыкновенной (табл. 2.9), произрастающей на тех же территориях. Это, скорее всего, связано с различием в питающей системе, а также с разной кроной названных деревьев.

Минеральные элементы почвы, попадая в ассимиляционный аппарат растения, участвуют в разнообразных процессах обмена веществ. Изменения в содержании элементов приводит к тому, что

определенные функции биохимических и физиологических реакций у растений не выполняются. Это вызывает нарушение у них обмена веществ. Причем ионы или соединения одного и того же элемента у разных растений могут вызывать различные изменения. В частности такие изменения касаются качественных и количественных характеристик эфирного масла.

Таблица 3.10

Содержание токсичных элементов в хвое ели европейской

Место отбора	Содержание элементов в хвое ели, мг/100 г а. с. м.					
	Pb	Cr	Cd	Ni	Zn	S
1. ул. Байкальская	0,82	0,18	0,09	0,33	1,3	104,1
2. ул. Ангарская	0,61	0,16	0,09	0,26	3,8	106,2
3. ул. Первомайская	0,31	0,00	0,08	0,24	1,2	101,1
4. пр. Независимости, р-н Уручье	0,45	0,31	0,06	0,14	1,4	98,0
5. Долгиновский тракт, МКАД	0,15	0,27	0,06	0,18	2,2	98,3
6. Заславское водохранилище	0,07	0,19	0,06	0,05	2,2	92,6
7. ул. Притыцкого, МКАД	0,28	0,09	0,04	0,26	2,8	98,3
8. пер. Монтажников, ТЭЦ-4	0,30	0,04	0,06	0,10	1,4	164,0
9. пр. Дзержинского, МКАД	0,45	0,04	0,08	0,15	1,2	107,2
10. ул. Уборевича, МКАД	0,90	0,04	0,08	0,22	2,2	102,5
11. ул. Ванеева, МТЗ	0,71	0,03	0,05	0,14	3,0	130,1
12. пр. Независимости, ул. Филимонова	0,90	0,13	0,06	0,37	2,4	108,7
13. ул. Кижеватова, ул. Казинца	1,10	0,15	0,07	0,42	3,2	109,1
Фоновые точки						
14. Дзержинское лесничество, ГЛЮ Минский лесхоз	0,02	0,05	0,02	0,36	11,6	88,1
15. УП «Бровки» Минскзеленстрой, Минская область	0,01	0,02	0,02	0,27	9,3	86,4
16. Негорельский учебно-опытный лесхоз, Минская область	0,01	0,03	0,01	0,43	9,8	86,7
17. Березинский биосферный заповедник, Витебская область	0,01	0,01	0,01	0,36	11,6	88,1
18. ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	0,01	0,01	0,01	0,35	14,8	84,1
19. ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	0,01	0,01	0,01	0,27	9,3	86,4
20. Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	0,01	0,02	0,01	0,43	9,0	86,7
21. ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	0,01	0,02	0,02	0,21	9,8	87,1
22. Среднее значение по фоновым точкам	0,01 ± ± 0,01	0,02 ± ± 0,01	0,01 ± ± 0,01	0,32 ± ± 0,12	10,9 ± ± 3,3	86,5 ± ± 2,0

Как указывалось ранее, общее содержание эфирного масла в ассимиляционном аппарате еловых насаждений значительно меньше, чем в сосновых и не превышает 0,3%. В изученных образцах выход эфирного масла изменялся в пределах 0,1–0,3% на а. с. м. и зависел от места отбора образцов хвои. Содержание эфирного масла в загрязненных поллютантами образцах 1–13 (табл. 3.11) ниже на 40–60% содержания эфирного масла в «чистых» образцах 14–17 (табл. 3.11). Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работ [118, 127].

Таблица 3.11

Содержание основных компонентов эфирного масла ели европейской, выделенного из образцов древесной зелени, отобранных на территориях с различным уровнем техногенного воздействия

Соединение	Место отбора													Среднее фоновое значение
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Содержание эфирного масла, % на а. с. м.													
	0,1	0,1	0,15	0,15	0,2	0,2	0,15	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Содержание основных компонентов, мас. %														
α-Пинен	5,8	7,7	6,6	7,1	8,2	8,8	6,6	7,2	4,4	6,4	7,2	7,3	6,9	9,3
Камфен	17,0	18,0	16,6	18,8	15,3	14,6	13,5	17,8	13,6	18,2	19,6	16,7	17,1	15,1
β-Пинен	0,6	1,3	0,6	0,8	0,8	0,7	0,4	0,8	0,5	0,8	1,0	1,2	0,6	1,6
Мирцен	3,6	2,2	2,9	2,5	4,1	3,2	0,8	4,1	3,9	2,6	3,2	3,4	3,0	4,5
3-Карен	0,2	0,1	0,1	1,5	0,1	0,3	0,0	0,2	0,3	0,3	0,2	0,6	0,2	0,3
Лимонен	7,1	7,6	8,8	9,8	15,8	14,2	11,9	10,8	9,1	8,7	9,2	8,4	7,9	16,6
1,8-Цинеол	13,0	12,1	14,7	13,2	9,9	9,5	13,4	14,2	14,3	14,2	12,4	13,9	13,8	8,7
Камфора	2,6	2,4	2,4	2,8	2,3	1,4	1,1	2,3	3,8	2,7	2,2	1,9	2,7	3,5
Борнеол	4,4	4,6	5,9	4,8	5,0	5,6	4,9	4,4	6,2	4,3	5,1	4,1	5,1	3,9
α-Терпинеол	2,7	2,9	2,3	2,4	3,4	3,0	2,2	3,2	4,8	2,6	3,0	3,8	3,4	1,9
Борнилацетат	26,5	30,0	23,1	22,1	21,2	20,8	28,6	26,1	20,8	23,4	24,3	24,2	27,8	21,5
Монотерпены	49,7	51,9	49,6	53,6	58,3	56,9	53,6	48,6	45,7	46,6	55,0	50,4	48,4	59,9
Кислородсодержащие	42,8	43,7	39,6	42,6	37,6	37,4	36,5	48,3	41,8	46,8	40,2	36,1	43,1	33,5
Сесквитерпены	1,5	2,1	1,5	1,4	1,3	4,1	9,8	2,4	3,7	3,0	3,4	6,2	1,9	2,4

На рис. 3.10 и 3.11 представлены спектры ЯМР ¹H и ¹³C эфирного масла ели европейской, отобранные на территориях с различным содержанием токсичных элементов.

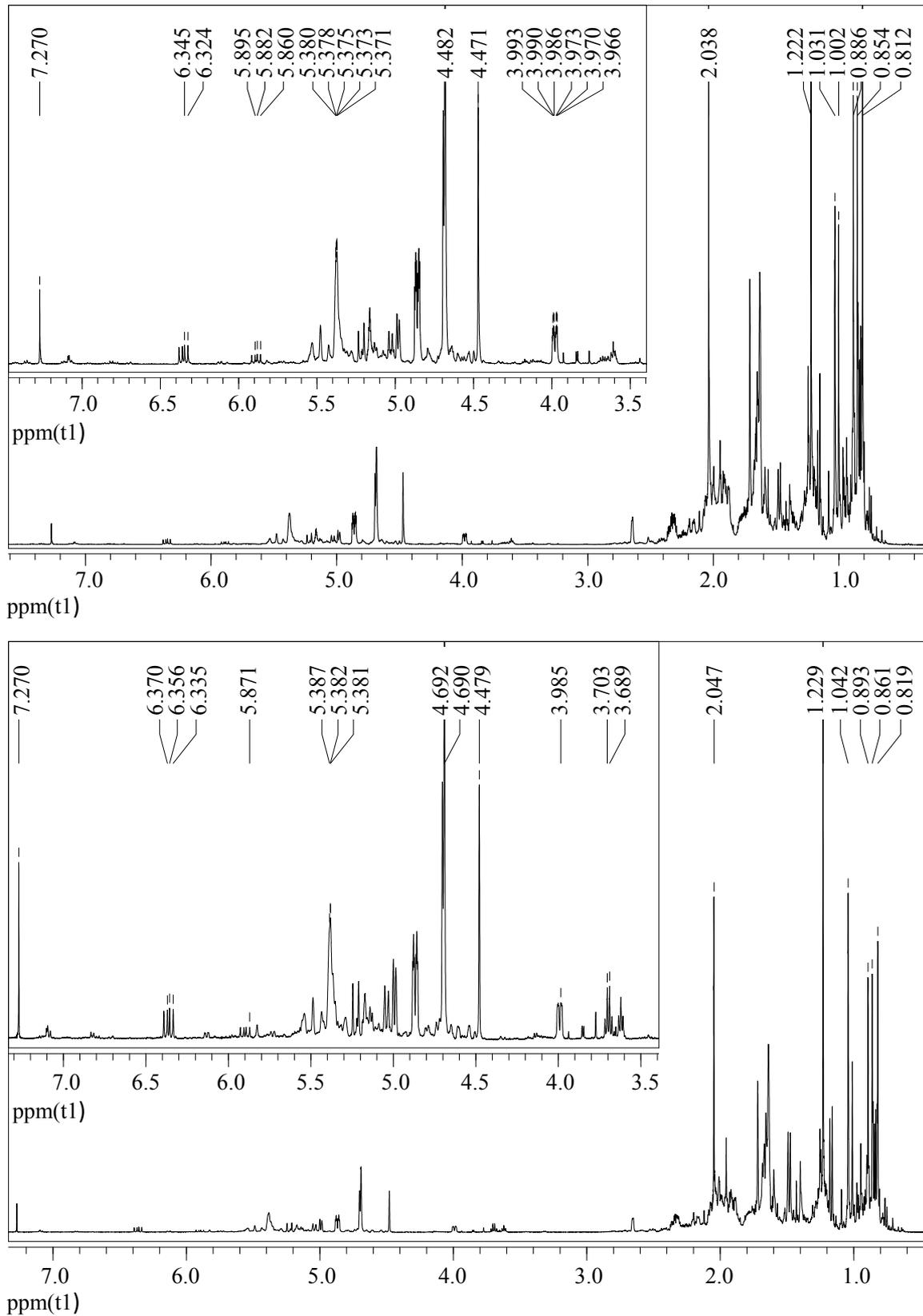


Рис. 3.10. Спектр ЯМР ^1H эфирного масла ели европейской, выделенного из хвои, содержащей различное количество токсичных элементов: верхний образец – 14 (чистый), нижний образец – 13 (грязный)

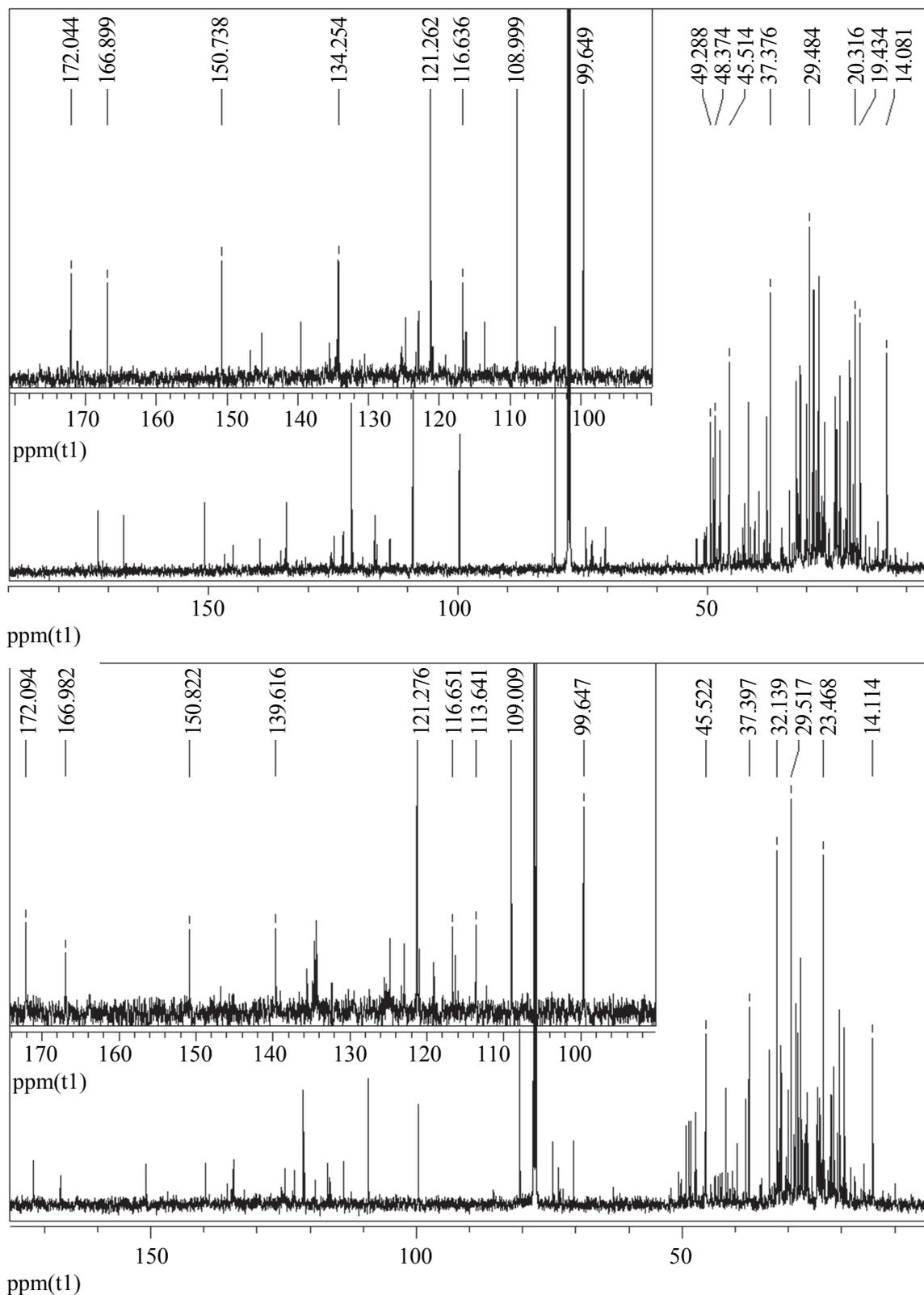


Рис. 3.11. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла ели европейской, выделенного из хвои, содержащей различное количество токсичных элементов: верхний образец – 14 (чистый), нижний образец – 13 (грязный)

Как видно, качественно спектры подобны, что указывает на постоянство данного состава эфирного масла. Однако присутствуют существенные различия в интенсивности линий отдельных компонентов (α -пинен, 1,8-цинеол, лимонен, борнилацетат), что свидетельствует о значительном влиянии токсичных элементов на содержание отдельных компонентов.

В табл. 3.11 представлено содержание основных компонентов, находящихся в эфирном масле елей европейских, произрастающих на территориях с различным уровнем загрязнения токсичными элементами. Как видно, количественный состав компонентов эфирного масла существенно зависит от содержания токсичных элементов. Так, в образцах с наивысшим содержанием серы и свинца (1, 2, 10, 11, 12, 13) по сравнению с эталонными образцами (14–21) снижается общее содержание монотерпеноидов и возрастает содержание кислородсодержащих терпенов. Скорее всего, с увеличением содержания токсичных элементов увеличивается доля окислительных процессов.

В загрязненных образцах в первую очередь снижается количество α -пинена и лимонена и существенно возрастает содержание 1,8-цинеола, камфена, борнилацетата. Общая картина зависимости состава эфирного масла от степени загрязненности хвои промышленными поллютантами хорошо согласуется с результатами работ [118, 127, 342].

Интересно отметить, что с увеличением содержания в хвое Pb и S происходит перераспределение содержания таких компонентов эфирного масла, как лимонен и 1,8-цинеол. Как видно, зависимость содержания этих компонентов носит антибатный характер в соответствии с содержанием токсичных элементов в хвое.

Такой характер зависимости связан прежде всего с тем, что с ростом техногенной нагрузки существенно меняется соотношение реакций образования данных соединений. Возрастает доля реакций, приводящих к продуктам, содержащим кислород. Увеличение содержания Pb и S в хвое приводит к снижению общего содержания лимонена по отношению к 1,8-цинеолу практически в 2 раза, что возможно связано с каталитической реакцией окисления лимонена и образованием кислородного цикла.

3.3.2. Оценка степени влияния органических соединений на состав эфирного масла ели европейской. В связи со значительными запасами сырья, расположенными в зоне

загрязнения атмосферы органическими веществами, проведен анализ данного воздействия на состав эфирного масла ели европейской (60–80-летней) на территории ОАО «Нафтан». Деревья растут на расстоянии от 300 до 1500 м от предприятия. Анализируя содержание масла в хвое ели европейской, следует отметить, что значительных изменений в пределах ошибки в количественном выходе не произошло по сравнению с образцами эфирного масла, отобранных на чистых участках. Присутствие эфирного масла было на уровне 0,3% на а. с. м.

Содержание основных компонентов для эфирного масла ели европейской, произрастающей в условиях загрязнения органическими соединениями, представлено в табл. 3.12.

Как видно, изменение содержания основных компонентов подобно наблюдаемым в подразделе 2.3.1. Для всех образцов можно отметить снижение содержания монотерпеновой части эфирного масла и возрастание кислородсодержащей. Среди отдельных соединений наблюдается снижение содержания пиненов и лимонена. Возрастает содержание спиртов и борнилацетата.

Таблица 3.12

**Состав компонентов в эфирном масле хвои ели европейской,
отобранной по периметру ОАО «Нафтан»**

Соединение	Западная сторона	Северная сторона	Восточная сторона	Южная сторона	Фоновые значения
α-Пинен	9,1	8,1	7,7	8,4	9,3
Камфен	14,3	16,5	16,8	16,4	15,1
β-Пинен	2,0	0,8	0,7	0,7	1,6
Мирцен	3,7	3,4	3,5	4,1	4,5
Лимонен	14,6	12,2	13,8	14,1	16,6
1,8-Цинеол	8,2	11,6	9,4	10,3	8,7
Камфора	2,1	3,6	2,5	3,0	3,5
Борнеол	3,9	5,2	6,0	3,9	3,9
α-Терпинеол	1,8	2,7	3,1	2,4	1,9
Борнилацетат	21,8	23,1	24,2	20,0	21,5
Монотерпены	57,2	54,1	53,1	57,2	59,9
Терпеноиды	40,1	39,2	45,5	39,8	33,5
Сесквитерпены	2,8	2,7	1,4	3,0	2,4

Кроме того, наблюдается незначительное влияние географического расположения точек отбора образцов по отношению к предприятию. Как видно, в образцах, выделенных из сырья, отобранного

с западной стороны, содержание компонентов наиболее близко к эталонным значениям. Скорее всего это связано с тем, что в регионе преобладают западные, юго-западные и юго-восточные ветра. В результате основная часть органических соединений, выбрасываемых предприятием, не попадает на исследуемые деревья.

3.3.3. Оценка степени влияния на состав эфирного масла ели европейской радиоактивных элементов, содержащихся в хвое. Как отмечалось ранее, в Республике Беларусь весьма существенный вклад в загрязнение территорий вносят радиоактивные элементы. Основная часть еловых насаждений располагается в Витебской области, они практически не пострадали от воздействия радиоактивных элементов. Тем не менее в Гомельской и Могилевской областях также наблюдается незначительное количество ельников.

Для изучения влияния радиоактивных элементов отбор древесной зелени выполнялся с деревьев, относящихся к преспевающим древостоям 4-го класса, возрастом 40–60 лет в декабре. На рис. 3.12 представлен фрагмент карты Республики Беларусь, на которой схематично указаны места отбора образцов древесной зелени ели европейской.



Рис. 3.12. Фрагмент карты Республики Беларусь с указанием места отбора образцов древесной зелени ели европейской

Образцы отбирались на территориях, подвергшихся в той или иной мере радиоактивному заражению. В качестве эталонных образцов были взяты ели, произрастающие на территориях ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область, ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область и ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область.

С целью исключения влияния токсичных элементов на состав эфирного масла образцы древесной зелени отбирались на территориях, на которых отсутствуют промышленные объекты и транспортные магистрали. Содержание в отобранной хвое промышленных поллютантов не превышало значений содержания таких элементов в фоновых точках (табл. 3.10).

В табл. 3.13 приведены данные по радиационной загрязненности хвои ели европейской.

Таблица 3.13

Характеристики радиационного загрязнения хвои ели европейской, произрастающей в условиях радиоактивного загрязнения территории отбора проб

Номер образца	Район произрастания	Удельная активность А (Sr ⁹⁰), Бк/кг	Удельная активность А (Cs ¹³⁷), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗв/ч
1	Лельчицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	410	580	0,3
2	Калинковичский лесхоз Гомельского ГПЛХО	390	500	0,3
3	Наровлянский спецлесхоз Гомельского ГПЛХО	405	550	0,4
4	Хойницкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	160	280	0,2
5	Чаусский лесхоз Могилевского ГПЛХО	146	300	0,2
6	Речицкий лесхоз Гомельского ГПЛХО	75	120	0,1
7	Пинский лесхоз Брестского ГПЛХО	21	30	0,1
Фоновые точки				
8	ГПУ НП «Браславские озера», Витебская область	14	11	0,1
9	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	15	10	0,1
10	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	15	12	0,1
Среднее значение фоновых точек		15	11	0,1

Как прослеживается из табл. 3.13, образцы хвой испытывают различную радиоактивную нагрузку. Так, образцы 1–3 значительно больше загрязнены радионуклидами Sr^{90} и Cs^{137} , чем остальные.

Следует отметить, что наблюдаемые значения активностей и величины мощности дозы обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Основным источником поступления радионуклидов в хвою является их миграция из почвы, при этом количество радионуклидов на поверхности хвой несущественно и, как правило, не учитывается.

Полученные данные хорошо согласуются со значениями коэффициентов перехода изотопов из почвы в древесину [224]. Более высокое содержание Cs^{137} во всех образцах по сравнению со Sr^{90} легко объясняется различной скоростью миграции данных радионуклидов в почве. Следует также отметить, что радионуклиды, накапливаясь в растении, оказывают негативное влияние на процессы биосинтеза на протяжении всего календарного года. Это ведет к возрастанию стрессовой нагрузки на биомассу дерева [228].

В изученных образцах выход эфирного масла изменялся в пределах 0,1–0,3% на а. с. м. и зависел от места отбора образцов хвой. Содержание эфирного масла в наиболее загрязненных радиоактивными элементами образцах 1–4 (табл. 3.9) ниже практически в 1,5–2 раза содержания эфирного масла в «чистых» образцах 8–10 (табл. 3.9). Такая тенденция влияния радиоактивных элементов на содержание эфирного масла подобна наблюдаемой для сосны (гл. 2). Скорее всего, влияние радиоактивных и токсичных элементов вызывает торможение всех процессов биосинтеза в растениях.

Содержание основных компонентов эфирного масла, выделенного из отобранных образцов древесной зелени, представлено в табл. 3.14. Как видно, в радиоактивно загрязненных образцах снижается содержание монотерпеновых углеводородов и возрастает доля окислительных процессов, приводящих к увеличению доли кислородсодержащих соединений.

Изменение в содержании отдельных компонентов в зависимости от степени радиоактивного загрязнения аналогично установленным для токсичных элементов.

Таблица 3.14

Содержание основных компонентов эфирного масла хвой ели европейской, произрастающей в условиях радиоактивного загрязнения территории

Соединение	Место отбора										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
	Содержание эфирного масла, % на а. с. м.										
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,3	0,3	0,32	0,25
Содержание основных компонентов, мас. %											
α-Пинен	5,1	5,2	4,4	6,6	8,2	9,0	9,9	10,2	12,1	10,4	10,3
Камфен	16,7	16,9	16,6	15,5	15,8	13,6	13,8	13,8	13,4	14,5	13,4
β-Пинен	0,1	0,6	0,5	0,4	0,6	0,9	0,7	1,2	1,2	1,3	1,2
Мирцен	3,9	2,8	3,6	2,8	3,1	2,6	2,5	2,9	1,7	2,8	2,5
3-Карен	0,2	0,1	0,3	0,0	0,2	0,3	0,3	0,2	0,8	0,2	0,3
Лимонен	7,4	8,6	8,7	11,9	10,8	14,9	14,9	15,7	13,5	15,1	15,2
1,8-Цинеол	13,2	12,9	14,3	13,4	11,2	9,5	8,5	8,5	7,9	7,5	8,7
Камфора	2,3	2,9	2,8	2,1	2,9	3,4	3,2	3,1	3,1	3,4	3,5
Борнеол	4,7	5,6	6,2	3,9	3,4	3,6	3,9	3,1	3,2	2,6	2,9
α-Терпинеол	1,9	1,9	1,8	2,2	1,2	1,5	1,2	1,4	1,5	1,7	1,5
Борнилацетат	28,5	30,0	29,8	24,6	23,1	20,8	21,8	27,2	24,3	18,9	22,5
Монотерпены	48,7	49,9	46,7	51,6	49,9	56,9	56,9	59,2	53,4	62,3	58,0
Кислородсодержащие	46,8	45,7	43,8	36,5	47,3	37,4	37,4	37,9	35,3	28,3	33,5
Сесквитерпены	1,5	2,1	3,7	9,8	2,4	4,1	4,1	2,3	2,5	3,3	2,4

Как видно, с возрастанием степени радиоактивного загрязнения хвой атибатно изменяется содержание лимонена и 1,8-цинеола, снижается содержание пинена и возрастает камфена и борнилацетата.

Выводы по главе 3

1. Проведен детальный качественный и количественный анализ характеристик эфирного масла елей европейских (*Picea abies* L. Karst), произрастающих в условиях природоохранных зон Республики Беларусь. Установлено, что количественные характеристики эфирного масла ели европейской (*Picea abies* L. Karst) сугубо индивидуальны и стабильны в условиях Республики Беларусь. Количественное содержание компонентов эфирного масла хвой может быть стандартизировано. В составе эфирного масла идентифицировано 64 компонента, что составляет 94,2–97,3% от их общего содержания. Детально проанализировано содержание 48 компонентов. Основными

компонентами являются α - и β -пинен, камфен, мирцен, лимонен, 1,8-цинеол, камфора, борнилацетат, борнеол, α -терпинеол: на их долю приходится более половины (51,03–51,69%) от общего содержания идентифицированных компонентов [25-А–29-А].

2. Показано, что спектроскопия ЯМР может успешно использоваться для проведения качественного и количественного анализа терпеновых углеводородов эфирного масла ели европейской. Наилучшие результаты по качественному и количественному анализу эфирного масла получены при tandemном использовании спектроскопии ЯМР и хроматографии [10-А, 14-А, 28-А, 30-А–35-А];

3. Детальный анализ качественных и количественных характеристик эфирного масла ели европейской (*Picea abies* L. Karst) показал их существенную зависимость от возрастных и сезонных факторов. Общее невысокое содержание эфирного масла (не более 0,5% на а. с. м.) и существенная зависимость от возрастных и сезонных факторов должны учитываться при оптимизации заготовки древесной зелени. Содержание отдельных компонентов также обусловлено перечисленными факторами и определяет ценность потребительских свойств эфирного масла [28-А, 36-А–41-А];

4. Установлено, что древесная зелень елей в условиях техногенного загрязнения окружающей среды активно аккумулирует тяжелые металлы, серу и радиоактивные элементы. Инкорпорированные токсичные элементы оказывают существенное влияние на протекание процессов биосинтеза терпеновых углеводородов в ассимиляционном аппарате елей. Доказано, что содержание и состав эфирного масла, выделенного из древесной зелени елей, произрастающих в условиях повышенного техногенного загрязнения территории, существенно зависит от содержания в хвое токсичных элементов [27-А, 33-А, 42-А–47-А].

5. Полученные зависимости содержания и состава эфирного масла от степени загрязненности древесной зелени токсичными и радиоактивными элементами могут использоваться в качестве индикатора состояния еловых насаждений и загрязненности территорий. Существенные изменения в составе эфирного масла ели могут влиять на его потребительские свойства и качественные характеристики эфирного масла как сырья [27-А, 33-А, 43-А–47-А].

Глава 4

ВАРИАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ ЕЛЕЙ

Ель европейская является одним из основных видов лесообразующих пород Республики Беларусь. Однако почвенно-климатические условия благоприятны для произрастания не только аборигенного вида ели европейской. В настоящее время на территории Беларуси испытано свыше 120 видов хвойных растений различного географического происхождения, около 80 видов прижились. В дендрариях и ботанических садах представлено около 13 видов елей [48, 49].

В процессе интродукции происходит отбор растений, наиболее приспособленных к местным условиям. Границы разведения растений постоянно расширяются, а в сферу хозяйственной деятельности вовлекаются новые виды. Для оценки перспективности использования лесохимической промышленностью ряда интродуцируемых на территории Республики Беларусь елей были отобраны образцы древесной зелени деревьев, произрастающих на территории Ботанического сада НАН Беларуси, дендрария УО «Белорусский государственный технологический университет» (пос. Негорелое, Дзержинский р-н), дендрария Глубокского лесхоза и дендропарка УП «Бровки» (Минский р-н).

В табл. 4.1 представлены основные виды елей, отобранных для исследований, а также их естественный ареал произрастания.

Состав эфирного масла существенно зависит от многочисленных факторов, в том числе и от техногенного загрязнения территории произрастания растений. Поэтому первоначально была проведена оценка загрязненности территорий отбора образцов токсичными элементами и радионуклидами.

Основными токсикантами, воздействующими на хвойные растения и накапливающимися в них, являются соединения серы, в основном диоксид серы, и тяжелые металлы. В исследованных образцах хвои елей, отобранных в различных дендрариях, наблюдалось невысокое содержание серы (85–90 мг/100 г а. с. м.) и свинца (0,01–0,06 мг/100 г а. с. м.). Измеренный радиоактивный фон в образцах

хвои не превышал естественного значения. Полученные результаты по содержанию серы и свинца, а также низкий уровень радиоактивного загрязнения позволяют утверждать, что изучаемые ели произрастают на территории с невысоким уровнем техногенного воздействия.

Таблица 4.1

География естественного произрастания елей

Вид сосны	Естественный ареал произрастания
Ель красная (<i>Picea rubens</i>)	Вид наиболее распространен в Новой Англии и на Атлантическом побережье Канады
Ель восточная (<i>Picea orientalis</i>)	Основная лесообразующая порода горных лесов Кавказа, северных стран Малой Азии
Ель колючая или голубая (<i>Picea pungens</i>)	Запад Северной Америки (от юго-востока штата Айдахо на юг через штаты Юта и Колорадо до Аризоны и Нью-Мексико)
Ель канадская, сизая, белая (<i>Picea glauca</i>)	Северная Америка (от северной Аляски на западе до Ньюфаундленда на востоке)
Ель аянская (<i>Picea jezoensis</i>)	Дальний Восток
Ель Глена (<i>Picea glehnii</i>)	Основной ареал расположен на японском острове Хоккайдо
Ель Шренка (<i>Picea schrenkiana</i>)	Центральная Азии в горах Тянь-Шаня
Ель шероховатая (<i>Picea asperata</i>)	Китай
Ель сибирская (<i>Picea obovata</i>)	Дико произрастает от районов северной Европы до Магаданской области, один из главных видов лесообразователей Сибири
Ель черная (<i>Picea mariana</i> , <i>Picea nigra</i>)	Северная Америка. Черная ель доминирует в составе бореальных лесов восточной части Северной Америки и имеет большое экономическое значение
Ель змеевидная (<i>Picea abies</i> 'Virgata')	Распространена по всей территории Европы
Ель сербская (лат. <i>Picea omorika</i>)	Редкий вид деревьев семейства (<i>Pinaceae</i>). Произрастает в Западной Сербии и Восточной Боснии и Герцоговине вблизи Вишеграда. Она растет только в небольшом районе площадью около 60 га, на высотах между 800–1600 м над уровнем моря
Ель корейская (<i>Picea koraiensis</i>)	Дальний Восток (пограничные районы России, Китая и Северной Кореи). Одна из лесообразующих пород российского Приморья и Приамурья

При оценке перспективности того или иного вида в качестве сырья для получения биологически активных веществ необходимо было оценить выход эфирного масла.

Для исследования отбирались образцы древесной зелени всех перечисленных видов елей в зимний период времени.

Как видно из рис. 4.1, наиболее перспективными с точки зрения содержания эфирного масла в хвое (более 1%) являются такие виды, как ель канадская, черная и Глена.

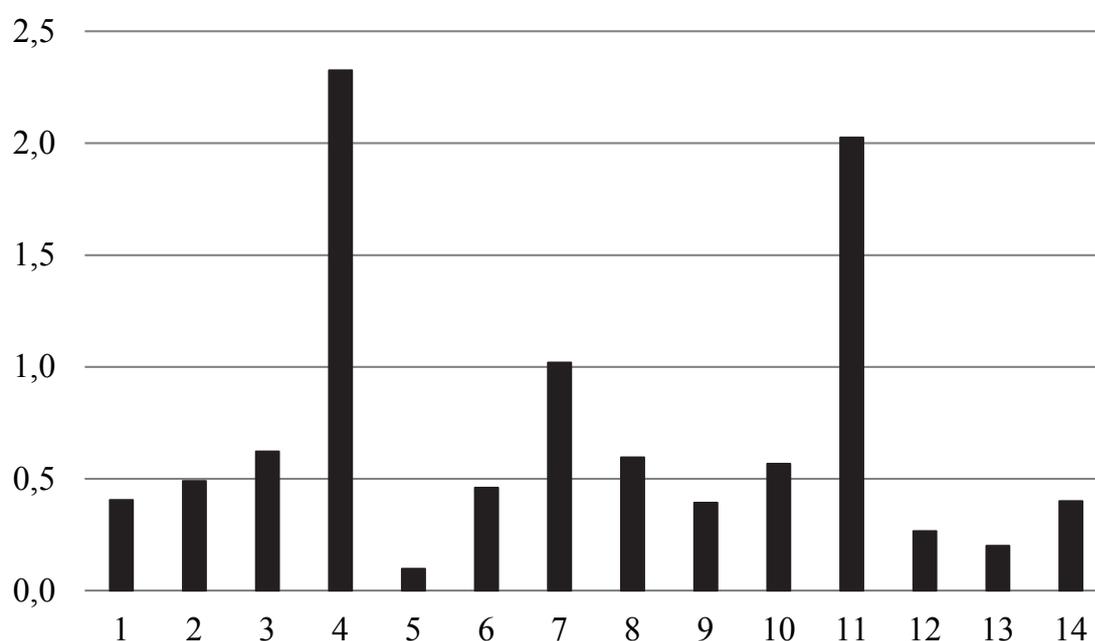


Рис. 4.1. Содержание эфирного масла в различных видах елей в пересчете на а. с. м., %:

1 – красная; 2 – восточная; 3 – колючая; 4 – канадская; 5 – аянская; 6 – европейская; 7 – Глена; 8 – Шренка; 9 – шероховатая; 10 – сибирская; 11 – черная; 12 – змеевидная; 13 – сербская; 14 – корейская

Следует обратить внимание, что содержание эфирного масла в хвое ели европейской незначительно уступает содержанию ели сибирской, которая используется в Российской Федерации для получения эфирного масла в промышленных условиях.

Также нужно сказать, что ель колючая (*Picea pungens*) широко применяется в Республике Беларусь для озеленения территорий. Полученные данные несколько различаются с результатами работы [343], что связано скорее всего с разницей во времени отбора образцов.

4.1. Вариабельность эфирного масла ели канадской (*Picea glauca*)

4.1.1. Содержание и состав терпеноидов эфирного масла ели канадской, произрастающей в различных экологических условиях. Белая ель остается одним из наиболее используемых видов в озеленении в то же время находит широкое применение в получении пиломатериалов, целлюлозно-бумажной промышленности, а также в производстве музыкальных инструментов [344], а эфирное масло широко используется в парфюмерной и пищевой промышленности [345]. В литературе отмечается [346, 347], что выход эфирного масла из древесной зелени ели канадской составляет около 6%. Это несколько выше результатов данного исследования, что обусловлено в первую очередь различными способами извлечения, а также зависимостью содержания масла от географических регионов произрастания. Эфирное масло, полученное из хвои ели канадской, содержит значительное количество камфоры (~40%), лимонен (~15%), борнилацетат (~12%), а также небольшие количества камфена, α - и β -пинена и мирцен.

В работе был проанализирован компонентный состав елей канадских, произрастающих на территориях с различным уровнем загрязнения токсичными элементами.

Образцы хвои отбирались на территориях с разным уровнем загрязнения промышленными поллютантами с деревьев возраста порядка 40 лет: 1 – УП «Бровки» (Минскзеленстрой), 2 – дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет» (Негорельский лесхоз), 3 – дендрарий УО «Белорусский государственный университет» (МКАД Минск), 4 – ул. Казинца (Солнечная долина, г. Минск), 5 – ул. Кальварийская (ст. метро Молодежная), 6 – пл. Казинца (г. Минск).

В табл. 4.2 представлено содержание токсичных элементов в хвое елей канадских, произрастающих на территориях с различным уровнем техногенного воздействия. Как видно, содержание серы и свинца несколько превышает содержание аналогичных элементов в хвое сосны, однако ниже, чем в хвое ели европейской. Такие различия скорее всего вызваны разницей в системе питания данных растений. Содержание Zn несколько выше в образцах с невысоким содержанием серы и свинца.

Во всех образцах контролировалось значение мощности дозы гамма-излучения, которое не превышало 0,10 мкЗв/ч (10 мкР/ч).

В целом радиационная обстановка в местах отбора проб была стабильна, а измеренные величины мощности дозы гамма-излучения, а также содержания радионуклидов Sr^{90} и Cs^{137} не превышали фоновых значений для Республики Беларусь.

Таблица 4.2

Содержание токсичных элементов в хвое ели канадской

Место отбора	Содержание элементов в хвое, мг/100 г, а. с. м.								
	S	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
УП «Бровки», Минскзеленстрой (1)	80,0	0,004	0,02	0,3	0,3	0,01	7,4	10,8	0,01
Дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет», пос. Негорелое, Дзержинский район (2)	81,6	0,001	0,05	0,6	0,3	0,01	9,7	8,1	0,01
Дендрарий УО «Белорусский государственный университет», МКАД, г. Минск (3)	88,0	0,007	0,02	0,7	0,2	0,09	6,1	9,9	0,01
ул. Казинца, Солнечная долина (4)	92,4	0,001	0,01	0,6	0,1	0,10	5,5	5,3	0,01
ул. Кальварийская, ст. метро Молодежная (5)	101,6	0,006	0,01	0,4	0,4	0,70	3,2	20,8	0,03
пл. Казинца, г. Минск (6)	169,0	0,004	0,02	0,6	0,9	0,98	2,1	28,3	0,14

На рис. 4.2 представлены спектры ЯМР 1H эфирного масла ели канадской, полученного из образцов хвои, отобранной с территорий с различным уровнем загрязнения токсичными элементами. Как указывалось ранее, для идентификации соединений были записаны спектры индивидуальных соединений (рис. 4.3). Представлены структурные формулы и пронумерованы углеродные атомы основных компонентов эфирного масла ели канадской: *para*-цимол (I), мирцен (II), линалоол (III), лимонен (IV), 3-карен (V), α -пинен (VI), борнилацетат (VII), камфен (VIII), β -пинен (IX), борнеол (X), β -кариофиллен (XI), α -терпинеол (XII), γ -терпинен (XIII), терпинолен (XIV) и камфора (XV). В табл. 4.3 приведены химические сдвиги 1H , представленных соединений. На основании данных табл. 4.3 были проанализированы спектры ЯМР 1H , приведенные на рис. 4.2. Спектры качественно похожи на спектры эфирного масла ели европейской, так как они подобны между собой, однако интенсивности линий, принадлежащих отдельным соединениям, существенно отличаются, что указывает на различное количественное их содержание. Так, интегральные интенсивности для наиболее характеристических линий камфена (4,46 и 4,69 м. д.) и лимонена (4,67 и 5,36 м. д.) различаются в несколько раз.

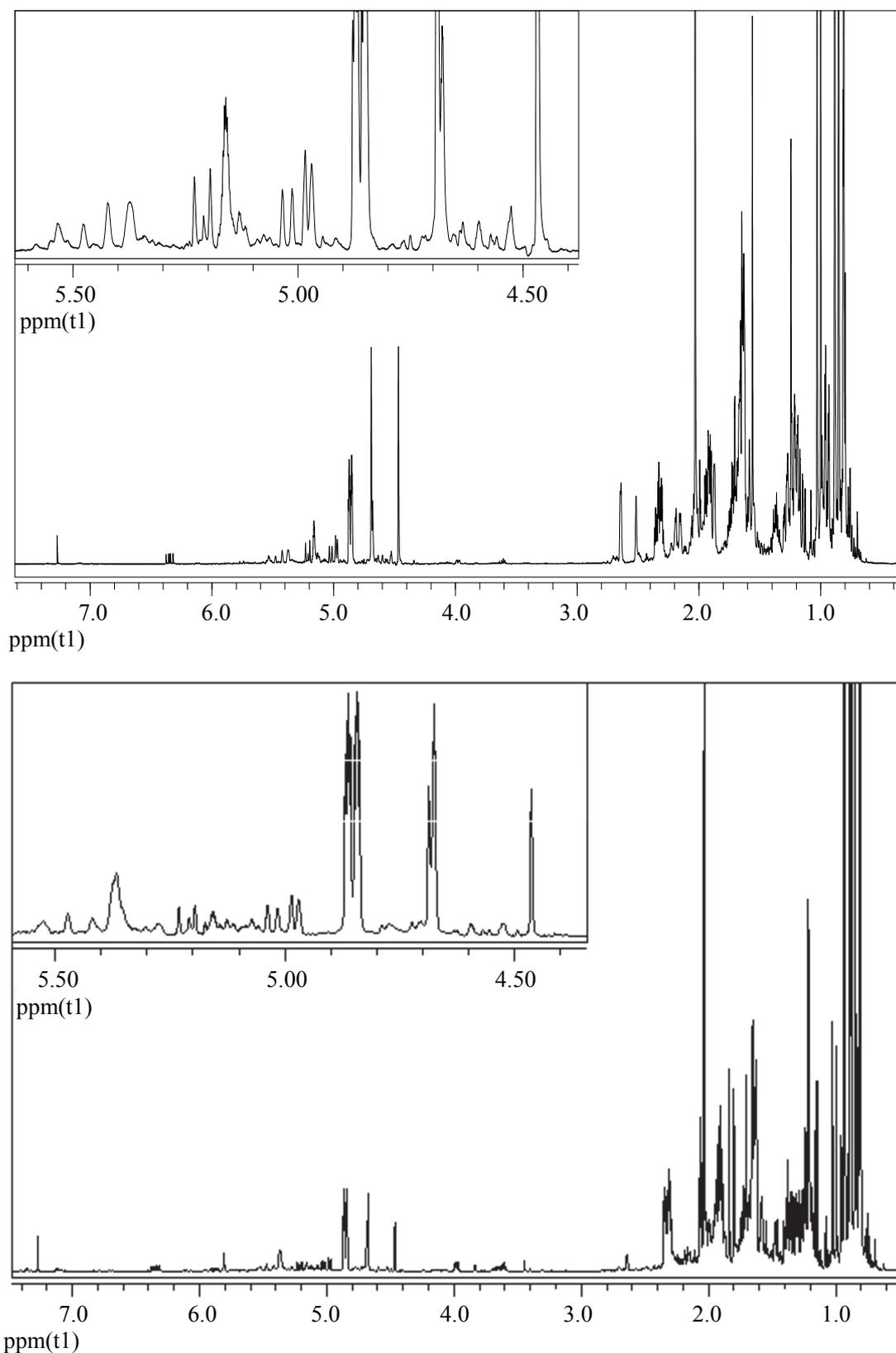


Рис. 4.2. Спектр ЯМР ^1H эфирного масла ели канадской, выделенного из хвои, отобранной в УО «Белорусский государственный технологический университет»: пос. Негорелое, Дзержинский район (верхний); пл. Казинца (нижний)

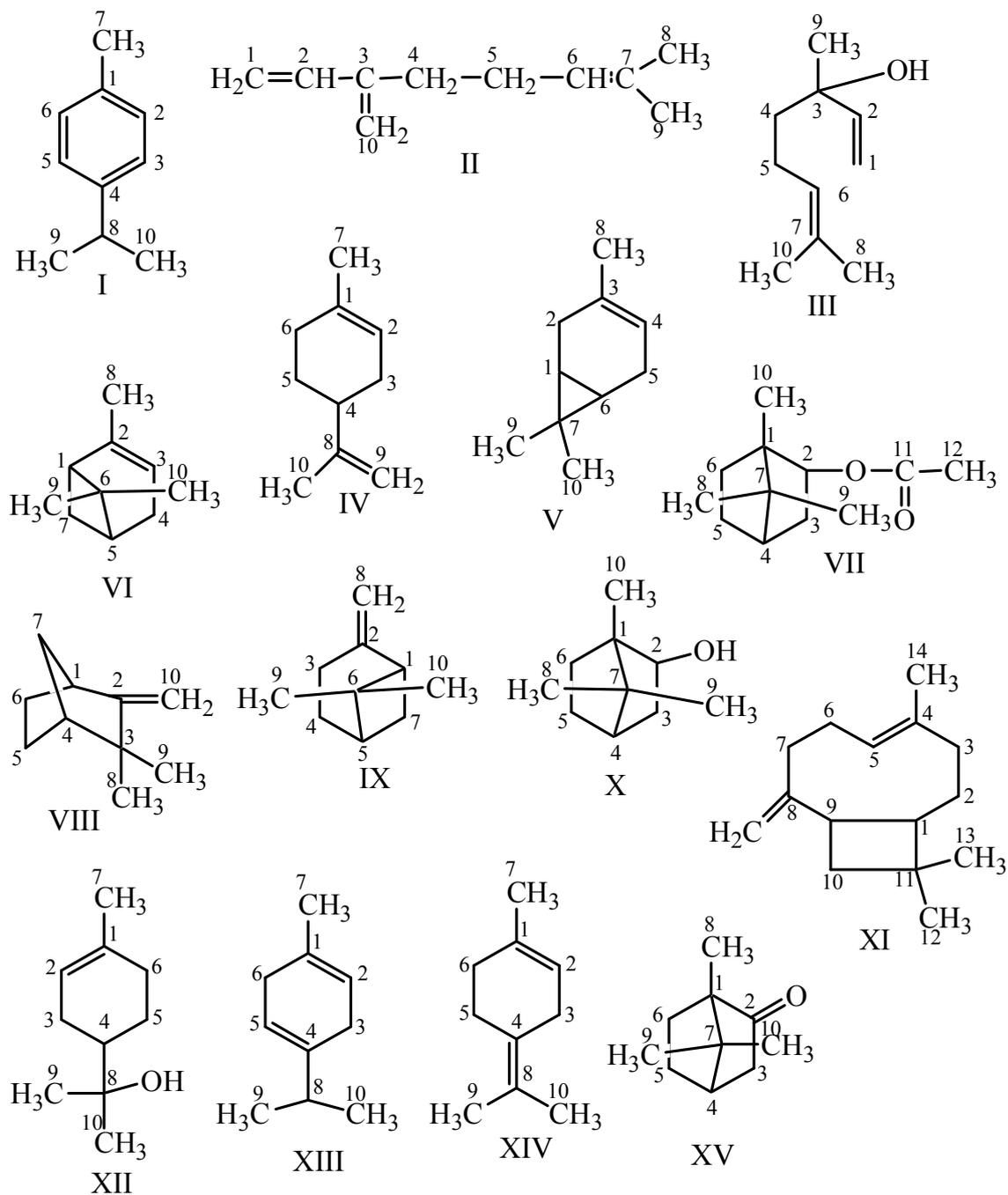


Рис. 4.3. Формулы соединений, идентифицированных в эфирном масле ели канадской

Анализируя спектры, видим, что в образце 2 (дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет», пос. Негорелое, Дзержинский район) содержится значительно больше α -пинена (5,20 м. д.) и камфена, а в образце 6 (пл. Казинца, г. Минск) возрастает содержание лимонена. В обоих образцах наблюдается высокое содержание борнилацетата (4,82 м. д.).

Таблица 4.3

**Химические сдвиги ^1H (δ , м. д.) компонентов эфирных масел
хвои ели канадской**

Соединение	Номер атома углерода														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	–	7,13	7,15	–	7,15	7,13	2,34	2,89	1,26	1,26	–	–	–	–	–
II	5,27; 5,08	6,40	–	2,25	2,22	5,18	–	1,64	1,73	5,04; 5,03	–	–	–	–	–
III	5,19; 5,03	5,88	–	1,55; 1,52	1,99	5,10	–	1,66	1,25	1,58	–	–	–	–	–
IV	–	5,42	2,08; 1,91	2,11	1,81; 1,50	2,05; 1,97	1,67	–	4,73	1,75	–	–	–	–	–
V	0,64	2,36; 1,97	–	5,26	2,19; 1,81	0,74	–	1,62	1,05	0,79	–	–	–	–	–
VI	1,96	–	5,20	2,26; 2,19	2,10	–	2,37; 1,19	1,69	1,30	0,87	–	–	–	–	–
VII	–	4,82	2,30; 0,91	1,62	1,69; 1,19	1,89; 1,25	–	0,85	0,82	0,78	–	2,01	–	–	–
VIII	2,70	–	–	1,93	1,73; 1,42	1,67; 1,27	1,72; 1,23	1,09	1,06	4,75; 4,52	–	–	–	–	–
IX	2,48	–	2,55; 2,27	1,87; 1,84	2,00	–	2,34; 1,45	4,65; 4,59	1,27	0,75	–	–	–	–	–
X	–	3,98	2,25; 0,93	1,61	1,71; 1,23	1,88; 1,23	–	0,85	0,84	0,83	–	–	–	–	–
XI	1,68	1,51	2,07; 1,88	–	5,31	2,33; 1,97	2,20; 1,99	–	2,38	1,64	–	1,00	1,02	1,63	4,96; 4,84
XII	–	5,23	1,90; 1,64	1,35	1,76; 1,10	1,82	1,50	–	1,02	1,01	–	–	–	–	–
XIII	–	5,47	2,64	–	5,47	2,64	1,71	2,24	1,05	1,05	–	–	–	–	–
XIV	–	5,40	2,77	–	2,36	2,03	1,70	–	1,70	1,73	–	–	–	–	–
XV	–	–	2,29; 1,78	2,03	1,89; 1,29	1,62; 1,34	–	0,85	0,90	0,77	–	–	–	–	–

Как отмечалось ранее, более информативными для идентификации соединений являются спектры ЯМР ^{13}C . В табл. 4.4 приведены характеристичные сигналы основных идентифицированных компонентов. Спектры весьма информативны, что позволило идентифицировать в эфирном масле камфору, спирты и ряд других соединений, сигналы которых в спектрах ЯМР ^1H перекрываются.

Таблица 4.4

**Химические сдвиги ^{13}C (δ , м.д.) компонентов эфирных масел
хвои ели канадской**

Соединение	Номер атома углерода														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	135,8	129,7	126,9	146,5	126,9	129,7	21,6	34,4	24,8	24,8	–	–	–	–	–
II	113,7	139,7	146,8	32,1	27,4	124,8	132,4	26,4	18,4	116,3	–	–	–	–	–
III	112,3	145,7	74,0	42,7	23,4	125,0	132,4	26,3	28,4	18,3	–	–	–	–	–
IV	134,3	121,3	31,5	41,8	28,6	31,3	24,1	150,8	109,1	21,5	–	–	–	–	–
V	17,4	21,5	132,0	120,1	25,5	19,2	17,4	24,3	29,0	13,9	–	–	–	–	–
VI	47,7	145,2	116,7	32,2	41,4	38,7	32,0	23,7	27,1	21,5	–	–	–	–	–
VII	49,2	80,4	37,3	45,4	28,6	27,6	48,3	20,3	19,4	14,0	171,9	21,8	–	–	–
VIII	47,6	166,9	42,5	48,8	24,5	29,6	38,1	30,1	26,6	99,8	–	–	–	–	–
IX	52,5	152,7	24,3	24,3	41,1	41,3	27,6	106,7	26,8	22,5	–	–	–	–	–
X	50,1	77,9	39,6	45,7	28,9	26,6	48,6	20,8	19,3	14,0	–	–	–	–	–
XI	54,2	29,1	40,6	136,2	125,0	30,0	35,5	155,4	49,2	41,0	33,7	30,8	23,3	17,0	112,3
XII	133,9	121,1	27,3	45,3	24,3	31,3	23,6	72,8	27,6	26,3	–	–	–	–	–
XIII	131,9	119,5	28,2	141,2	116,7	32,3	23,6	35,2	21,9	21,9	–	–	–	–	–
XIV	134,8	121,4	30,2	128,2	27,3	32,1	20,8	122,3	24,1	20,3	–	–	–	–	–
XV	58,2	220,2	43,8	43,6	27,6	30,4	47,2	9,8	20,3	19,7	–	–	–	–	–

Выделенное еловое масло представляло собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом, плотностью 0,859–0,864. Мажорный букет елового масла более свежий, яркий, древесно-хвойный, травяная нота айра. Выход эфирного масла и его состав существенно зависят от места произрастания деревьев, т. е. от степени техногенного воздействия на них. Как видно из табл. 4.5, содержание эфирного масла в образцах хвои с высоким содержанием токсичных элементов (5, 6) практически в два раза ниже, чем в образцах, отобранных с экологически чистых территорий (1, 2).

Компонентный состав эфирного масла ели канадской приведен в табл. 4.5. В составе эфирного масла методом хроматографии было идентифицировано 38 соединений, что в количественном выражении составило более 90% от общего числа компонентов масла. Кроме представленных соединений, были идентифицированы следовые количества таких компонентов, как β -селинен, фенхол, β -терпинеол, α -туйен, α -фенхен, *транс*-оцимен, сабинен, метилтимол, γ -терпинеол. Типовая хроматограмма эфирного масла ели канадской приведена в прил. 4.

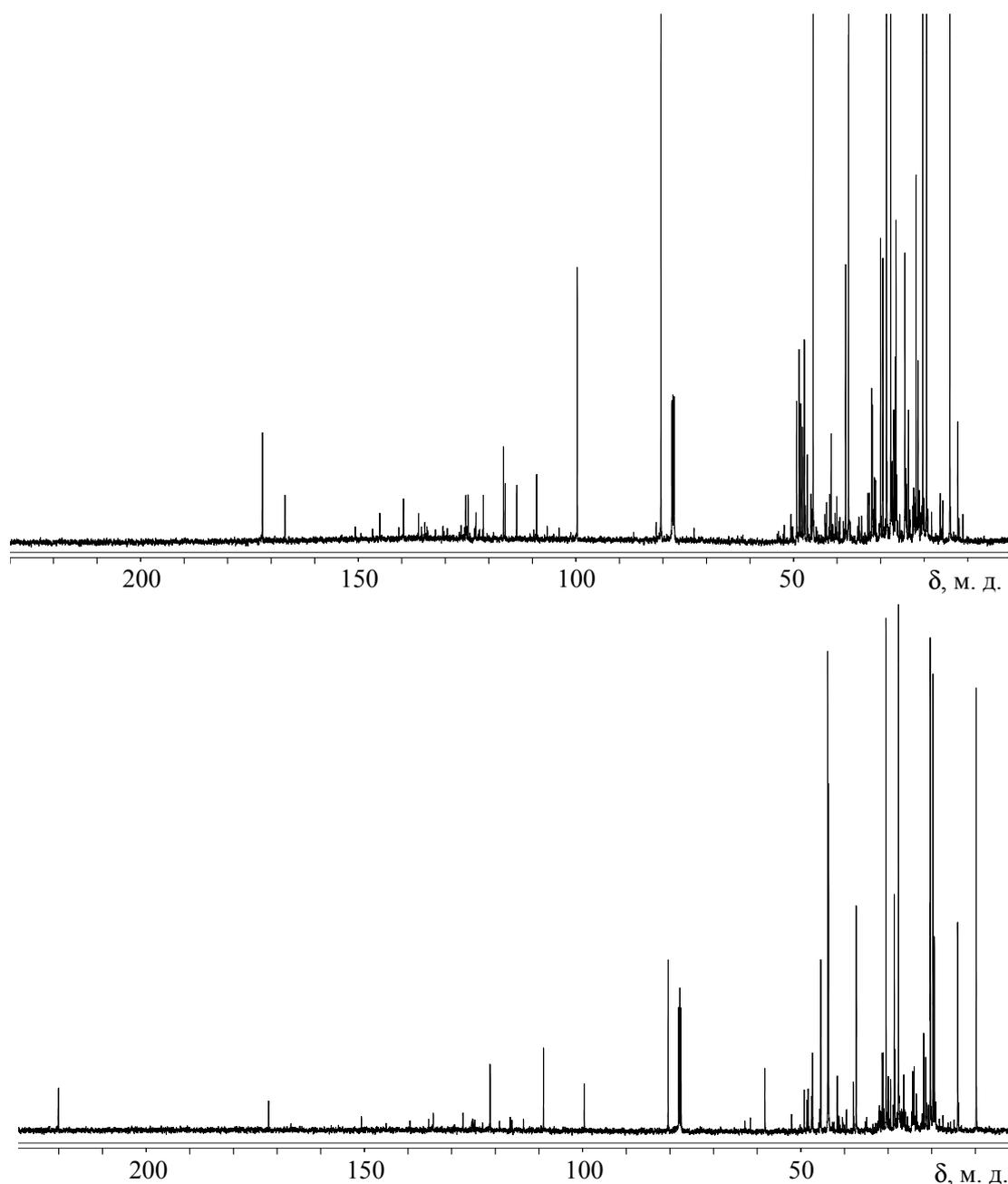


Рис. 4.4. Спектр ЯМР ^{13}C эфирного масла ели канадской, полученного из древесной зелени, отобранной в дендрарии УО «Белорусский государственный технологический университет»: пос. Негорелое, Дзержинский район (верхний); пл. Казинца, г. Минск (нижний)

Как видно, основными компонентами являются α -пинен, камфен, камфора и борнилацетат. Анализ фракционного состава показывает, что во всех образцах терпеноидная фракция главная. Причем с увеличением загрязнения хвои ее вклад еще больше возрастает и доходит до 62%. Содержание сесквитерпеновой фракции практически

не изменяется, что свидетельствует о возрастании доли окислительных процессов в эфирном масле под действием токсичных элементов. Качественно состав эфирного масла подобен приведенным данным в литературе, незначительные различия наблюдаются только в содержании отдельных компонентов [347].

Таблица 4.5

Состав эфирного масла хвои в зависимости от района произрастания

Соединение	1	2	3	4	5	6
	Содержание эфирного масла, % а. с. м.					
	2,4	2,3	1,6	1,8	1,2	1,1
Содержание основных компонентов, мас. %						
Сантен	5,1	4,2	3,3	2,9	0,2	0,1
Трициклен	2,0	2,0	1,1	0,9	0,2	0,3
α -Пинен	9,0	9,2	7,7	7,9	2,4	2,3
Камфен	20,8	21,8	15,8	14,8	6,6	5,8
β -Пинен	1,1	1,3	1,1	1,1	0,7	0,8
Мирцен	3,0	2,9	3,0	2,7	1,1	2,0
α -Фелландрен	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
3-Карен	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
α -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
1,8-Цинеол	0,9	1,1	1,5	1,4	1,6	1,8
Лимонен	4,3	4,1	6,1	5,9	8,3	6,6
γ -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Терпинолен	0,6	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7
Линалоол	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6
Камфора	9,0	12,0	16,0	19,0	33,7	32,5
Борнеол	1,1	1,2	1,6	1,6	2,4	3,5
Терпинен-4-ол	0,2	0,8	0,9	0,9	1,1	1,3
α -Терпинеол	0,3	0,4	0,3	0,3	1,1	2,5
Борнилацетат	30,9	29,9	30,9	29,1	29,4	33,5
α -Терпинеолацетат	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1
α -Кубебен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α -Иланген	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
β -Кариофиллен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1
α -Гумулен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1
γ -Муролен	1,1	1,1	1,1	1,1	0,2	0,1
α -Селинен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
α -Муролен	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2
γ -Кадинен	0,8	0,8	0,8	0,8	0,2	0,3
δ -Кадинен	2,7	2,1	1,9	2,0	0,9	1,2
Монотерпены	45,6	46,4	41,2	39,1	36,7	36,5
Терпеноиды	53,0	51,6	57,1	59,3	61,5	62,0
Сесквитерпены	1,4	2,0	1,7	1,6	1,7	1,4
Всего	95,3	97,5	95,9	95,3	92,1	97,5

Содержание отдельных компонентов эфирного масла также весьма чувствительно к увеличению содержания токсичных элементов в хвое. Как видно, в загрязненных образцах возрастает содержание камфоры, 1,8-цинеола, лимонена. Следует отметить снижение содержания в эфирном масле таких соединений, как трициклен, α -пинен, камфен и борнилацетат, что дает возможность вынести предположение о неспецифичном влиянии тяжелых металлов на составы эфирных масел различных видов елей. Также нужно сказать, что в условиях загрязнения хвои тяжелыми металлами эфирное масло ели канадской богаче камфорой и 1,8-цинеолом (содержание достигает 24 и 2%). Это имеет несомненное практическое значение в первую очередь в качестве альтернативного источника натуральной камфоры. Содержание борнилацетата напротив выше в хвое чистых образцов, однако оно остается достаточно высоким для фракционирования и последующего химического синтеза.

Кислородсодержащая фракция практически представлена двумя соединениями: камфорой и борнилацетатом, что обуславливает возможность получения данных соединений для дальнейших превращений в достаточном количестве.

Поскольку установлено, что процесс образования монотерпеноидов имеет определенную очередность и тормозится в зависимости от рода семейства *Pinaceae*: для сосны после α -пинена, а у пихты после борнилацетата [123] логично предположить, что для ели канадской основным соединением, через которое проходит биосинтез монотерпеноидов, является лимонен, как и для ели европейской.

Перераспределение основных соединений в эфирных маслах, полученных из сырья с различным содержанием токсичных элементов, свидетельствует о влиянии этих элементов на процессы биосинтеза терпенов, в первую очередь на образование лимонена, камфена и пиненов.

Увеличение содержания в загрязненных образцах камфоры и терпеновых спиртов хорошо согласуется с предположением об увеличении доли окислительных процессов в данных образцах и наблюдаемым снижением содержания соответствующих им предшественных терпенов.

4.1.2. Сезонная динамика содержания основных компонентов эфирного масла ели канадской. Физико-химические характеристики эфирного масла существенно изменяются

в течение календарного года. В связи с этим ежемесячно отбирались образцы хвои, из которой выделялось эфирное масло. Образцы древесной зелени отбирались с деревьев 40-летнего возраста, произрастающих на ул. Кальварийской (ст. метро Молодежная), в дендрарии УП «Бровки», Минскзеленстрой.

При оценке перспективности сырья древесной зелени для промышленного использования, получения биологически активных веществ необходимо было оценить выход эфирного масла. Содержание эфирного масла в течение года составляло 1,2–1,6 и 2,1–2,4% в расчете на а. с. м. для образцов, отбираемых в экологически неблагоприятном районе (ул. Кальварийская, ст. метро Молодежная) и в экологически чистой зоне (дендрарий УП «Бровки», Минскзеленстрой) соответственно. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [348]. Следует отметить, что наблюдаются два максимума содержания масла в апреле – мае и ноябре – декабре. Максимальное содержание масла в мае объясняется тем, что в данный период процессы биосинтеза протекают с максимальной скоростью. При этом в последующие месяцы количество эфирного масла уменьшается в первую очередь за счет интенсивного выделения основных компонентов в атмосферу. В связи с этим в июне – июле содержание эфирного масла минимально. В осенние и зимние месяцы процессы биосинтеза заторможены, а низкие температуры затрудняют испарение эфирных масел, что способствует их сохранению в хвое и тем самым увеличению содержания терпеноидов.

Величина показателя преломления эфирного масла изменялась в течение года от 1,4730 до 1,4735; она является интегральной характеристикой и незначительно зависит от времени отбора образцов. Незначительные изменения показателя наиболее вероятно связаны с колебаниями количества основных компонентов эфирного масла в течение года.

На рис. 4.5 представлен фрагмент спектра ЯМР ^{13}C эфирного масла ели канадской, отобранный в декабре на территории с высоким содержанием токсичных элементов. Поскольку детальный анализ спектров ЯМР эфирного масла ели канадской с отнесением сигналов отдельных компонентов проводился ранее, на фрагментах показаны наиболее характеристичные сигналы атомов углерода веществ с высоким содержанием ^{13}C (δ , м. д.): камфора – 220,2; камфен – 99,8, 106,5 и 166,9; лимонен – 109,1, 121,3, 134,3 и 150,8; борнилацетат – 80,4 и 171,9; α -пинен – 11,7 и 145,2.

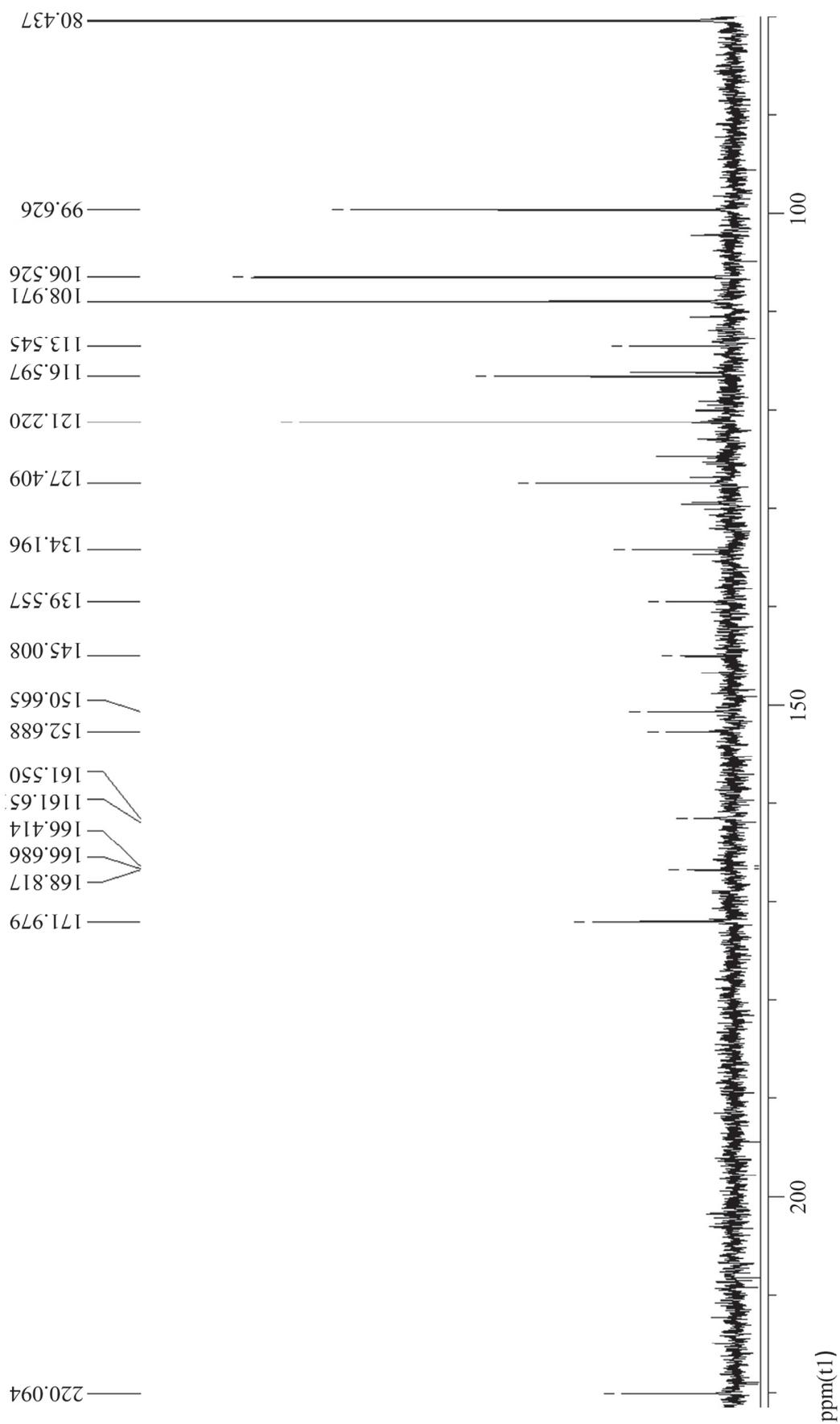


Рис. 4.5. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C эфирного масла ели канадской *Picea glauca*, отогнанного в декабре (наиболее характеристичные сигналы)

В табл. 4.6 представлены данные по изменению содержания основных компонентов и фракций в эфирном масле ели канадской на протяжении года. Как видно, содержание отдельных компонентов существенно изменяется. Так, в летний период значительно возрастает общее содержание кислородсодержащих соединений и снижается количество монотерпенов. Интенсивные процессы биосинтеза в сочетании с высокими среднесуточными температурами способствуют ускорению образования в первую очередь кислородсодержащих соединений. Подтверждение этому является увеличение количества 1,8-цинеола, камфоры, борнеола в составе эфирного масла в летние месяцы. Напротив, количество α -пинена, камфена, лимонена в летние месяцы снижается.

Таблица 4.6

Изменение содержания основных компонентов эфирного масла ели канадской (*Picea glauca*) в течение года

Номер места отбора пробы	Соединение	Содержание основных компонентов, %											
		январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
5	α -Пинен	3,1	2,9	3,8	3,9	3,5	5,1	5,8	3,1	2,2	3,2	3,4	2,4
1		9,3	8,9	9,6	9,6	10,1	12,7	12,5	13,0	11,7	10,4	9,2	9,0
5	Камфен	6,0	6,7	5,3	5,2	4,9	4,4	4,2	4,7	5,3	5,3	5,9	6,6
1		20,2	21,3	18,3	16,5	17,1	16,4	16,8	17,0	19,2	20,7	21,1	20,8
5	Лимонен	6,2	5,2	4,5	3,2	2,2	1,3	1,7	4,1	4,9	5,4	6,1	6,3
1		4,1	4,2	4,0	3,1	2,8	2,1	2,0	2,6	2,9	3,3	3,7	4,3
5	1,8-Цинеол	2,1	2,6	3,2	4,8	9,4	8,8	6,2	3,4	2,8	2,9	2,3	2,3
1		0,8	0,7	1,2	2,6	3,7	4,0	3,9	4,2	3,9	2,1	1,4	0,9
5	Камфора	20,9	21,3	24,5	23,1	27,5	28,0	27,0	27,9	21,0	21,8	20,8	20,2
1		8,6	8,1	8,9	11,6	15,1	15,6	15,8	14,9	14,9	12,1	11,0	9,0
5	Борнеол	2,5	2,6	2,4	3,1	4,8	4,1	3,9	3,7	2,4	2,5	2,8	2,2
1		1,0	0,9	1,3	1,5	1,6	1,8	1,8	1,7	1,9	1,2	1,3	1,1
5	Борнил-ацетат	24,3	23,4	23,6	25,9	29,1	30,7	29,7	31,3	30,1	25,6	24,5	25,1
1		28,7	28,9	32,8	36,1	38,7	38,1	38,4	36,6	36,1	35,9	36,2	30,9
5	Монотерпеноиды	35,1	36,5	36,4	37,9	32,0	24,9	25,4	22,1	23,0	28,1	32,8	33,1
1		46,2	46,7	44,3	42,8	43,0	42,9	41,8	41,9	43,1	42,9	44,7	45,6
5	Кислородсодержащие терпены	54,9	54,2	53,1	54,1	56,4	66,1	65,9	68,0	67,4	60,1	57,2	58,1
1		52,8	52,0	54,3	55,7	55,4	55,5	56,7	56,7	55,5	55,6	53,9	53,0
5	Сескви-терпеноиды	3,1	3,2	3,4	3,3	3,6	4,1	4,6	4,3	3,9	3,2	3,3	3,2
1		1,4	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4

В целом наблюдаемая картина характерна для годовой динамики изменения составов эфирных масел хвойных растений.

4.2. Вариабельность состава эфирного масла ели колючей (*Picea pungens*)

В целом хвойные породы растений сильнее подвержены техногенному влиянию, чем лиственные. Но среди некоторых их видов выделены отдельные устойчивые особи, слабо реагирующие на техногенное загрязнение. Одним из наиболее распространенных видов елей, применяемых в садовой культуре и ландшафтном дизайне, прежде всего за красивую форму кроны и окрас хвои является ель колючая (*Picea pungens*). Также одним из преимуществ использования данного вида в озеленении жилого ландшафта в условиях города выступает способность неплохо переносить неблагоприятные городские условия (дым, газ, пыль), возможно, в связи с наличием воскового налета на молодой хвое. Однако несмотря на широкое распространение данного вида, подробный анализ эфирного масла на территории Республики Беларусь не проводился.

Образцы для исследования были отобраны, как на чистых территориях: 1 – дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет»; 2 – Глубокское ГПЛХО; 3 – УП «Бровки», Минскзеленстрой; 4 – ОАО «Нафтан»; 5 – г. Молодечно, а также часть образцов хвои для выделения эфирного масла была взята в условиях г. Минска: 6 – ЦБС НАН Беларуси; 7 – ул. Калиновского; 8 – пл. Казинца; 9 – г. Полоцк; 10 – ул. Кижеватова; 11 – ул. Одоевского.

Содержание токсичных элементов в хвое несколько ниже, чем в образцах ели европейской, отобранных в аналогичных условиях (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Содержание серы и свинца в хвое ели колючей

Содержание элементов в хвое ели, мг/100 г а. с. м.	Место отбора										
	Дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет»	Дендрарий ГПЛХО Глубокое	УП «Бровки», Минскзеленстрой	ОАО «Нафтан»	г. Молодечно	ЦБС НАН Беларуси	ул. Калиновского	пл. Казинца	г. Полоцк	ул. Кижеватова	ул. Одоевского
Pb	0,01	0,01	0,02	0,03	0,15	0,07	0,20	0,50	0,35	0,40	0,41
S	65,1	68,2	79,6	98,0	98,3	92,6	98,3	100,0	101,2	98,5	105,1

Измеренный радиоактивный фон в образцах хвои не превышал естественного значения.

В табл. 4.8 представлено содержание основных компонентов и фракций терпеновых углеводородов, находящихся в эфирном масле ели колючей. Как видно, основными соединениями для ели колючей являются α -пинен, камфен, мирцен, лимонен, 1,8-цинеол, камфора и борнилацетат. Также следует отметить: исследование фракционного состава выявило тот факт, что сесквитерпеновая фракция для ели колючей незначительна и составляет не более 1%. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными источника [347].

Таблица 4.8

Содержание основных компонентов для ели колючей

Соединение	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Трициклен	1,6	2,2	1,5	2,1	2,1	1,3	0,9	1,3	1,6	1,2	1,8
α -Пинен	10,6	11,4	9,9	10,3	10,8	6,9	5,2	7,4	8,9	7,5	9,3
Камфен	19,4	19,0	14,8	20,6	18,2	15,1	11,3	12,5	17,6	15,1	17,9
Мирцен	3,9	9,7	8,2	3,0	12,7	6,0	8,3	8,2	6,0	3,0	9,0
Лимонен	12,1	11,8	15,9	11,3	8,5	10,2	7,8	12,3	8,0	9,9	7,9
1,8-Цинеол	9,7	10,3	12,1	12,9	13,1	12,1	20,7	22,3	19,2	18,8	21,1
Терпинолен	0,9	0,6	0,6	0,8	1,0	0,9	0,4	0,3	1,5	0,5	0,3
Камфора	4,5	5,0	4,1	4,8	5,3	6,0	6,9	8,7	7,0	6,7	7,5
Борнеол	0,7	1,3	1,2	1,7	1,2	2,4	1,9	0,7	2,4	5,1	1,3
Терпинен-4-ол	0,3	0,5	0,5	0,3	1,1	0,6	0,3	0,4	1,4	0,3	0,4
α -Терпинеол	0,7	1,2	1,7	1,3	1,2	2,0	1,4	1,9	1,4	1,0	1,5
Борнилацетат	19,7	17,3	15,2	16,2	15,9	21,3	16,2	14,8	12,8	17,8	11,2
Монотерпены	75,7	74,7	72,7	70,7	69,7	70,1	66,7	58,7	59,7	60,7	61,7
Кислородсодержащие	21,5	20,5	22,8	23,6	25,7	26,1	29,0	38,1	38,8	36,0	35,2
Сесквитерпены	1,8	1,8	1,6	1,7	1,8	1,9	1,3	1,2	0,3	1,3	1,1
Всего	99,0	97,0	97,1	96,0	97,2	98,1	97,0	98,0	98,8	98,0	98,0

Как видно, содержание α -пинена, лимонена и камфена снижается с увеличением уровня загрязнения, в то время как содержание 1,8-цинеола возрастает до значений, сопоставимых с концентрацией данного компонента для эфирного масла чайного дерева, бактерицидные свойства которого широко известны [349].

Содержание α -пинена для эфирного масла, полученного из хвои городских насаждений, составляет менее 10%, а содержание камфена

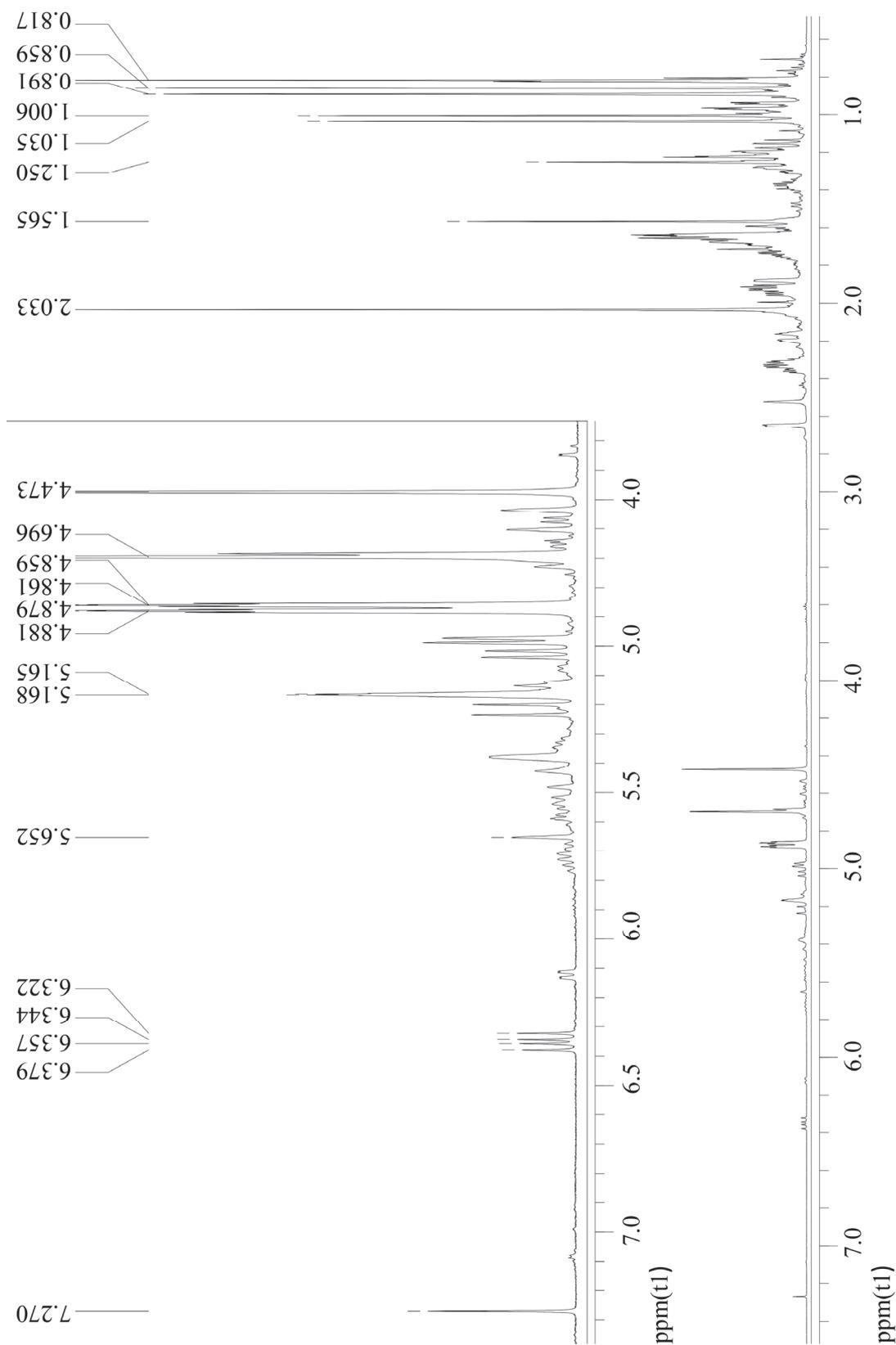
колеблется в пределах 15%. Авторы работы [347] оценивают содержание основных компонентов: α -пинен – 13,10%, камфен – 13,80%, лимонен – 24,80% и борнилацетат – 17,10%. Однако полученные экспериментальные данные несколько отличаются от литературных и в первую очередь наличием такого основного соединения, как 1,8-цинеол, а также содержание борнилацетата для ели колючей не превышает 16% для елей, произрастающих в чистых регионах, и 11% – для городских насаждений.

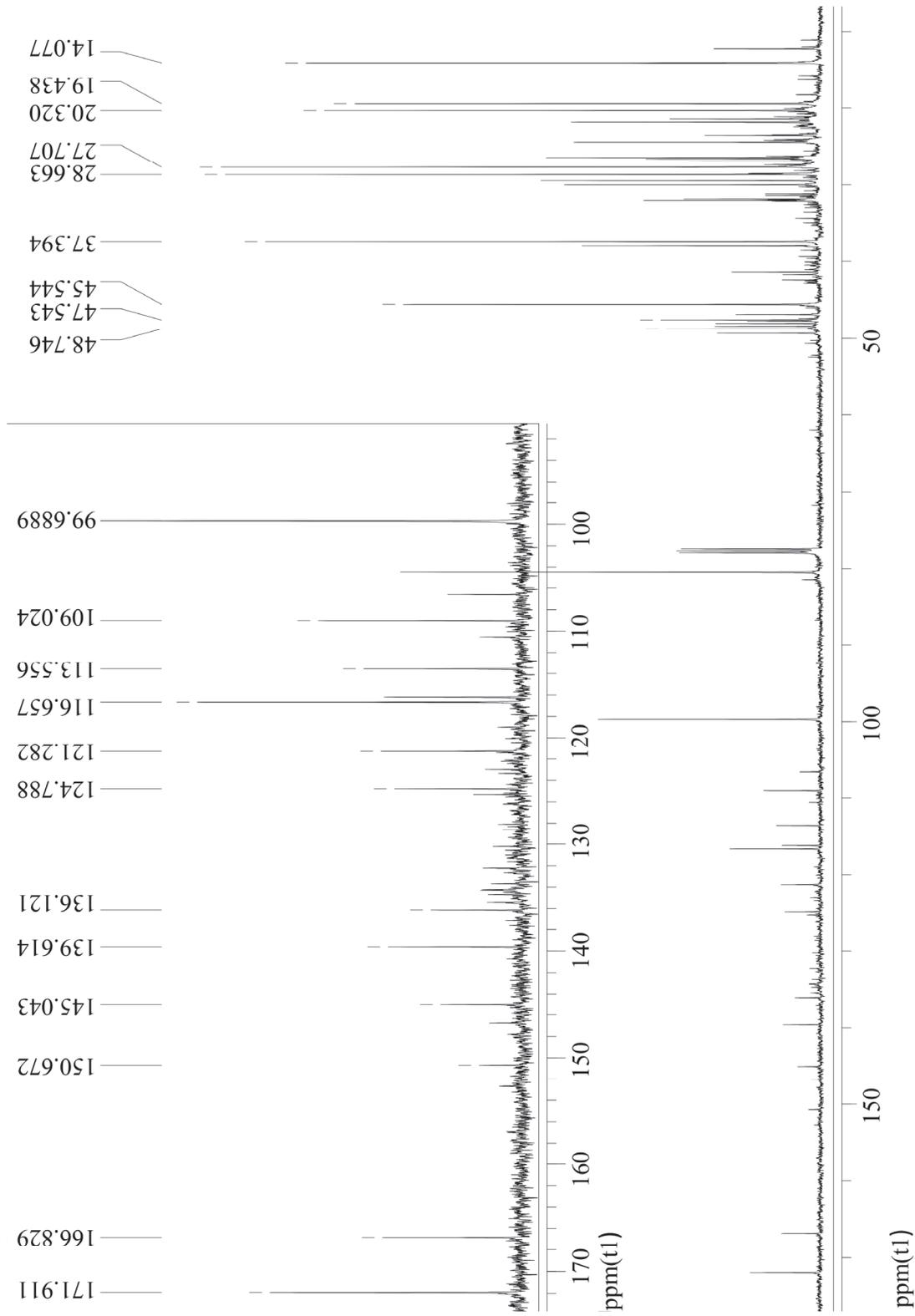
4.3. Компонентный состав эфирных масел ряда интродуцированных елей, представленных в дендрариях Республики Беларусь

Для изучения качественных и количественных характеристик эфирных масел ряда интродуцируемых на территории Республики Беларусь елей были отобраны образцы древесной зелени деревьев, произрастающих на территории Ботанического сада НАН Беларуси, дендрария УО «Белорусский государственный технологический университет» (пос. Негорелое, Дзержинский р-н), дендрария Глубокского лесхоза и дендропарка УП «Бровки», Минскзеленстрой (Минский р-н). Возраст растений находился в пределах 30–50 лет.

На рис. 4.6 и 4.7 в качестве примера представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирного масла ели черной. Как видно, качественно спектр подобен спектру эфирного масла ели европейской, рассмотренному ранее. Отличия наблюдаются исключительно в интенсивности линий, принадлежащих отдельным компонентам. В составе масла легко идентифицируются сигналы борнилацетата, камфена, лимонена и 1,8-цинеола. В спектре ЯМР C^{13} можно идентифицировать наличие β -пинена (152 и 106 м. д.). Однако анализ интенсивностей пиков позволяет утверждать, что содержание этого компонента не превышает 5%, что существенно отличается от результатов авторов работы [348], в которой данный компонент доминирует (около 40%).

В целом содержание отдельных фракций в эфирном масле ели корейской, черной, аянской, шероховатой, красной восточной, Шренка, Глена и змеевидной представлено на рис. 4.8.

Рис. 4.6. Спектр ^1H эфирного масла ели черной (*Picea mariana*, *Picea nigra*)

Рис. 4.7. Спектр ^{13}C эфирного масла ели черной (*Picea mariana*, *Picea nigra*)

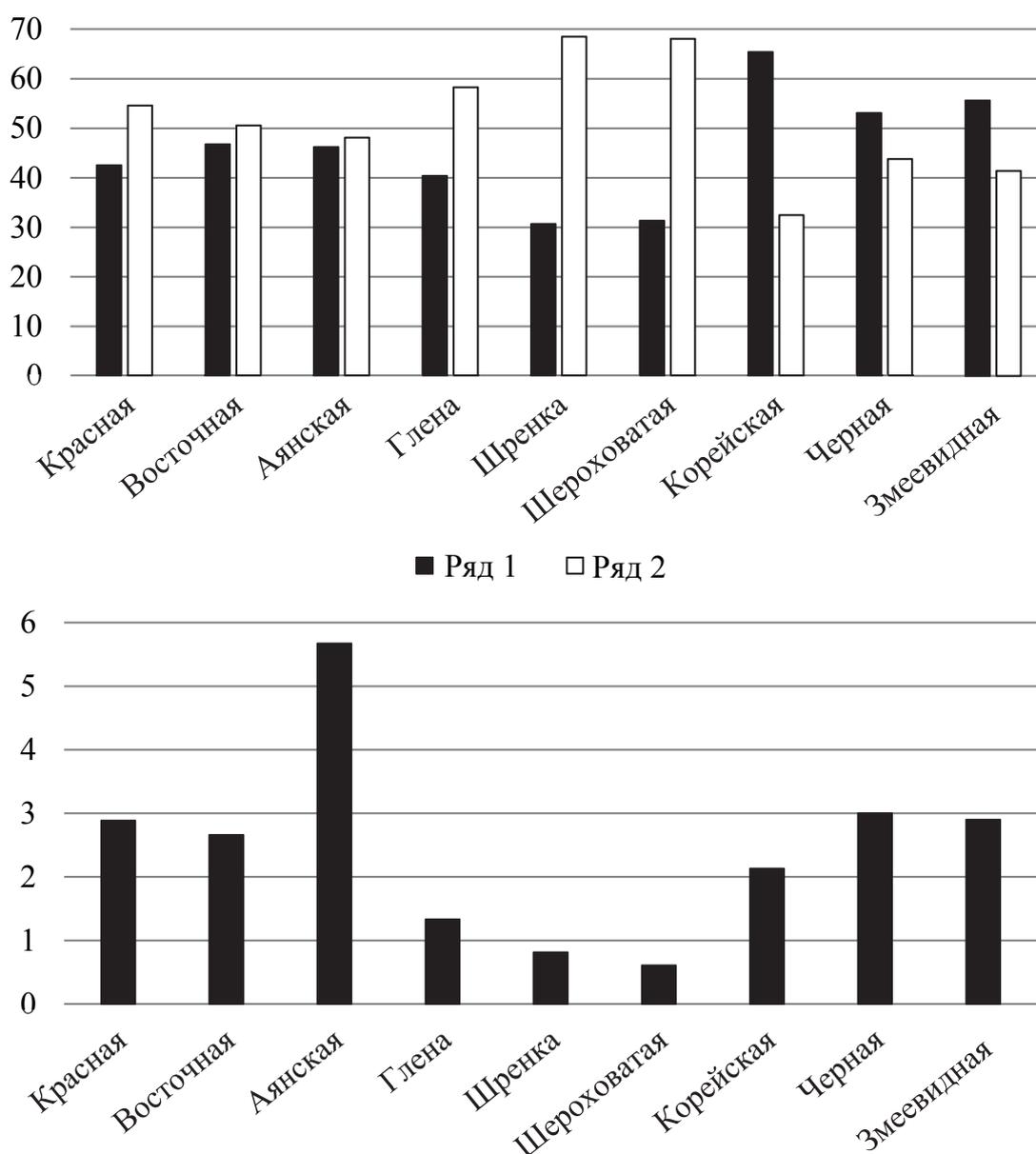


Рис. 4.8. Содержание отдельных фракций в эфирном масле ели корейской, черной, аянской, шероховатой, красной восточной, Шренка, Глена и змеевидной. Верхняя диаграмма – монотерпены (ряд 1); кислородсодержащие терпены (ряд 2). Нижняя диаграмма – сесквитерпеновые углеводороды

Как видно, монотерпеновая часть доминирует в эфирном масле ели корейской, черной и змеевидной. Для всех других елей в эфирном масле преобладает фракция кислородсодержащих соединений, что способствует улучшению их потребительских свойств как отдушек парфюмерно-косметических препаратов. Следует отметить, что для всех растений минимально содержание в эфирном масле сесквитерпеновых углеводородов (исключение – ель аянская ~ 6%).

Содержание основных компонентов в эфирном масле ели корейской, черной, аянской, шероховатой, красной восточной, Шренка, Глена и змеевидной представлено на рис. 4.9.

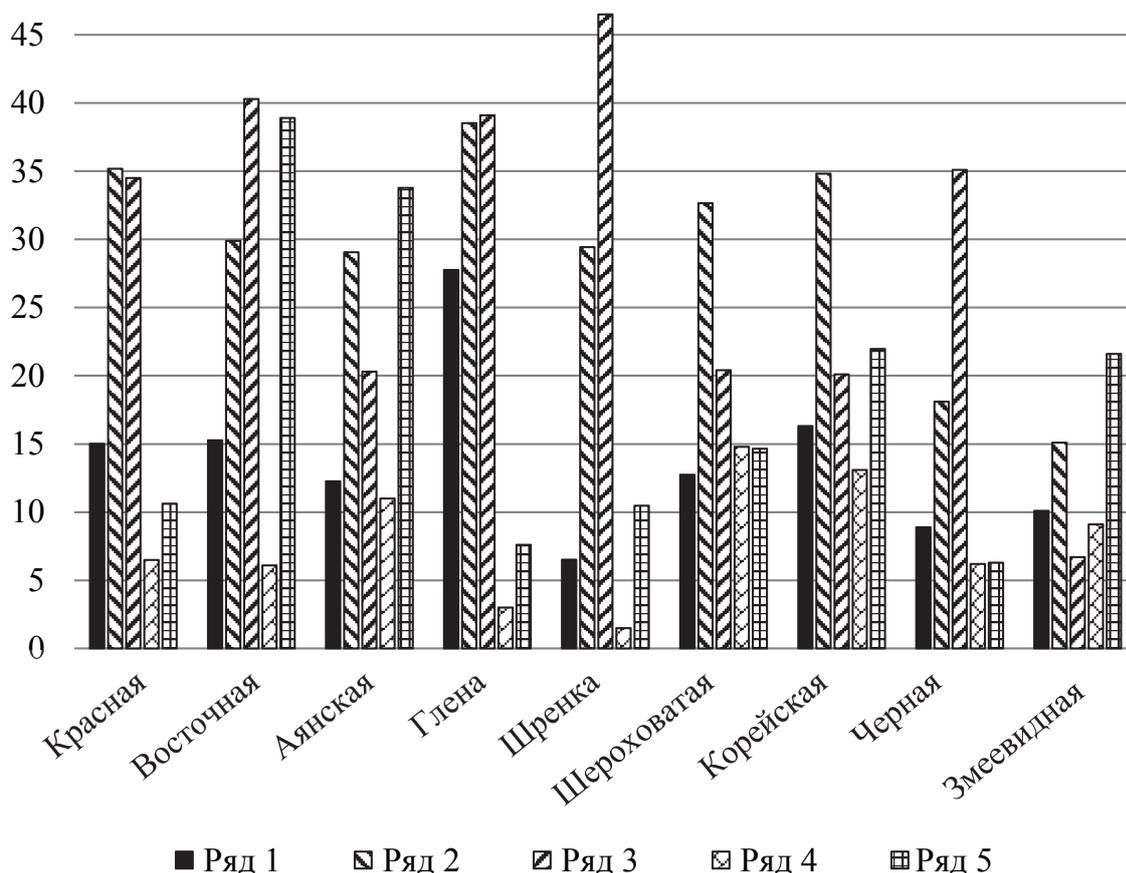


Рис. 4.9. Содержание основных компонентов в эфирном масле ели корейской, черной, аянской, шероховатой, красной восточной, Шренка, Глена и змеевидной: α -пинен (ряд 1); камфен (ряд 2); борнилацетат (ряд 3); 1,8-цинеол (ряд 4); лимонен (ряд 5)

Ель восточная и Шренка богаты борнилацетатом (свыше 40%). Это может быть использовано в производстве синтетической камфоры. Практически во всех маслах следует отметить высокое содержание камфена.

Кроме отмеченных на рисунке, в составе эфирных масел была идентифицирована камфора. Ее содержание значительно только для эфирного масла, выделенного из ели Глена (11,35%). Среди кислородсодержащих соединений идентифицированы борнеол и терпинеолы. Интересно отметить высокое содержание монотерпенов в эфирном масле ели корейской, что хорошо согласуется с данными работы [350].

В связи со значительным количеством ели сибирской в Российской Федерации наиболее полно данная порода изучается российскими учеными [118]. Был проведен сравнительный анализ содержания основных компонентов ели сибирской, произрастающей в условиях Беларуси, и в естественных условиях. Данные представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Основные компоненты эфирного масла ели сибирской

Соединение	Содержание основных компонентов, мас. %		
	Ботанический сад НАН Беларуси	Дендрарий УО «Белорусский государственный технологический университет»	[82]
Трициклен	2,42	1,24	1,4
α -Пинен	14,16	7,53	13,4
Камфен	26,12	15,18	16,4
β -Пинен	0,44	0,63	6,2
Мирцен	0,26	2,97	–
3-Карен	2,22	0,17	9,8
Лимонен	0,77	11,81	13,3
1,8-Цинеол	2,48	14,64	–
Камфора	0,10	5,62	3,1
Борнеол	5,24	4,96	2,7
Борнилацетат	32,86	16,78	25,8
β -Кариофиллен	3,85	0,03	1,6
Монотерпены	51,87	59,25	62,1
Терпеноиды	39,43	38,42	37,7

Было отмечено существенное отличие в содержании 3-карена и β -пинена, что скорее всего обусловлено разными почвенно-климатическими условиями региона произрастания. Однако полученные результаты по общему содержанию монотерпеновой и терпеноидной фракций хорошо коррелируют с данными российских ученых.

Авторами работы [136] детально исследовался состав ели сербской в разных регионах произрастания на территории Сербии, Боснии и Герцеговины. В табл. 4.10 представлены результаты по содержанию основных компонентов в эфирном масле ели сербской, выделенном из растений, произрастающих в различных дендрариях.

Как видно из представленных результатов, в эфирном масле ели сербской, произрастающей в условиях Беларуси, также ведущими

компонентами являются камфен (~20%) и борнилацетат (~30%), что составляет половину от общего объема эфирного масла. Следует отметить, что для данного вида содержание лимонена в эфирном масле незначительно и составляет всего 6%. Это существенно ниже такого показателя для эфирного масла ели европейской.

Таблица 4.10

Сравнительный анализ эфирного масла ели сербской

Соединение	Место отбора		
	Содержание основных компонентов, мас. %		
	<i>P. omorika</i> , ЦБС НАН Беларуси	<i>P. omorika</i> , УО «Белорусский государственный технологический университет»	Литература
Сантен	4,94	1,16	2,99–4,07
Трициклен	2,37	2,02	1,48–2,89
α -Пинен	15,22	10,40	10,04–16,25
Камфен	20,85	20,68	11,92–23,13
β -Пинен	1,19	1,22	0,86–1,66
Мирцен	2,90	1,02	0,73–2,32
Лимонен	5,70	6,09	3,73–8,04
Борнеол	3,79	1,82	0,69–2,38
Борнилацетат	27,25	38,18	20,68–42,89
γ -Кадинен	0,24	0,27	0,01–0,88
δ -Кадинен	0,96	0,02	0,46–2,88

Таким образом, анализ эфирных масел, выделенных из интродуцированных на территории Республики Беларусь растений, показал весьма перспективные источники сырья для переработки масел, а также получения чистых веществ.

Выводы по главе 4

1. Выполнена оценка перспективности различных видов елей по содержанию эфирного масла в еловой хвое в качестве альтернативного сырьевого источника для предприятий Республики Беларусь. Установлено, что максимальное содержание эфирного масла достигается гидродистилляцией хвои ели канадской, черной, колючей и Глена – более 1% [33-А, 48-А, 49-А].

2. Изучены компонентные составы всех видов елей, произрастающих в почвенно-климатических условиях республики, с целью получения достоверных сведений о возможных областях применения данных источников биологически активных веществ. Установлено, что ель восточная и Шренка могут служить источником борнилацетата (~ 40%). Это вполне составляет конкуренцию пихтовому эфирному маслу высшего сорта по данному компоненту. Также следует отдельно отметить высокое содержание камфоры для ели Глена (11,35% мас.), гераниола и геранилацетата для ели Шренка (0,51 и 3,50% мас. соответственно), которые широко используются в качестве отдушек при создании парфюмерных композиций [26-А, 33-А, 48-А, 49-А].

3. Исследования состава эфирного масла ели канадской показали, что оно богато по содержанию камфоры (до 24%) и борнилацетата (до 28%). Детально изучены изменения на протяжении года в составе эфирного масла ели канадской, выделяемого из растений, произрастающих на территориях с различным уровнем техногенного воздействия [44-А, 47-А, 50-А–52-А].

4. Изучен состав эфирного масла ели колючей, установлено содержание такого компонента, как 1,8-цинеол. Выполнен анализ изменчивости состава под действием техногенного загрязнения. Выявлено, что увеличение загрязнения приводит к снижению содержания таких компонентов, как α -пинен и лимонен (не более 10%), камфен (до 15%) [48-А].

Глава 5

ВАРИАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ ПИХТЫ

Пихта – ценная интродуцированная порода как по продуктивности, так и по декоративности [351]. Дерево с узкоконусовидной кроной, начинающейся от самой земли. Теневыносливая, требовательная к составу и влажности почвы. Растет медленно. Древесина используется как строевой и поделочный материал. Из коры, хвои и побегов получают скипидар. Пригодна для образования зеленых массивов, а также в групповых и одиночных посадках [352]. Как отмечалось ранее, для повышения продуктивности лесов и оптимизации окружающей среды средствами озеленения важное значение имеет интродукция древесных растений, позволяющая привлечь новые растения с лучшими биологическими и хозяйственными свойствами. Наиболее ценным видом хвойных деревьев, интродуцированных в Республике Беларусь, являются различные виды пихты.

Пихта (лат. *Abies*) – род голосеменных растений семейства сосновых (*Pinaceae*), которые в высоту могут достигать до 70 м. Род насчитывает более 50 видов однодомных деревьев [353]. Распространена пихта в умеренных областях Северного полушария.

В Республике Беларусь в дендрариях, а также с целью озеленения в парках произрастают следующие виды пихты:

– пихта сибирская (*Abies sibirica* Ledeb.) представляет собой вечнозеленое дерево до 30 м высотой с глубоко идущей стержневой корневой системой. Крона узкопирамидальная, низкоопущенная. Кора темно-серая, гладкая, местами с поперечными морщинами и смоляными вздутиями. Побеги желтовато-серые, редко-волосистые. Хвоя душистая, неколючая, мягкая, на вершине тупая, с неглубокой выемкой, плоская, с нижней стороны с двумя светлыми полосками, часто двурядная [354];

– пихта белая (европейская) (*Abies alba*) представляет собой дерево высотой 30–60 м и диаметром до 2 м, крона конусовидная. Хвоя плоская, тупая, сверху темно-зеленая, блестящая, снизу с хорошо заметными двумя белыми полосками. Зрелые шишки

овально-цилиндрические, смолистые, темно-коричневые и с отогнутыми назад длинными острыми окончаниями. Шишки длиной 10–16 см, толщиной 3–4 см. Семена созревают осенью первого года и рассыпаются вместе с чешуями шишек, оставляя на побегах стержни, которые долго торчат на ветвях [355];

– пихта кавказская (Нордманна) (*Abies nordmanniana*) представляет собой дерево высотой до 50–70 м и диаметром ствола до 2 м, крона густая, узкопирамидальная. Хвоя плоская, крупная, длиной 1,5–4,0 см, тупая, снизу с двумя ярко-белыми полосками. Шишки длиной 12–20 см, диаметром 4–5 см, овально-цилиндрические, смолистые, темно-коричневые, с отогнутыми назад длинными острыми окончаниями [355];

– пихта одноцветная (серебристая) (*Abies concolor*) представляет собой дерево высотой 40–50 м и диаметром ствола 1,0–1,5 м. Крона густая, конусовидная, низкоопущенная. Кора пепельно-серая, глубокопродольно-трещиноватая, толстая. Хвоя узкая, длиной 5–8 мм, с двух сторон зеленовато-серая, матовая, мягкая. Шишки овально-цилиндрические, длиной 8–15 см. Декоративный вид, имеются формы с голубоватой и серебристой хвоей [355];

– пихта корейская (*Abies koreana*) представляет собой дерево высотой до 10–15 м. Диаметр кроны до 4 м. Кора серая, позднее коричневая, грубая. Хвоя игольчатая, густосидящая, мягкая, длиной 8–20 мм, блестящая, темно-зеленая, снизу белая. Шишки в процессе созревания фиолетовые, длиной 5–7 см. Основное декоративное достоинство вида – появление шишек на молодых 7–8-летних экземплярах [355];

– пихта бальзамическая (*Abies balsamea*) – это дерево, достигающее в высоту от 20 до 25 м. Крона низкоопущенная, редкая, ветви тонкие, в нижней части кроны горизонтальные, в верхней – слегка приподнятые. Кора темно-серого цвета, гладкая. Длина ее пурпурных шишек 5–10 см [355];

– пихта белокорая, или почкочешуйная (*Abies nephrolepis*), представляет собой дерево до 20 (реже 30) м высотой с густой конусовидной кроной. Кора молодых деревьев очень светлая, почти белая, позже темнеет. Молодые побеги желтоватые. Пихту белокорую отличает контраст темной кроны и светлой коры, поникающие ветви и декоративные шишки [355];

– пихта субальпийская (*Abies lasiocarpa*) – дерево от 15 до 40 м высотой с густой конусовидной кроной. Кора пихты субальпийской серебристо-серая (у старых растений – пепельно-серая или коричневая). Хвоя сверху матовая, синевато-зеленая, снизу блестящая;

держится до 9 лет. Корневая система пихты субальпийской поверхностная, растение может пострадать от сильных ветров [355];

– пихта Вича (*Abies veitchii*) представляет собой стройное высокое дерево (около 25 м, максимально – до 35 м) с конической кроной, часто ветвящейся к основанию. Диаметр ствола составляет 30–50 см. Кора – серая, гладкая; на молодых побегах – серая или зеленоватая, короткоопушенная. Ветви – короткие, горизонтальные, с кольцевидными сгибами у основания и красновато-коричневыми кончиками. Почки светло-коричневые, маленькие, овальные, очень смолистые. Иглы плотные, частично гребенчатые, направленные вперед и частично вверх; 1,0–2,5 см длиной. Концы игл усеченные и расщепленные; сверху темно-зеленые, глянцевые и бороздчатые, с двумя белыми устьицами; смоляные ходы располагаются ближе к центру, изредка к краю. Шишки очень плотные, тяжелые; цилиндрические, 4,5–6,5 см длиной и 3 см шириной, синевато-фиолетовые в молодом возрасте, позднее – коричневые [355];

– пихта Фразера (*Abies fraseri*) – дерево от 12 до 25 м высотой с конической или колонновидной кроной. Кора пихты Фразера сероватая, у старых деревьев красноватая; побеги желтовато-серые. Хвоя короткая, темно-зеленая, блестящая. Зрелые шишки пихты Фразера пурпурно-коричневые [355];

– пихта цельнолистная (*Abies holophylla*). Растение достигает высоту 45–60 м (диаметр ствола – 2 м), имеет густую ширококонусовидную крону (крона старых деревьев плосковершинная) и колючую хвою. Кора пихты цельнолистной темная, серо-бурая, почти черная; данный вид пихты нередко называют «черной пихтой». Побеги молодых растений блестящие, желтовато-серые [355];

– пихта равночешуйчатая (*Abies homolepis*) представляет собой дерево высотой 35–40 м. Крона пирамидальная, с горизонтально расположенными гладкими серыми или коричневыми ветвями. Серая кора с возрастом становится чешуйчатой. Коричневые смолистые почки диаметром 10–14 мм, имеют яйцевидную или яйцевидно-коническую форму [355].

Повышенный интерес к пихте обусловлен как ее декоративностью, чувствительностью к загрязнению воздуха (фитонцидные свойства), высокой биологической активностью, дезинфицирующим, косметическим, лечебным действием, так и рядом разнообразных целебных свойств, обусловленных наличием в составе эфирного масла пихты камфоры и скипидара, которые широко применяются в медицинских целях [58, 63, 72, 76, 123, 353].

5.1. Изменчивость состава эфирного масла пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.)

5.1.1. Характеристики эфирного масла пихты сибирской, произрастающей в различных экологических условиях. Пихта сибирская (лат. *Abies sibirica*) – самый известный представитель рода пихт (лат. *Abies*) семейства сосновых (лат. *Pinaceae*). В связи с широким спектром практического использования пихты сибирской наблюдается высокий интерес к изучению химического состава ее древесной зелени. В связи с высоким содержанием эфирного масла (до 3–6%) и использованием во многих отраслях его выделение из охвоенных побегов пихты сибирской исследовано многими авторами [76, 95, 123]. Качество эфирного масла пихты сибирской определяется согласно ГОСТ ISO 10869-2015 и нормируется по показателям: внешний вид, цвет, запах, плотность, показатель преломления, кислотное число, угол вращения плоскости поляризации, растворимость в этиловом спирте, температура воспламенения, анализ хроматографического профиля [334].

Образцы хвои пихты были отобраны на территории г. Минска и в лесоохранной зоне Минской области с деревьев 30–40-летнего возраста: в Центральном ботаническом саду (1), питомнике УО «Белорусский государственный университет» (МКАД) (2), питомнике УП «Бровки», Минскзеленстрой в 15 км от г. Минск (3) и в ботаническом саду УО «Белорусский государственный технологический университет», пос. Негорелое в 50 км от Минска (4).

Степень техногенного воздействия на растения оценивали, как и ранее, по содержанию в хвое таких токсичных элементов, как сера и свинец. Содержание токсичных элементов в отобранных образцах отличалось. Так, при переходе от образцов, отобранных в питомниках, к образцам, отобранным в городе, возросло содержание в хвое S с 88,1 до 92,1, а Pb с 0,03 до 0,12 мг/100 г а. с. м. Максимальное содержание токсичных элементов наблюдалось в хвое деревьев, произрастающих в парке города (1) и вблизи города (2). При этом степень загрязнения хвои во всех образцах невысокая, что подтверждает тот факт, что деревья произрастают в различных парках. Содержание Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Mn, Cr достаточно низкое (на уровне фоновых значений) и скорее всего не оказывает влияние на состав масла.

Радиационный фон в отобранных образцах не превышал естественного значения для Республики Беларусь (0,1 мЗ/ч).

Выход эфирного масла отличается незначительно (табл. 5.1), хотя следует отметить, что из более загрязненных образцов (1, 2) выход эфирного масла несколько ниже, аналогично как и для других хвойных растений, рассмотренных ранее. В целом содержание эфирного масла в 2–10 раз больше, чем в рассмотренных ранее образцах сосны обыкновенной и ели европейской. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [324, 356, 357], в которых содержание эфирного масла порядка 3–5%.

Таблица 5.1

Состав эфирного масла пихты сибирской

Соединение	Номер образца			
	1	2	3	4
	Выход, % на а. с. м.			
	4,5	4,9	5,2	5,2
	n_D^{20}			
	1,4680	1,4690	1,4730	1,4730
	Содержание основных компонентов, мас. %			
Сантен	2,5	1,5	2,9	2,6
Трициклен	2,8	2,1	1,9	1,5
α -Пинен	12,0	11,9	10,7	10,1
Камфен	28,5	29,5	20,7	18,7
β -Пинен	1,6	2,6	0,5	0,5
Мирцен	0,6	0,4	0,7	0,8
3-Карен	6,7	5,8	4,0	4,2
Лимонен	5,3	6,3	3,7	2,9
Трипинолен	0,9	0,8	0,7	0,6
Камфора	0,1	0,1	0,3	0,9
Борнеол	6,4	5,8	7,8	8,8
Борнилацетат	26,1	25,9	30,7	33,7
α -Лонгипинен	0,2	0,3	0,2	0,1
<i>изо</i> -лонгифолен	0,3	0,3	0,6	0,8
Лонгифолен	0,1	0,1	0,4	0,4
β -Кариофиллен	2,3	2,8	5,5	5,3
α -Гумулен	1,1	1,0	3,0	2,9
α -Муролен	0,1	0,1	0,3	0,3
β -Бисаболен	0,3	0,2	1,0	1,0
γ -Кадинен	0,1	0,1	0,3	0,1
δ -Кадинен	0,1	0,1	0,2	0,2
Идентифицировано	98,3	97,9	96,0	96,4
Монотерпены	61,3	59,7	41,2	40,8
Кислородсодержащие	32,7	33,1	39,4	38,6
Сесквитерпены	6,0	7,2	19,4	20,6

Также в табл. 5.1 представлены значения показателя преломления эфирного масла. Некоторые различия в величинах показателя преломления связаны с внутренними изменениями химического состава терпеноидов под влиянием техногенных факторов. Типовая хроматограмма эфирного масла пихты сибирской приведена в прил. 5.

Компонентный состав пихтового масла хорошо изучен: масло содержит в себе порядка 35 биологически активных веществ. Важнейшим компонентом масла сибирской пихты выступает борнилацетат, наличие которого обычно составляет 28–40%. Остальное приходится главным образом на монотерпеновые углеводороды, в числе которых α - и β -пинен (10–20%), камфен (9–18%), β -фелландрен (5–7%), лимонен (5–7%), сантен (3–4%). Присутствует также 5–6% сесквитерпеновых углеводородов (2–4%) и до 6% борнеола [76, 123, 324].

Идентификацию основных компонентов эфирного масла, как и в случае с другими маслами, проводили методом ЯМР-спектроскопии. Для анализа спектров ЯМР ЭМ были записаны спектры различных терпеновых соединений (рис. 5.1), 11 из которых присутствовали в заметных количествах в исследуемых образцах. Количественное содержание компонентов ЭМ определяли по интегральным интенсивностям соответствующих линий в протонных спектрах, которые записаны в «количественном» режиме. Углеродные спектры записывали с целью обнаружения возможно скрытых в протонных спектрах сигналов, так как в спектрах ^{13}C практически все сигналы наблюдаются индивидуально.

На рис. 5.1 представлены структурные формулы и пронумерованы углеродные атомы основных компонентов ЭМ пихты: парацимол (I), мирцен (II), β -фелландрен (III), лимонен (IV), Δ^3 -карен (V), α -пинен (VI), борнилацетат (VII), камфен (VIII), β -пинен (IX), борнеол (X), β -кариофиллен (XI). В табл. 5.2. и 5.3 приведены химические сдвиги индивидуальных компонентов.

На рис. 5.2 и 5.3 представлены типичные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирного масла пихты.

Идентификацию и отнесение сигналов выполняли с помощью табл. 5.2. и 5.3.

Как видно, основными компонентами являются борнилацетат, лимонен, борнеол, камфен, α -пинен.

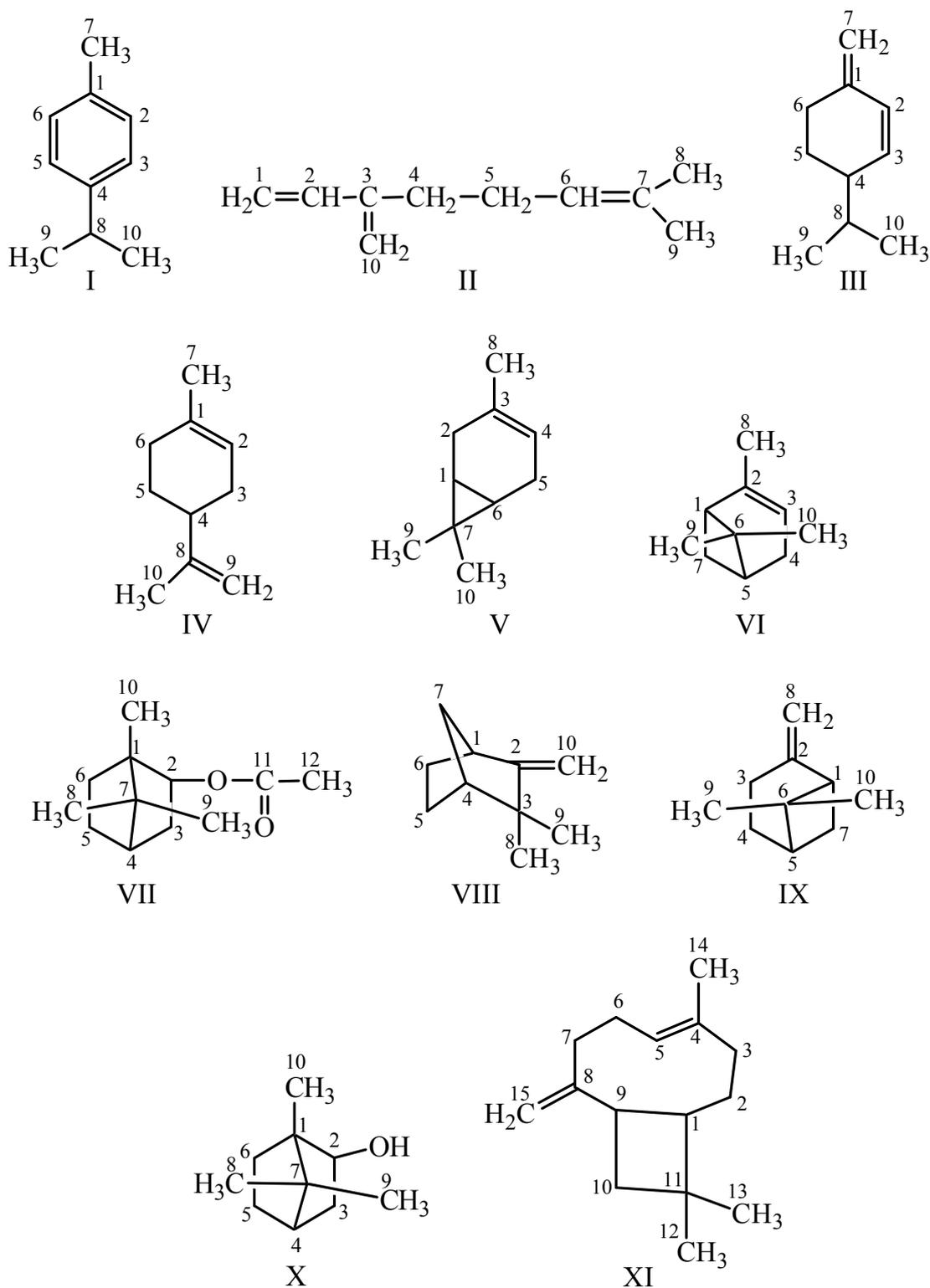


Рис. 5.1. Формулы основных соединений, входящих в состав эфирного масла пихты:

пара-цимол (I); мирцен (II); β -фелландрен (III); лимонен (IV);
 Δ^3 -карен (V); α -пинен (VI); борнилацетат (VII); камфен (VIII);
 β -пинен (IX); борнеол (X); β -кариофиллен (XI)

Таблица 5.2

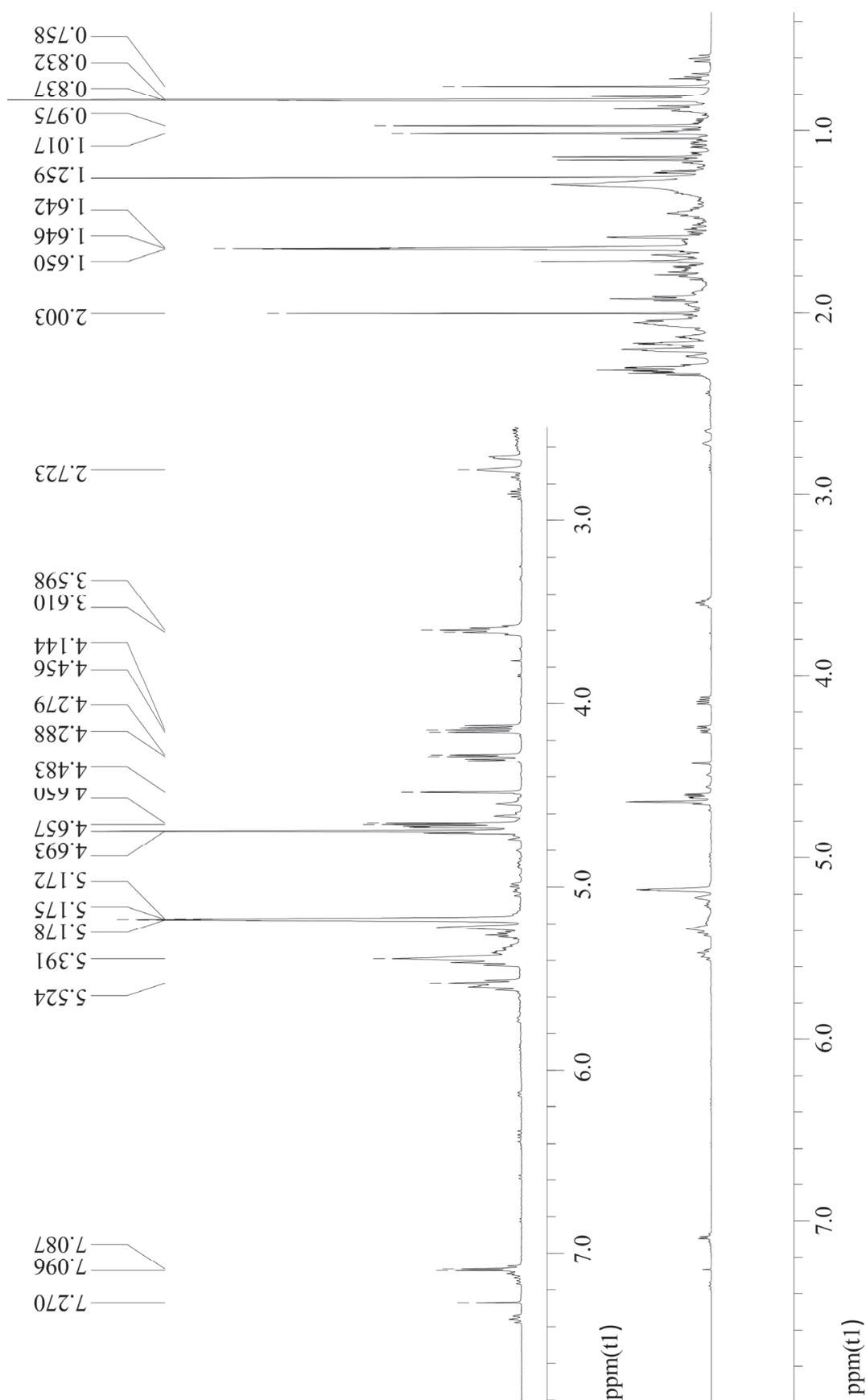
**Химические сдвиги ^1H (δ , м. д.) компонентов эфирного масла
хвои пихты сибирской**

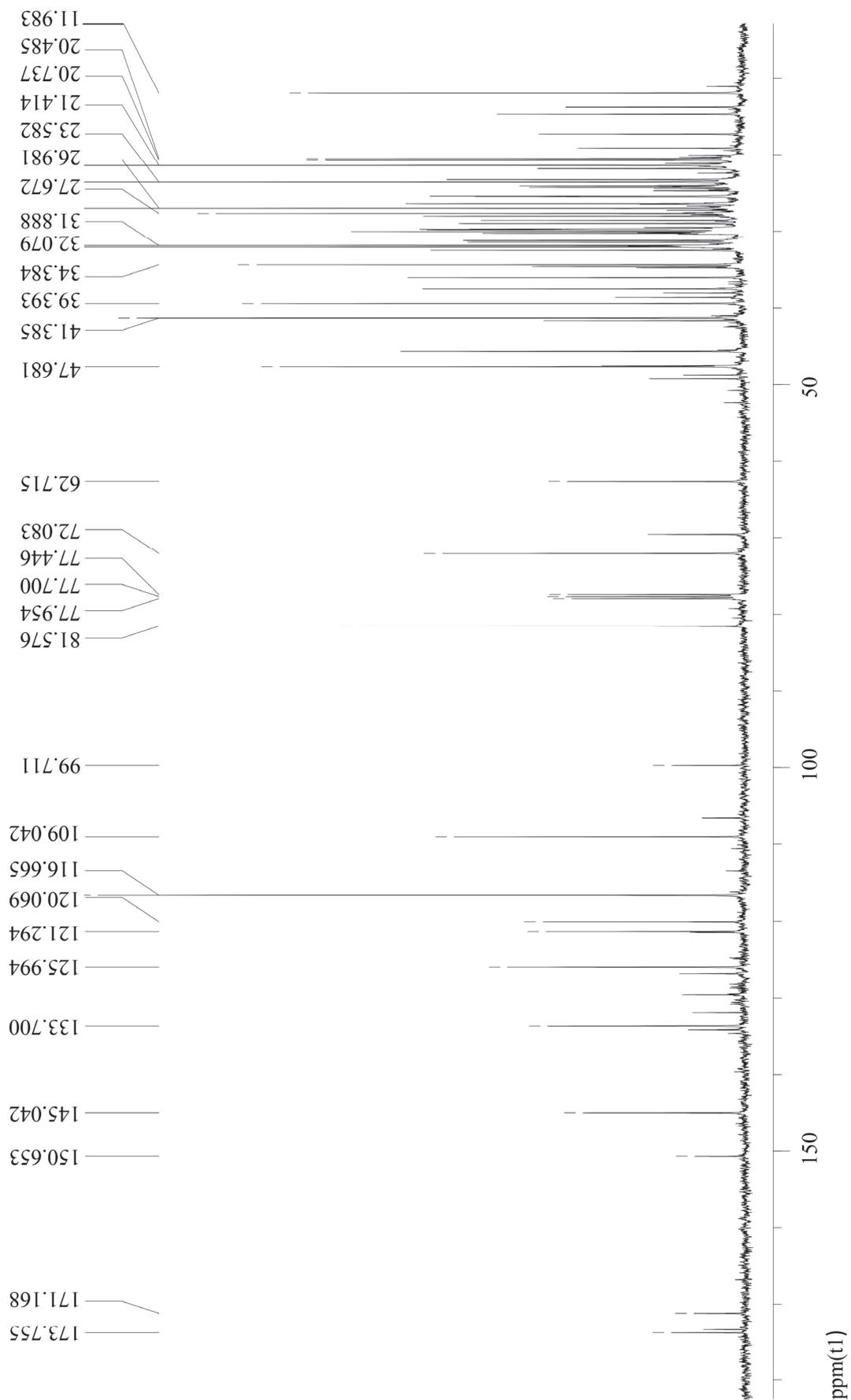
Соединение	Номер атома углерода														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	–	7,13	7,15		7,15	7,13	2,34	2,89	1,26	1,26	–	–	–	–	–
II	5,27; 5,08	6,40	–	2,25	2,22	5,18	–	1,64	1,73	5,04; 5,03	–	–	–	–	–
III	–	6,16	5,76	–	1,42	2,46; 2,31	4,78; 4,76	–	0,94	0,93	–	–	–	–	–
IV	–	5,42	2,08; 1,91	2,11	1,81; 1,50	2,05; 1,97	1,67	–	4,73	1,75	–	–	–	–	–
V	0,64	2,36; 1,97	–	5,26	2,19; 1,81	0,74	–	1,62	1,05	0,79	–	–	–	–	–
VI	1,96	–	5,20	2,26; 2,19	2,10	–	2,37; 1,19	1,69	1,30	0,87	–	–	–	–	–
VII	–	4,82	2,30; 0,91	1,62	1,69; 1,19	1,89; 1,25	–	0,85	0,82	0,78	–	2,01	–	–	–
VIII	2,70	–	–	1,93	1,73; 1,42	1,67; 1,27	1,72; 1,23	1,09	1,06	4,75; 4,52	–	–	–	–	–
IX	2,48	–	2,55; 2,27	1,87; 1,84	2,00	–	2,34; 1,45	4,65; 4,59	1,27	0,75	–	–	–	–	–
X	–	3,98	2,25; 0,93	1,61	1,71; 1,23	1,88; 1,23	–	0,85	0,84	0,83	–	–	–	–	–
XI	1,68	1,51	2,07; 1,88	–	5,31	2,33; 1,97	2,20; 1,99	–	2,38	1,64	–	1,00	1,02	1,63	4,96; 4,84

Таблица 5.3

**Химические сдвиги ^{13}C (δ , м. д.) компонентов эфирного масла
хвои пихты сибирской**

Соединение	Номер атома углерода														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	135,8	129,7	126,9	146,5	126,9	129,7	21,6	34,4	24,8	24,8	–	–	–	–	–
II	113,7	139,7	146,8	32,1	27,4	124,8	132,4	26,4	18,4	116,3	–	–	–	–	–
III	144,4	130,2	134,9	42,7	26,4	30,9	110,6	32,6	20,2	20,4	–	–	–	–	–
IV	134,3	121,3	31,5	41,8	28,6	31,3	24,1	150,8	109,1	21,5	–	–	–	–	–
V	17,4	21,5	132,0	120,1	25,5	19,2	17,4	24,3	29,0	13,9	–	–	–	–	–
VI	47,7	145,2	116,7	32,2	41,4	38,7	32,0	23,7	27,1	21,5	–	–	–	–	–
VII	49,2	80,4	37,3	45,4	28,6	27,6	48,3	20,3	19,4	14,0	171,9	21,8	–	–	–
VIII	47,6	166,9	42,5	48,8	24,5	29,6	38,1	30,1	26,6	99,8	–	–	–	–	–
IX	52,5	152,7	24,3	24,3	41,1	41,3	27,6	106,7	26,8	22,5	–	–	–	–	–
X	50,1	77,9	39,6	45,7	28,9	26,6	48,6	20,8	19,3	14,0	–	–	–	–	–
XI	54,2	29,1	40,6	136,2	125,0	30,0	35,5	155,4	49,2	41,0	33,7	30,8	23,3	17,0	112,3

Рис. 5.2. Спектр ^1H ЯМР эфирного масла пихты сибирской

Рис. 5.3. Спектр ^{13}C ЯМР эфирного масла пихты сибирской

На основании данных ЯМР-спектроскопии и хроматографии было идентифицировано 55 соединений. В табл. 5.1 представлен состав эфирных масел пихты сибирской, полученных из образцов хвои с различным содержанием токсичных элементов. Как видно, в более чистых образцах (3, 4) наблюдается более высокое содержание борнилацетата. В загрязненных образцах это соединение расходуется. Как показано в работе [123], основным компонентом пихты, на котором тормозится процесс биосинтеза эфирного масла, является борнилацетат. Таким образом, очевидно, что в загрязненных образцах данный процесс значительно тормозится и преобладает процесс образования α -пинена, камфена, 3-карена и лимонена, содержание которых возрастает.

5.1.2. Сезонная динамика характеристик эфирного масла пихты сибирской в условиях антропогенной среды. Объектами исследования служили деревья пихты сибирской возрастом порядка 30 лет, произрастающие на территории Центрального детского парка имени М. Горького г. Минска.

В исследованных образцах в течение года наблюдалось на среднем уровне содержание серы (810 мг/кг а. с. д.) и свинца (0,421 мг/кг а. с. д.). Полученные результаты по содержанию серы, свинца и ряда других элементов хорошо согласуются с данными работы [358] и позволяют утверждать, что изучаемые деревья произрастают на территории с уровнем загрязнения токсичными элементами, характерным для городских парков. Следует отметить, что в весенне-летний период несколько возрастает содержание в хвое серы и свинца (на 7–10%). Это объясняется высокой запыленностью городских насаждений в данный период.

В первую очередь при оценке перспективности сырья древесной зелени для промышленного использования, получения биологически активных веществ необходимо было оценить выход эфирного масла и его интегральные характеристики (табл. 5.4). Выход масла с учетом 50–60% влажности древесины изменялся в диапазоне 2,0–2,6%, или около 4,5% на а. с. м. Нужно сказать, что вариабельность содержания масла в хвое пихты в течение года незначительна (табл. 5.4) и находится в пределах допустимой погрешности (10%). Выделенное пихтовое масло представляло собой жидкость бледно-желтого цвета со смолисто-хвойным запахом и жгучим вкусом, плотностью около 0,9085 г/см³.

Следует отметить, что наибольшее содержание эфирного масла наблюдается осенью, а также поздней весной. Высокое содержание в мае обусловлено интенсивным протеканием процессов биосинтеза в хвое. В осенние месяцы в результате остановки всех обменных процессов внутри древесины идет процесс накопления терпеноидов. Низкие температуры в зимние и осенние месяцы также способствуют сохранению терпеноидов внутри хвои. Такие зависимости хорошо согласуются с данными для северных регионов России [121].

Некоторое различие в величинах показателя преломления связано с внутренними изменениями химического состава терпеноидов в течение года, что хорошо коррелирует с данными работ [359, 360].

Таблица 5.4

Изменение физико-химических показателей эфирного масла пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) в течение года

Месяц	Массовая доля эфирного масла, % на а. с. м.	Относительная плотность, г/см ³	Показатель преломления при 20°C
Январь	4,9 ± 0,1	0,9085 ± 0,005	1,4716 ± 0,001
Февраль	4,6 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4716 ± 0,001
Март	4,6 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4717 ± 0,001
Апрель	4,9 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4718 ± 0,001
Май	5,1 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4723 ± 0,001
Июнь	4,4 ± 0,1	0,9075 ± 0,005	1,4727 ± 0,001
Июль	4,3 ± 0,1	0,9075 ± 0,005	1,4722 ± 0,001
Август	4,4 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4725 ± 0,001
Сентябрь	5,0 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4719 ± 0,001
Октябрь	5,2 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4716 ± 0,001
Ноябрь	5,0 ± 0,1	0,9080 ± 0,005	1,4718 ± 0,001
Декабрь	5,1 ± 0,1	0,9085 ± 0,005	1,4715 ± 0,001

На основании анализа спектральных и хроматографических данных в табл. 5.5 представлена динамика накопления основных компонентов эфирного масла сосны, а также изменения фракционного состава.

Как отмечалось ранее, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов. Во всех выделенных образцах эфирного масла доминируют монотерпеновая и кислородсодержащая фракции, а содержание сесквитерпеновых соединений минимально.

Содержание кислородсодержащих терпенов возрастает в летний период, что указывает на увеличение доли окислительных процессов, протекающих в ассимиляционном аппарате пихты. При этом из табл. 5.5 видно, что содержание борнеола резко возрастает противоположно убыванию содержания камфена. Кроме того, ближе к осени увеличивается содержание борнилацетата как конечного продукта расходования борнеола.

Таблица 5.5

Изменение группового состава и содержания основных терпенов эфирного масла пихты сибирской в течение года

Соединение	Месяц сбора образца и содержание компонентов, мас. %											
	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Камфен	12,8	12,9	12,7	12,1	11,1	11,2	11,0	11,8	11,8	11,8	13,0	12,9
β -Пинен	30,9	30,7	31,3	29,9	32,7	31,5	32,7	32,2	30,0	30,5	31,6	30,6
β -Фелландрен	2,2	2,4	2,2	2,2	0,8	0,9	1,2	1,5	2,3	2,2	2,1	2,2
Лимонен	0,6	0,9	1,0	1,0	0,4	0,3	0,7	0,6	0,8	0,2	0,4	0,6
Борнеол	1,4	1,4	1,6	1,7	2,1	2,6	2,6	2,5	2,0	1,5	1,6	1,5
Борнилацетат	24,9	24,6	23,6	24,7	22,8	23,6	23,3	24,4	25,9	25,6	25,1	25,3
Неидентифицированные соединения	7,8	6,8	8,5	7,5	7,9	8,9	8,4	8,1	8,1	8,0	7,5	7,0
Монотерпеноиды	62,3	63,1	62,1	61,5	61,7	59,7	59,5	61,2	60,4	61,1	62,7	62,2
Кислородсодержащие терпеноиды	26,9	26,4	25,6	27,1	26,2	26,6	26,9	27,4	28,6	27,6	27,5	27,7
Сесквитерпеноиды	3,3	3,2	3,4	3,4	3,8	4,5	4,5	3,8	3,6	3,5	3,1	3,1

Увеличение содержания сесквитерпеноидов в летний период объясняется тем, что данный класс соединений не обладает такой летучестью, как монотерпены, и поэтому их выделение в атмосферу затруднено. Кроме того, названные терпеноиды, как правило, завершают цепочки биосинтеза и поэтому накапливаются в хвое. Полученные закономерности хорошо согласуются с общей схемой биосинтеза терпенов [38].

Содержание лимонена невысокое на протяжении всего года. При этом данное соединение активно расходуется в период вегетации, что хорошо согласуется с представлением об активном участии указанного компонента в многочисленных цепочках биосинтеза терпенов [305].

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работ [122, 359, 360] по изучению изменения содержания основных компонентов в эфирном масле пихты сибирской в Красноярском крае.

Таким образом, проведенные исследования показали, что пихта сибирская может использоваться как высоко продуктивный источник эфирного масла на территории Республики Беларусь. Выделенное эфирное масло во всех случаях содержит значительное количество ценных для химической промышленности компонентов (борнилацетат, камифен).

5.2. Состав эфирного масла пихты одноцветной (*Abies concolor*)

Одним из широко используемых интродуцированных видов хвойного растения для озеленения городов является пихта одноцветная. В связи с этим были рассмотрены образцы хвои данного вида растения, выделено и исследовано эфирное масло. Образцы хвои пихты отбирались на территории г. Минска и в лесоохранной зоне Минской области с различным уровнем загрязнения: по ул. Кижеватова (1), ул. Ванеева (2), ул. Сердича (3), в Центральном ботаническом саду (4), парке имени М. Горького (5), питомнике УП «Бровки», Минскзеленстрой в 15 км от Минска (6) и в ботаническом саду УО «Белорусский государственный технологический университет», пос. Негорелое в 50 км от Минска (7).

Возраст растений составлял порядка 30 лет.

Средний уровень загрязнения лесов Минска тяжелыми металлами превышает фоновые показатели, особенно это заметно у крупных автомагистралей и локальных источников эмиссий. В частности загрязнение почв Pb и S (основным элементом-загрязнителем почв) в местах произрастания пихт снижается от 1 образца к 7 в значительной степени. Причем содержание элементов в хвое практически аналогично содержанию данных элементов в хвое сосны обыкновенной. Образцы 6 и 7 условно отнесены к «чистым» и взяты как эталонные (табл. 5.6).

Выход эфирных масел из пихты *A. concolor* для исследуемых образцов изменялся от 2,7 до 4,5% в расчете на а. с. м. растительного материала, что хорошо согласуется с данными работы [121].

Такое содержание эфирного масла позволяет считать этот вид пихты перспективным источником сырья. По данным работы [361], содержание эфирного масла в растениях, произрастающих в естественных условиях, может быть значительно больше. Кроме того, авторы отмечают, что данное масло может выступать источником биологически активных веществ.

Таблица 5.6

**Содержание токсичных элементов и выход эфирного масла
из хвои пихты одноцветной**

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Pb, мг/100 г а. с. м.	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,01	0,02
Содержание S, мг/100 г а. с. м.	102,6	99,5	98,6	92,2	90,1	88,1	85,5
Выход эфирного масла, % на а. с. м.	2,7	3,2	4,0	4,0	4,1	4,5	4,5

Как видно из табл. 5.7, качественный состав исследуемых эфирных масел *A. concolor* стабилен. Сравнение полученных результатов с данными других работ [362] показывает, что эфирное масло *A. concolor* не уступает по наличию ценных компонентов эфирным маслам, полученным из других видов пихт, интродуцированных в Беларуси. Вместе с тем концентрация отдельных компонентов в сравниваемых образцах различается. При переходе от незагрязненного к загрязненному участку в эфирном масле хвои возрастает доля кислородсодержащих соединений, прежде всего борнилацетата. С увеличением техногенной нагрузки его значение меняется с 17 до 25%. Изменение количественного содержания данного компонента в зависимости от условий произрастания наблюдается и у других представителей хвойных растений [363]. Следует отметить высокое содержание β -пинена, как и в эфирном масле пихты сибирской. Этот компонент также повышает ценность эфирного масла, поскольку широко используется для синтеза душистых веществ [364]. Полученные нами результаты хорошо коррелируют с данными авторов [361].

Для более полного описания компонентного состава эфирных масел пихты одноцветной был проанализирован фракционный состав. Из представленных данных видно, что по мере увеличения техногенной нагрузки наблюдается закономерное снижение монотерпеновой фракции, в то время как вклад кислородсодержащих

соединений увеличивается. Отмечаемые результаты анализа закономерны, поскольку повышение концентрации реактивных примесей способствует ускорению протекания окислительных и других превращений терпеноидов [127].

Таблица 5.7

Содержание компонентов и фракций в эфирном масле пихты одноцветной, произрастающей в различных экологических условиях

Соединение	Номер образца и содержание компонентов						
	1	2	3	4	5	6	7
Трициклен	1,3	1,7	1,6	1,3	1,4	1,2	1,1
α -Пинен	7,3	9,9	11,7	11,7	10,6	13,2	12,9
Камфен	14,3	17,6	16,7	13,6	13,9	12,8	14,2
β -Пинен	28,0	32,2	30,1	33,6	35,1	35,9	35,5
Мирцен	1,1	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
Δ^3 -Карен	0,4	0,2	0,7	0,6	1,3	0,6	0,4
Лимонен	6,1	6,0	6,3	5,4	5,7	6,3	7,2
Цитронеллаль	0,4	0,4	0,5	0,6	1,4	0,7	1,1
Изоборнеол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Борнеол	1,3	0,8	0,4	1,3	1,2	1,3	1,3
α -Терпинеол	0,6	0,9	0,7	1,1	0,8	0,9	0,7
Борнилацетат	25,4	23,4	23,2	20,3	19,1	17,5	17,5
α -Лонгипинен	0,8	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,0
β -Кариофиллен	0,6	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
γ -Гумулен	0,0	0,5	0,7	0,5	0,9	0,5	0,8
γ -Кадинен	0,9	0,1	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0
δ -Кадинен	1,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,8	0,2
Монотерпены	62,6	64,1	64,2	64,6	67,1	68,2	71,0
Кислородсодержащие терпены	30,3	26,4	26,4	25,2	23,9	20,9	20,2
Сесквитерпеноиды	7,1	9,5	9,4	10,2	9,0	10,9	8,8

Таким образом, проведенные исследования позволили детально рассмотреть химический состав эфирного масла пихты одноцветной, произрастающей в условиях урбанизированной среды. Представленные результаты наглядно демонстрируют зависимость содержания отдельных компонентов в масле от степени загрязненности территории произрастания токсичными элементами и могут использоваться в качестве индикатора состояния окружающей среды. Следует отметить, что наблюдаемые различия в химическом составе масел изученных образцов не приводят к существенному снижению их ценности в качестве сырья для промышленной переработки.

5.3. Состав эфирного масла ряда других интродуцированных пихт

Как отмечалось ранее, на территориях дендрариев Республики Беларусь произрастает значительное количество растений, не являющихся аборигенными для нашей страны. Для оценки продуктивности, а также характеристик эфирных масел были изучены образцы различных видов пихты, произрастающие на территории Республики Беларусь.

Образцы хвои пихты отбирали с деревьев 20–60-летнего возраста в осенне-зимние месяцы – период максимального содержания эфирного масла в хвое – в лесоохранной зоне Минской области, расположенной около п. Негорелое Дзержинского района и в Центральном ботаническом саду г. Минска. Были проанализированы 5 видов пихты, произрастающих в указанных районах: белая (1), бальзамическая (2), субальпийская (3), кавказская (4), Вича (5). Кроме того, из Центрального ботанического сада были взяты образцы хвои следующих видов пихты: белокорой (6), корейской (7) и равночешуйчатой (8), а из лесоохранной зоны – Фразера (9) и цельнолистной (10). Поскольку количество деревьев было ограничено, то в ряде случаев оценку характеристик эфирного масла приходилось выполнять по одному образцу.

На рис. 5.4 представлены ^1H ЯМР-спектры эфирного масла хвои пихты субальпийской, произрастающей в Центральном ботаническом саду (7) и в лесоохранной зоне. Спектры эфирных масел качественно подобны, но по количественному содержанию компонентов образцы сильно отличаются. Интерпретацию спектров можно провести, воспользовавшись табл. 5.2 и 5.3, в которых приведены химические сдвиги протонов компонентов этих ЭМ. По интегральным интенсивностям соответствующих линий был осуществлен количественный анализ. Спектры эфирных масел других видов пихты подобны приведенным на рисунках.

На рис. 5.5 показаны спектры ^{13}C этих же образцов. Также, как и для ^1H ЯМР-спектров, наблюдаются сильные отличия в интенсивностях линий, принадлежащих отдельным компонентам. На основании анализа спектров были идентифицированы пинены, камфен, борнилацетат, лимонен.

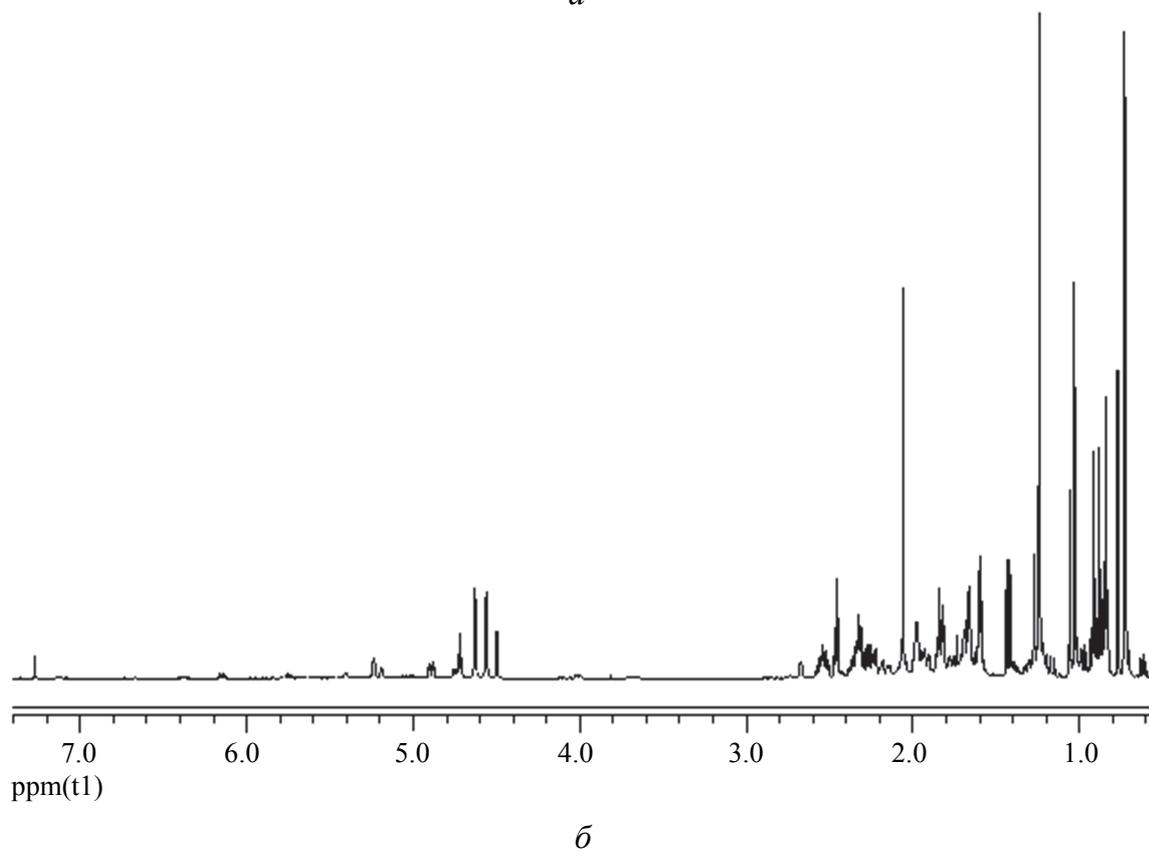
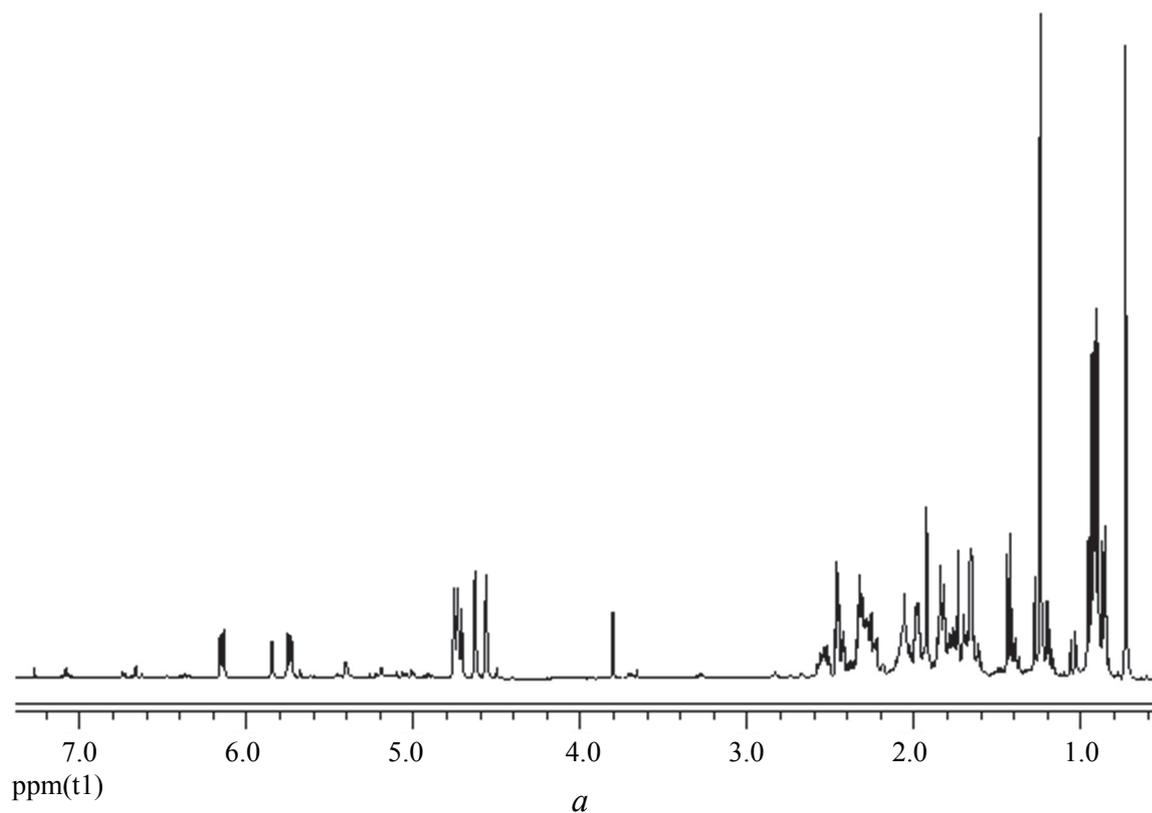


Рис. 5.4. Спектр ^1H ЯМР эфирного масла пихты субальпийской, произрастающей в Центральном ботаническом саду (а) и лесоохранной зоне (б)

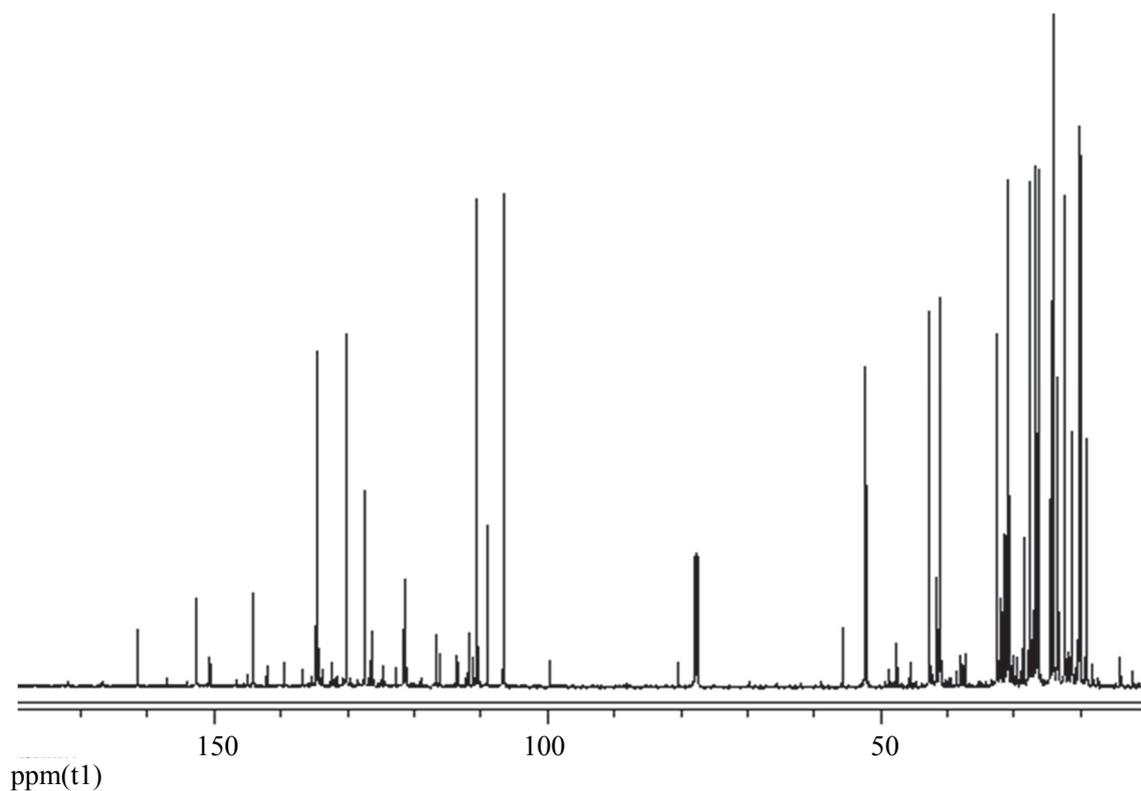
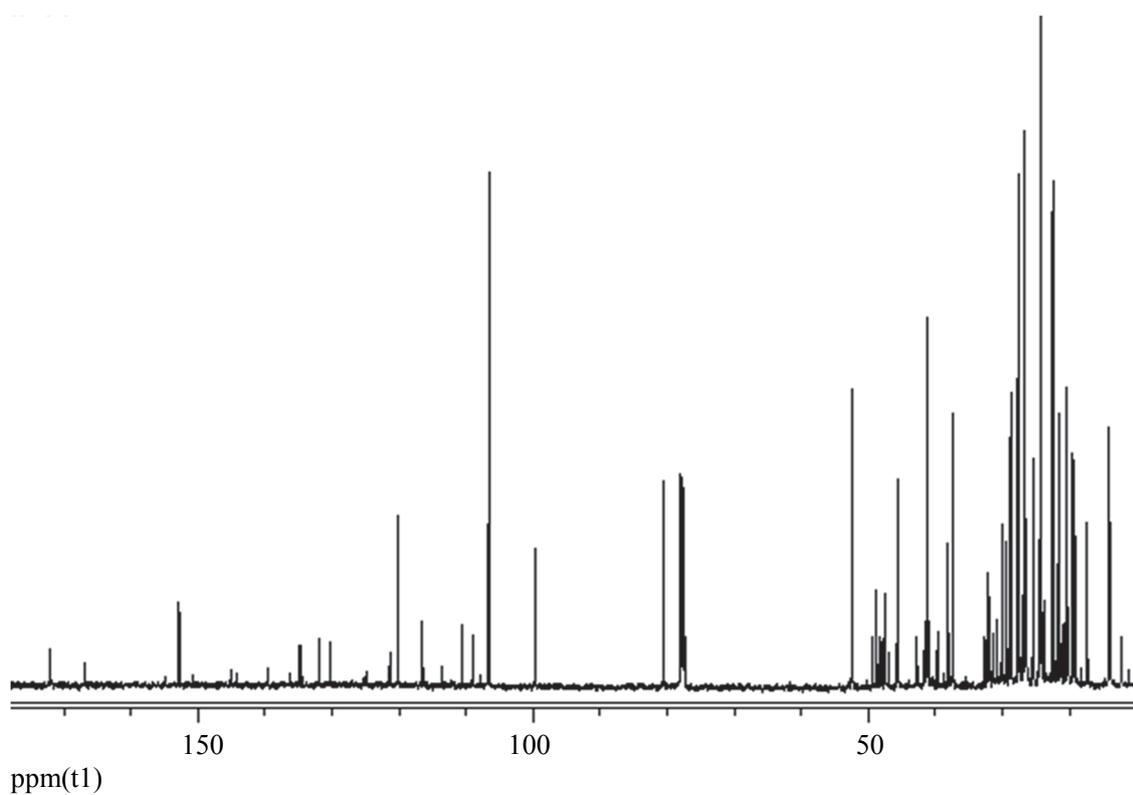
*a**б*

Рис. 5.5. Спектр ^{13}C ЯМР эфирного масла пихты субальпийской, произрастающей в Центральном ботаническом саду (*a*) и лесоохранной зоне (*б*)

Содержание эфирного масла, основных компонентов и фракций в эфирном масле пихты различных видов показано в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Содержание основных компонентов интродуцированных видов пихты

Соединение	Номер образца и содержание основных компонентов эфирных масел пихты														
	1	1*	2	2*	3	3*	4	4*	5	5*	6	7	8	9	10
Сантен	2,7	2,2	5,0	2,3	0,2	2,3	1,0	1,7	1,6	7,4	2,8	3,1	0,3	2,8	–
Трициклен	2,5	2,4	2,4	1,4	0,2	1,4	0,9	2,2	2,7	3,0	2,1	2,5	0,7	1,5	1,2
α -Пинен	15,5	11,9	20,2	11,8	4,6	6,0	14,7	14,1	22,3	18,8	18,8	20,1	13,6	8,1	17,4
Камфен	19,0	18,2	22,9	11,0	1,9	10,1	6,5	18,9	22,7	26,9	21,6	22,3	11,2	12,6	17,5
β -Пинен	24,8	1,4	2,4	15,2	33,8	34,9	15,1	5,6	2,1	1,9	2,8	6,6	2,3	14,0	0,8
Мирцен	0,6	1,3	0,7	1,3	1,6	1,2	1,5	0,7	4,9	0,5	1,6	0,5	1,8	1,5	23,5
Лимонен	8,2	29,3	7,0	9,4	34,8	7,1	5,6	16,5	4,8	5,4	13,5	10,9	25,7	26,6	9,8
Терпинолен	0,5	0,6	0,9	2,1	0,7	1,1	1,7	0,6	1,1	0,7	0,3	0,1	0,9	1,1	0,6
Линалоол	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	–	0,1	–	–
Камфора	0,1	0,1	0,1	0,6	0,6	0,2	0,0	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
Борнеол	2,4	0,5	3,4	5,5	0,5	2,7	0,1	4,9	0,7	10,3	4,3	3,8	2,6	2,9	4,9
Борнилацетат	6,9	1,5	21,0	11,5	1,3	10,5	0,4	9,2	15,8	14,8	20,6	20,0	15,0	9,6	16,2
α -Лонгипинен	0,9	1,4	0,1	0,0	0,1	0,0	1,4	1,5	0,1	0,0	0,1	0,2	0,4	–	0,5
Лонгифолен	0,6	0,9	0,1	0,1	–	0,0	1,1	0,9	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	–	0,2
β -Кариофиллен	2,7	6,4	5,4	1,0	0,0	0,2	7,7	3,6	4,9	3,0	0,9	0,9	2,1	0,4	4,0
α -Гумулен	1,0	2,4	2,6	0,5	0,0	0,1	2,9	1,1	2,2	1,5	0,4	0,5	0,8	0,2	1,0
γ -Муролен	0,3	0,4	0,1	0,0	–	0,0	0,4	0,6	0,1	0,1	0,1	0,0	0,9	–	0,2
γ -Гумулен	0,7	0,9	0,1	0,0	–	0,0	1,0	1,2	0,1	0,0	0,7	0,1	0,1	–	–
β -Селинен	1,5	2,7	0,3	0,0	0,1	0,1	2,5	3,1	0,5	0,2	0,2	0,5	0,1	0,7	0,3
α -Селинен	0,1	0,1	0,1	–	–	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	–	–	0,1	0,1	–
α -Муролен	0,4	1,1	0,4	0,0	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,2	0,5	–	–	0,1
β -Бисаболен	0,6	1,0	0,3	0,6	0,2	0,6	0,8	1,5	0,1	0,1	2,5	1,2	–	1,1	0,5
γ -Кадинен	0,4	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,3	0,9	–	0,5
δ -Кадинен	0,8	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	1,2	0,4	0,5	0,6	0,1	1,7	–	0,4
Монотерпены	73,7	67,3	61,6	54,5	78,0	64,0	47,0	60,3	62,2	64,6	63,8	62,4	58,1	58,8	60,5
Кислородсодержащие	9,4	2,2	24,7	17,8	2,6	13,5	0,5	14,3	16,6	25,6	16,1	16,8	16,4	12,1	10,3
Сесквитерпены	10,0	20,0	10,0	2,3	0,5	1,4	18,2	15,8	9,0	6,1	20,1	13,4	5,5	12,2	14,4
Выход масла, % на а. с. м.	3,1	3,9	4,5	5,0	4,2	4,7	4,7	4,9	3,9	4,6	3,9	4,2	4,3	4,9	5,2

Как видно, содержание эфирного масла в древесной зелени различных видов пихты весьма значительно. Кроме того, общее содержание эфирного масла в хвое, отобранной в лесоохранных зонах, несколько выше чем в образцах, полученных в условиях урбанизированной среды.

Для всех видов пихты самыми характерными компонентами являются борнилацетат, пинены, лимонен и камфен. Составы эфирных масел весьма существенно различаются, что несомненно может использоваться для получения отдельных доминирующих компонентов. Несмотря на незначительное количество образцов, эфирные масла, выделенные из хвои деревьев, произрастающих за пределами города, отличаются от эфирных масел, полученных из образцов, отобранных в городской черте. В первую очередь в более загрязненных образцах присутствует больше окисленных соединений. Для фракционного состава также характерно преобладание монотерпеновой фракции, как и для большинства хвойных растений. Как правило, в образцах хвои, отобранной в пределах города, наблюдается повышенное содержание кислородсодержащих соединений.

Выводы по главе 5

1. Выполнена оценка перспективности различных видов пихты по содержанию эфирного масла в древесной зелени в качестве альтернативного высокопродуктивного сырьевого источника для предприятий Республики Беларусь. Установлено, что максимальное содержание эфирного масла достигается из образцов древесной зелени, отобранной в лесоохранных зонах. Показано, что содержание эфирного масла на уровне 4–5% делает различные виды пихты высокопродуктивным источником биологически активных веществ [32-А, 34-А, 53-А].

2. Детально изучены компонентные составы эфирного масла пихты сибирской и одноцветной, произрастающих в условиях урбанизированной среды Республики Беларусь. Отмечено, что содержание основных компонентов (α - и β -пинен, камфен, борнилацетат) существенно зависит от степени загрязнения хвои токсичными элементами. Установлено влияние токсичных элементов на схемы взаимопревращения компонентов в процессе биосинтеза с целью получения достоверных результатов о возможных областях применения

данных источников биологически активных веществ. Зависимость компонентного состава от степени загрязненности хвои может использоваться в качестве индикатора экологической обстановки места произрастания растений, а также для оценки перспективности эфирного масла как источника биологически активных веществ [54-А–57-А].

3. Детально изучена сезонная динамика накопления основных соединений в эфирном масле пихты сибирской. Установлено, что содержание отдельных компонентов существенно зависит от времени года. Это позволяет определить наиболее оптимальный период времени для заготовки древесной зелени и выделения эфирного масла [58-А, 59-А].

4. Проведено исследование состава эфирных масел различных видов пихты, интродуцированных в дендрариях Республики Беларусь. Показано, что все полученные масла содержат значительное количество важных для промышленности соединений (α - и β -пинен, камфен, лимонен, борнилацетат) и могут использоваться в качестве источника биологически активных веществ [32-А, 53-А, 55-А, 60-А].

Глава 6

ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА (*JUNIPERUS*)

Можжевельник (лат. *Juniperus*) – род вечнозеленых хвойных кустарников и деревьев семейства кипарисовых (*Cupressaceae*), достигающих в высоту от 2 до 10–15 м. Род насчитывает 70 видов [365]. Большинство из них имеют небольшие ареалы, и только у немногих, как, например можжевельника обыкновенного, ареалы весьма обширные [366].

6.1. Свойства эфирного масла можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis*), произрастающего в условиях урбанизированной среды

Можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*) в Беларуси произрастает повсеместно. Его можно встретить по всей лесной зоне в качестве подлеска в сухих сосновых лесах [367]. Можжевельник обыкновенный – вечнозеленый кустарник высотой 1–3 м, реже – дерево высотой 8–12 м. Крона конусовидная или яйцевидная, у мужских особей более узкая, у женских – более или менее восходящая или простертая, иногда со свисающими на конце ветвями. Кора темно-серая либо серовато-бурая, продольно шелушащаяся [368].

Повышенный интерес к можжевельнику обусловлен прежде всего рядом разнообразных целебных свойств, и в частности фитонцидными. Один гектар можжевельника за сутки испаряет почти 30 кг фитонцидов. Этого количества достаточно для полного очищения атмосферы от болезнетворных организмов в крупном городе, что делает его незаменимым при озеленении урбанизированной территории [369]. Широко известно использование можжевелового эфирного масла в качестве противовоспалительного, тонизирующего, антисептического, очищающего, болеутоляющего и многих др. [370–372]. В парфюмерии и ароматерапии из масел получают душистые вещества для улучшения парфюмерных свойств [373].

В качестве объекта исследования был выбран можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*), произрастающий на территории Беларуси. Образцы хвои можжевельника отбирали в точках с различной степенью загрязненности: в черте города Минска (1 – ул. Ангарская (территория, прилегающая к автозаводу), 2 – ул. Ваупшасова (территория, прилегающая к тракторному заводу), 3 – Цнянское водохранилище (территория отдыха), 4 – пос. Сеница (10 км от г. Минска), в качестве образца сравнения – хвоя, отобранная на территориях природоохранных зон Беловежской пуши (5) и Негорельского лесхоза (6)). С целью контроля однородности образцов хвою собирали с различных рядом растущих кустарников.

Основными токсикантами, воздействующими на хвойные растения и накапливающимися в них, являются соединения серы, главным образом диоксид серы, и тяжелые металлы. Причем большую часть загрязнений растения получают из окружающего воздуха и дождевых вод, а не через корневую систему, ствол и ветви. В табл. 6.1 представлены данные по содержанию токсичных элементов в хвое можжевельника. Как видно, на территории города содержание токсичных элементов значительно превышает их количество в экологически чистых зонах. Такое распределение токсичных элементов хорошо согласуется с результатами работы [358] и содержанием аналогичных элементов в хвое других хвойных растений данного региона.

Наиболее токсичными элементами являются Pb и Cd, которые не участвуют в метаболизме растений и токсичны даже в очень низких концентрациях. В условиях г. Минска данные тяжелые металлы накапливаются в хвое насаждений, однако полученные результаты не выходят в целом за пределы ПДК, которые для свинца равны 10–20 мг/кг, для кадмия составляют 1–6 мг/кг. Количество Zn также не достигает пороговых значений для растений (300 мг/кг). Концентрация никеля и хрома в образцах не превышает 10 мг/кг, что значительно ниже порога токсичности (по Ni – 50 мг/кг). Исходя из анализа загрязненности образцов хвои токсичными элементами, следует, что на изучаемой территории присутствуют различные источники загрязнений.

Содержание эфирного масла в отобранных образцах составляло 0,5–1,1% на а. с. м. Причем в хвое с низким содержанием свинца и серы (образцы 5, 6) содержание масла было максимальным. Авторами ряда работ приводятся достаточно противоречивые

данные по содержанию эфирного масла (от 0,5 до порядка 5%) [374, 375]. Это еще раз подтверждает существенную зависимость величины данного показателя от условий произрастания растений.

Таблица 6.1

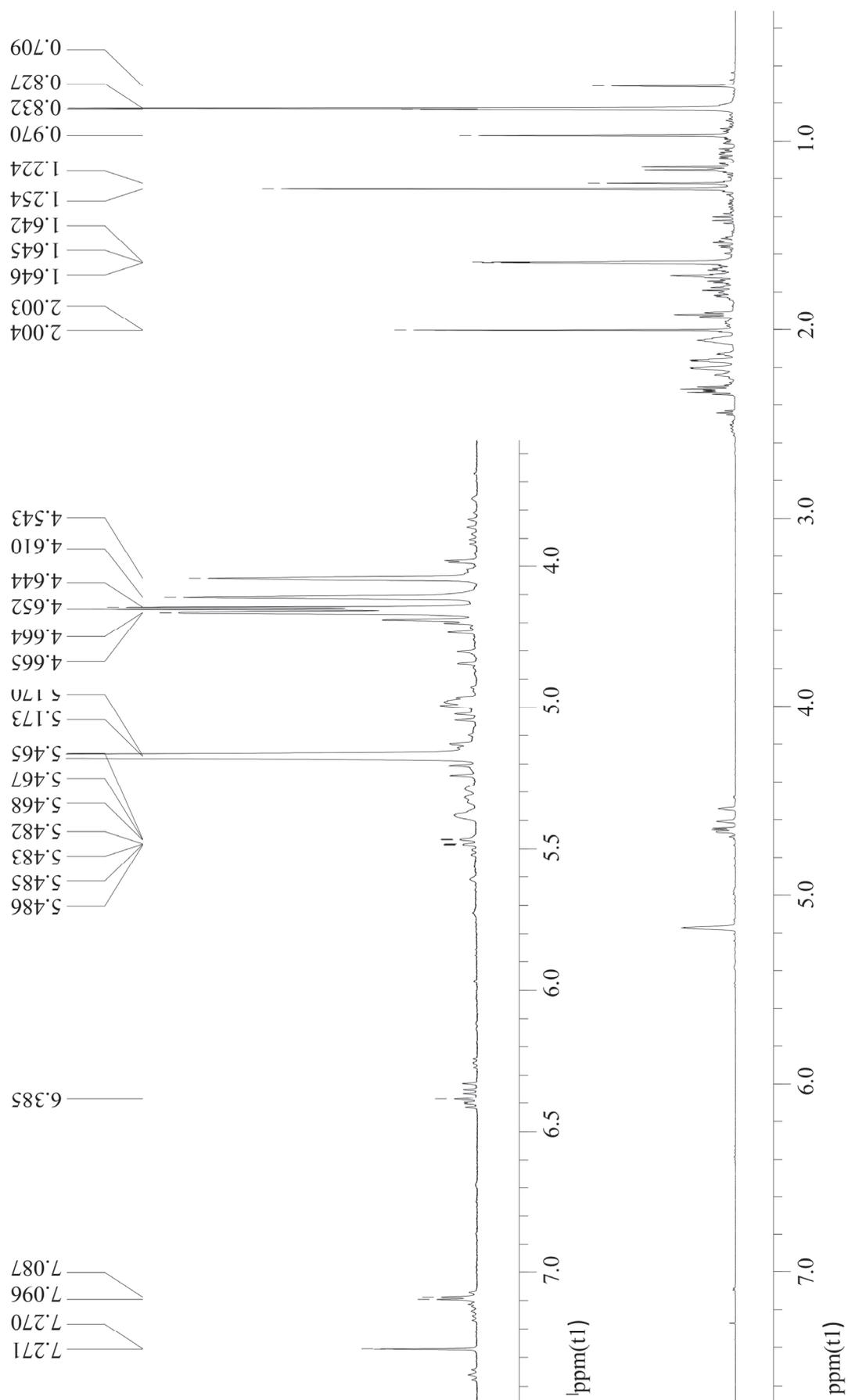
Содержание токсичных элементов в хвое можжевельника обыкновенного

Номер	Содержание элементов в хвое, мг/100 г а. с. м.								
	S	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
1	135,6	0,007	0,040	0,47	0,13	0,09	9,1	39,0	0,10
2	112,6	0,008	0,020	0,33	0,13	0,12	7,0	41,1	0,10
3	98,2	0,003	0,040	0,37	0,03	0,06	5,0	27,1	0,03
4	101,6	0,003	0,010	0,32	0,01	0,02	3,1	24,0	0,02
5	92,3	–	0,003	0,28	0,02	0,01	4,0	13,2	–
6	89,4	–	0,002	0,34	0,03	0,01	5,1	12,1	–

Одной из основных физико-химических характеристик любого эфирного масла является показатель преломления. Величина показателя преломления изменялась от 1,478 до 1,473 для образцов 1–6 соответственно. Следует отметить, что величина показателя преломления эфирного масла незначительно зависит от степени загрязненности хвои и для всех образцов соответствует диапазону стандартных значений (1,474–1,484).

На рис. 6.1 и 6.2 приведены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C эфирного масла можжевельника обыкновенного. Как видно, спектры качественно подобны ранее рассмотренным спектрам хвойных пород растений. Однако компонентный состав весьма ограничен. Основными соединениями являются α -пинен и лимонен.

В табл. 6.2 представлены результаты хроматографического анализа выделенных масел. Химический состав эфирного масла *Juniperus communis* весьма сложен и содержит около 130 компонентов. Из них с помощью эталонных соединений было идентифицировано 45 индивидуальных веществ. Основными компонентами эфирных масел хвои можжевельника (содержание более 1%) являются: α -пинен, камфен, β -пинен, β -мирцен, α -фелландрен, 3-карен, лимонен, 1,8-цинеол, терпинолен, γ -муролен, что хорошо согласуется с данными работы [376]. Несмотря на большое количество компонентов, идентифицируемых в эфирном масле, как правило, значительное содержание отмечается лишь некоторых соединений, и в первую очередь α -пинена. Такая картина в целом характерна для эфирного масла можжевельника обыкновенного [374, 375].

Рис. 6.1. Спектр ^1H эфирного масла можжевельника обыкновенного

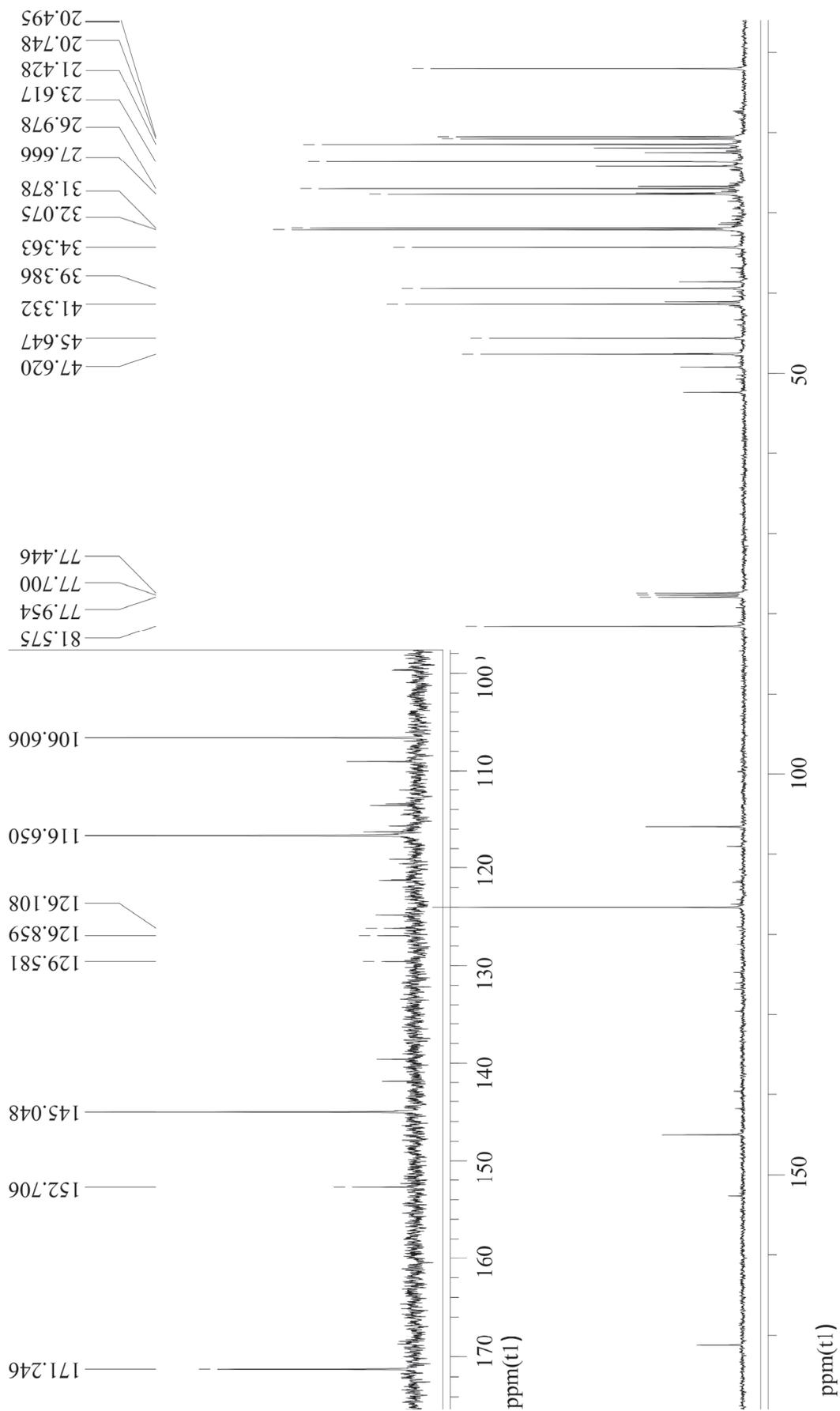
Рис. 6.2. Спектр ^{13}C эфирного масла можжевельника обыкновенного

Таблица 6.2

Компонентный состав эфирных масел можжевельника обыкновенного

Соединение	Номер образца и содержание компонентов, мас. %					
	1	2	3	4	5	6
Трициклен	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
α -Туйен	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3
α -Пинен	51,1	48,3	54,2	54,5	62,4	62,0
α -Фенхен	0,4	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1
Камфен	1,3	1,3	0,4	0,9	0,6	0,7
Сабинен	0,4	0,2	0,4	2,8	5,0	3,7
β -Пинен	1,6	1,1	2,1	2,4	2,2	2,1
β -Мирцен	2,9	3,2	3,5	5,5	3,4	3,1
α -Фелландрен	1,2	1,3	2,4	3,5	1,2	1,5
3-Карен	9,9	8,7	11,4	1,5	1,6	2,1
α -Терпинен	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
p-Цимен	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
1,8-Цинеол	4,1	4,8	8,1	12,4	2,6	2,8
Лимонен	15,2	14,6	4,3	3,2	3,6	2,8
<i>транс</i> -Оцимен	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
γ -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Терпинолен	1,5	1,7	1,6	1,0	0,9	1,0
Линалоол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Фенхол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Терпинен-1-ол	0,0	–	0,0	0,0	0,0	0,0
Камфора	0,2	0,3	0,0	0,4	0,1	0,1
β -Терпинеол	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
Борнеол	0,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1
Терпинен-4-ол	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4
α -Терпинеол	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
γ -Терпинеол	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
Линолилацетат	0,0	–	0,2	0,0	0,1	0,0
Борнилацетат	0,8	0,6	0,4	1,1	1,0	0,8
α -Терпенилацетат	0,0	0,0	0,1	0,9	0,5	0,5
α -Кубебен	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
α -Копаен	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
α -Илаген	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,5
β -Кариофеллен	0,2	0,3	0,7	0,2	1,4	1,4
γ -Элемен	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1
α -Гумулен	0,3	0,3	0,6	0,3	0,9	0,9
γ -Муролен	2,1	1,2	1,5	1,5	2,0	1,7
β -Селинен	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
α -Муролен	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
γ -Кадинен	0,2	0,3	0,1	0,4	0,4	0,2
δ -Кадинен	0,6	0,6	0,3	1,2	0,7	0,6
Не идентифицировано	3,9	4,2	6,0	3,9	6,2	5,5

Следует отметить, что химический состав компонентов существенно отличается от состава эфирного масла из ягод можжевельника. Во-первых, в эфирном масле из ягод содержится порядка 174 компонентов, а во-вторых, значительное количество кислородсодержащих и сесквитерпеновых соединений, таких как терпинен-4-ол (до 8%), карвеол, борнилацетат, кадинол [14]. Таким образом, исследованные эфирные масла обеднены наиболее ценными с точки зрения практического использования компонентами.

В целом эфирные масла из хвои можжевельника содержат в качестве основных компонентов монотерпеновые углеводороды (92–94%) и незначительное количество кислородсодержащих (1,5–2,0%) и сесквитерпеновых (4–6%) углеводородов (рис. 6.3).

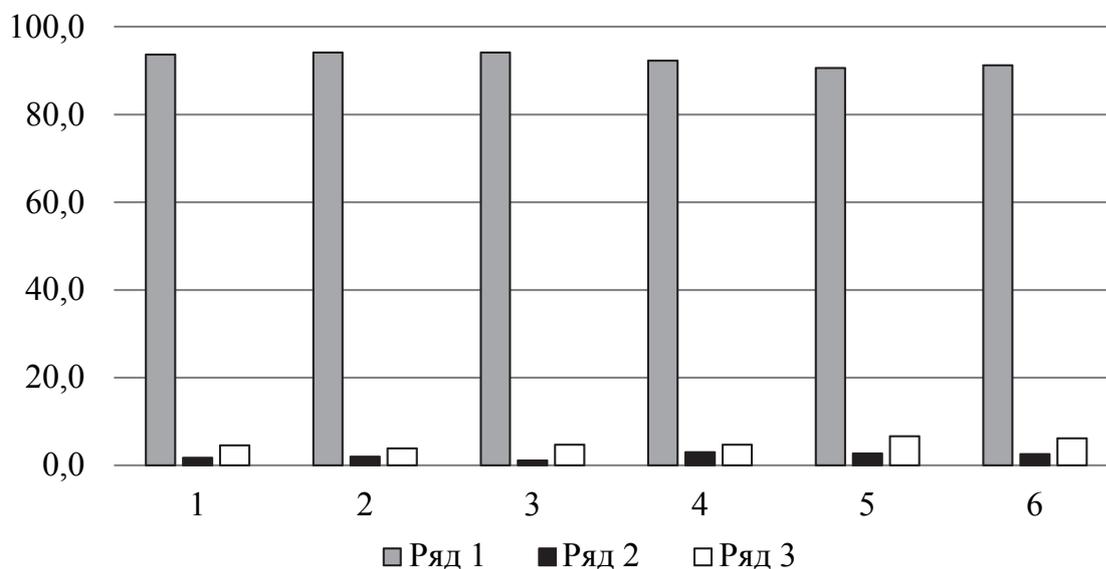


Рис. 6.3. Фракционный состав эфирного масла можжевельника обыкновенного

Качественный состав эфирных масел рассмотренных образцов практически постоянен. Наиболее интересно отметить зависимость количественного химического состава от содержания токсичных элементов в хвое. Как видно, при увеличении количества токсичных элементов резко возрастает содержание камфена, 3-карена, лимонена и снижается для пиненов. Как в случае сосны, ели и пихты, образование терпеноидов имеет определенную очередность для хвойных растений и тормозится в зависимости от рода. Логично предположить, что наличие высокой концентрации металлов в хвое приводит к существенному изменению традиционной схемы биосинтеза основных соединений можжевельника.

6.2. Состав и свойства интродуцированных видов можжевельника

Помимо можжевельника обыкновенного, в дендрариях Республики Беларусь произрастает ряд можжевельников другого вида.

Можжевельник казацкий (лат. *Juniperus sabina*) – Малая Азия, Кавказ, Россия (Урал, Сибирь и Приморье), Юго-Восточная Азия, Южная, Центральная Европа.

Можжевельник полушаровидный, или туркестанский (*Juniperus turkestanica*), растет в верхнем лесном поясе Памиро-Алтая и Тянь-Шаня, образуя арчевые леса, один или в смеси с *J. semiglobosa* и другими от Копала до Заравшана, на высоте 900–3200 м.

Можжевельник виргинский, или вирджинский (лат. *Juniperus virginiana*), в естественных условиях растет в Северной Америке (от Канады до Флориды).

Можжевельник даурский (*J. davurica*), встречается в Северном Китае, Якутии, Забайкалье, Северной Монголии, также произрастает в Приморском и Хабаровском крае, Амурской области.

Все перечисленные образцы рода можжевельников встречаются в Ботаническом саду НАН Беларуси. В связи с ограниченностью отбираемого материала был проведен только хроматографический анализ выделенных эфирных масел. Образцы хвои отбирали в зимние месяцы. Содержание эфирного масла в хвое различных видов можжевельника было весьма незначительным и не превышало 0,3% на а. с. м.

В табл. 6.3 приведены среднестатистические данные об основных компонентах эфирных масел различных видов можжевельника. Анализ образцов эфирных масел четырех интродуцированных видов можжевельника показал, что представители этого рода имеют ряд общих особенностей в накоплении терпеновых соединений эфирных масел. Все изученные масла содержат значительное количество сабинена, лимонена, α -пинена, 1,8-цинеола и борнилацетата.

Как следует из представленных данных, эфирное масло, полученное из *J. sabina*, *J. virginiana* и *J. davurica*, может использоваться для получения фенхолов, 1,8-цинеола, а также в маслах определено высокое содержание лимонена, борнилацетата. Для всех интродуцентов по количественному содержанию эти компоненты являются основными. Полученные результаты по содержанию эфирного масла и компонентному составу хорошо коррелируют с итогами работы [377].

Таблица 6.3

Основные компоненты исследуемых эфирных масел можжевельника

Соединение	Содержание основных компонентов, мас. %			
	Можжевельник казацкий (<i>J. sabina</i>)	Можжевельник полушаровидный (<i>J. turkestanica</i>)	Можжевельник виргинский (<i>J. virginiana</i>)	Можжевельник даурский (<i>J. davurica</i>)
α -Пинен	1,05	–	0,73	2,03
Камфен	–	–	–	–
Сабинен	5,52	1,22	5,84	5,87
β -Пинен	–	–	–	0,55
Мирцен	1,13	–	0,71	1,63
3-Карен	–	–	–	–
p-Цимен	0,68	–	1,17	–
Лимонен	7,61	1,05	2,86	13,83
1,8-Цинеол	8,48	2,37	5,89	7,44
Терпинолен	–	–	–	0,78
Линалоол	–	0,74	0,55	–
α -Фенхол	39,27	0,68	13,42	12,83
β -Фенхол		–		
Цитронеллаль	–	–	0,79	–
Изоборнеол	–	–	4,86	2,65
Терпинен-4-ол	1,51	1,72	5,94	2,77
α -Терпинеол	–	–	0,65	0,62
Метилтимол	–	0,58	1,29	0,94
Цитраль	–	–	–	0,90
Линалилацетат	–	0,57	0,61	–
Борнилацетат	12,62	66,03	7,77	7,68
α -Терпенилацетат	–	–	1,91	3,67
Изолонгифолен	–	–	2,02	1,44
β -Кариофиллен	–	–	0,76	–
α -Гумулен	–	–	–	–
γ -Гумулен	–	–	–	0,52
γ -Кадинен	–	1,35	0,74	0,63
δ -Кадинен	0,93	–	0,89	1,60

Следует отметить, что в составе практически всех эфирных масел можжевельника доминируют один-два компонента. Такая картина, по-видимому, характерна в целом для этого вида растения и хорошо согласуется с данными авторов [378].

Выводы по главе 6

1. Проведен детальный анализ содержания токсичных элементов в хвое можжевельника обыкновенного, произрастающего на территориях Республики Беларусь в условиях урбанизированной среды. Выделены эфирные масла из хвои можжевельника и определены основные их характеристики. Методом газовой хроматографии выполнен качественный и количественный анализ эфирных масел. Установлено, что увеличение техногенной нагрузки приводит к изменению направлений биосинтеза терпеноидов эфирного масла и их количественного состава [60-А, 61-А].

2. Выполнена оценка перспективности различных видов можжевельника с точки зрения содержания отдельных компонентов в эфирном масле древесной зелени в качестве альтернативного высокопродуктивного сырьевого источника для предприятий Республики Беларусь. Показано, что эфирные масла можжевельника различных видов могут быть использованы для получения индивидуальных терпеновых углеводов [56-А].

Глава 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИФфуЗИОННЫМ МЕТОДОМ (МЕТОД БУМАЖНЫХ ДИСКОВ)

Как отмечалось в главе 1, эфирные масла хвойных растений обладают высокими бактерицидными свойствами, играют важную роль в очищении воздуха от болезнетворных микроорганизмов, охране здоровья человека и оптимизации его среды обитания. Экспериментально доказано, что антибактериальное действие эфирных масел распространяется практически на все группы микроорганизмов [259, 260, 379]. Антимикробная активность эфирных масел различных хвойных растений широко изучается учеными России, Латвии, Турции, Румынии и Канады [266, 268].

В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны эфирные масла, полученные из хвои деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), ели европейской (*Picea abies* L. Karst), ели канадской (*Picea glauca*), ели колючей (*Picea pungens*), пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb), пихты одноцветной (*Abies concolor*), можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis*). Для сравнения была исследована антимикробная активность эфирных масел эвкалипта и чайного дерева. Данные масла проявляют сильные антимикробные свойства, их характеристики хорошо изучены и описаны в литературе [330].

Образцы древесной зелени отбирали с растений, произрастающих в условиях урбанизированной среды (образцы 1, 2) и на экологически чистой территории (образцы 3, 4). В условиях урбанизированной среды в образцах хвои содержалось значительное количество токсичных элементов, в первую очередь свинца и серы. В качестве экологически чистых принимались образцы, отобранные на территориях природоохранных зон и в дендрариях. Как было отмечено ранее, содержание токсичных элементов в таких образцах минимально.

Кроме того, образцы отбирали в зимний (образцы 1, 3) и летний (образцы 2, 4) периоды.

Определение антибактериальной активности эфирных масел проводили с использованием санитарно-показательных микроорганизмов:

- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538;
- *Salmonella enterica* 0890;
- *Bacillus subtilis* 168;
- *Clostridium* sp.;
- *Escherichia coli* Hfr H;
- *Pseudomonas aeruginosa* PAO1.

Определение антибактериальной активности осуществляли диффузионным методом (метод бумажных дисков) [380].

В табл. 7.1 и 7.2 представлены результаты определения диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий 50%- и 10%-ми растворами эфирного масла в этаноле. Диаметр зон ингибирования роста тест-культур бактерий приведен с учетом диаметра зоны ингибирования роста бактерий этанолом, значение которого вычитали из первоначального значения диаметра зоны. Как видно, во всех случаях эфирное масло обладает достаточно высокой антибактериальной активностью по отношению к исследованным микроорганизмам. Наибольшей антибактериальной активностью обладали масла ели колючей и ели европейской. Антибактериальная активность этих масел сопоставима с эфирными маслами эвкалипта и чайного дерева.

При сравнении антибактериальной активности эфирных масел одного вида растений, выделенных из загрязненных образцов хвои (1, 2) и чистых (3, 4), видно, что образцы (1, 2) проявляют несколько большую антимикробную активность. Скорее всего, это связано с содержанием в таких маслах значительно большего количества кислородсодержащих соединений типа 1,8-цинеола, камфоры и др.

Аналогичная картина наблюдается при сравнении антибактериальной активности эфирных масел одного и того же растения, выделенных в летний и зимний периоды. В летние месяцы в эфирных маслах наблюдается увеличение содержания соединений, обладающих повышенной антимикробной активностью. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [381], в которой указывается на зависимость антимикробных свойств от содержания отдельных компонентов в эфирном масле.

Таблица 7.1

**Результаты определения диаметра зон ингибирования роста
тест-культур бактерий растворами эфирных масел
(50%-ный раствор эфирного масла в этаноле)**

Хвойные растения	Номер об- разца	Тест-культуры бактерий					
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Clostridium sp.</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Сосна обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	1	22	23	21	24	23	22
	2	22	23	22	25	24	23
	3	19	19	17	20	19	18
	4	20	20	18	20	22	19
Ель европейская (<i>Picea abies</i> (L.) Karst)	1	24	25	27	29	27	29
	2	25	26	28	29	28	27
	3	21	22	24	27	24	26
	4	21	23	25	27	25	26
Ель канадская (<i>Picea glauca</i>)	1	22	23	23	24	24	23
	2	23	23	24	26	25	24
	3	20	20	21	21	22	20
	4	20	21	22	23	23	22
Ель колючая (<i>Picea pungens</i>)	1	25	25	24	26	25	27
	2	25	26	25	28	27	28
Пихта сибирская (<i>Abies sibirica</i> Ledeb.)	3	24	25	27	29	27	26
	4	24	26	28	27	28	28
Пихта одноцветная (<i>Abies concolor</i>)	3	23	25	25	25	24	26
	4	24	26	25	25	25	27
Можжевельник обыкновенный (<i>Juniperus communis</i>)	3	22	22	18	19	21	20
	4	23	22	21	21	23	22
Эвкалипт	–	27	26	26	27	27	26
Чайное дерево	–	30	28	31	29	30	29

Примечание. Образцы 1, 2 отобраны с территории, загрязненной токсичными элементами; 3, 4 – с экологически чистой территории. Образцы 1, 3 отобраны в зимние месяцы; 2, 4 – в летние.

Таким образом, эфирные масла всех хвойных растений, произрастающих на территории Республики Беларусь, обладают антимикробными свойствами и могут применяться как сырье для фармацевтической промышленности. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют эфирные масла ели европейской, ели колючей и ели канадской. Однако использование на практике ели колючей и ели канадской весьма ограничено из-за невысокой распространенности.

Таблица 7.2

**Результаты определения диаметра зон ингибирования роста
тест-культур бактерий растворами эфирных масел
(10%-ный раствор эфирного масла в этаноле)**

Хвойные растения	Номер об- разца	Тест-культуры бактерий					
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Clostridium sp.</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Сосна обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	1	16	17	17	19	18	18
	2	17	17	18	20	18	19
	3	16	17	15	18	16	16
	4	16	17	16	18	17	16
Ель европейская (<i>Picea abies</i> (L.) Karst)	1	21	23	24	26	24	26
	2	22	24	25	26	25	25
	3	20	20	23	24	21	23
	4	20	21	23	24	22	23
Ель канадская (<i>Picea glauca</i>)	1	19	20	20	21	20	20
	2	20	21	21	23	22	20
	3	18	17	19	18	20	17
	4	18	18	19	20	20	18
Ель колючая (<i>Picea pungens</i>)	1	22	21	22	23	22	25
	2	23	23	22	24	24	25
Пихта сибирская (<i>Abies sibirica</i> Ledeb.)	3	21	22	24	25	24	23
	4	21	23	22	26	24	24
Пихта одноцветная (<i>Abies concolor</i>)	3	20	22	21	23	22	23
	4	21	23	23	23	22	24
Можжевельник обыкновенный (<i>Juniperus communis</i>)	3	19	18	16	16	18	17
	4	19	20	19	17	21	18
Эвкалипт	–	22	22	20	21	25	24
Чайное дерево	–	28	25	28	26	26	25

Примечание. Образцы 1, 2 отобраны с территории, загрязненной токсичными элементами; 3, 4 – с экологически чистой территории. Образцы 1, 3 отобраны в зимние месяцы; 2, 4 – в летние.

Следует отметить, что при заготовке сырья для получения биологически активных веществ необходимо учитывать такие показатели, как сезонность, возраст растения, а также влияние урбанизированной среды. На антимикробные свойства весьма существенно влияет содержание индивидуальных компонентов в эфирном масле, а на их содержание, в свою очередь, – перечисленные факторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для Республики Беларусь проведен комплексный систематический анализ содержания и состава основных компонентов эфирных масел, основных лесообразующих пород хвойных (сосна обыкновенная, ель европейская), произрастающих на территории Беларуси в одинаковых почвенно-климатических и экологических условиях. Доказано, что общее содержание, фракционный состав эфирных масел, а также содержание ведущих компонентов в таких условиях весьма стабильны. В исследованных образцах эфирных масел этих пород обнаружено значительное количество соединений, специфические свойства которых позволяют найти применение им в медицине и парфюмерно-косметической промышленности. Предложены схемы взаимопревращения основных компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и ели европейской.

Проведен детальный анализ изменчивости содержания и состава главных компонентов эфирных масел аборигенных видов хвойных растений (сосна обыкновенная, ель европейская) в течение года. Максимальное содержание эфирного масла наблюдается в весенние и зимние месяцы: 2,1 и 0,25% на а. с. м. для сосны и ели соответственно. Установлены колебания в содержании отдельных компонентов и фракций эфирных масел на протяжении календарного года. В летний период в маслах наблюдается повышенное количество кислородсодержащих соединений. Установленные тенденции необходимо учитывать при заготовке и переработке древесной зелени.

Изучена динамика содержания эфирного масла в древесной зелени основных лесообразующих пород хвойных растений (сосна обыкновенная, ель европейская) на протяжении их жизненного цикла. Показано, что содержание эфирных масел, а также компонентный состав существенно зависят от возраста растения. Максимальное содержание эфирного масла наблюдается в хвое сосны обыкновенной на уровне 2% на а. с. м. для растений 40–60-летнего возраста и 0,5% на а. с. м. – для ели европейской возрастом 40–80 лет.

Установлено, что в условиях урбанизированной среды хвойные породы растений активно накапливают токсичные элементы. Исследован элементный состав древесной зелени различных видов хвойных пород, произрастающих в условиях урбанизированной

среды и природоохранных зонах. Детальный анализ содержания и состава эфирных масел хвойных пород растений показал зависимость этих характеристик от количества токсичных элементов в хвое. Предположительно, наличие токсичных элементов в хвое приводит к изменению направлений реакций взаимопревращения основных компонентов эфирных масел в процессе биосинтеза. Изменения в компонентном составе эфирных масел хвойных пород под влиянием токсичных элементов может использоваться в качестве индикатора загрязненности территорий произрастания растений. Кроме того, под действием токсичных элементов происходит существенное перераспределение содержания основных компонентов в эфирном масле, что, несомненно, ведет к изменению их ценности как сырья.

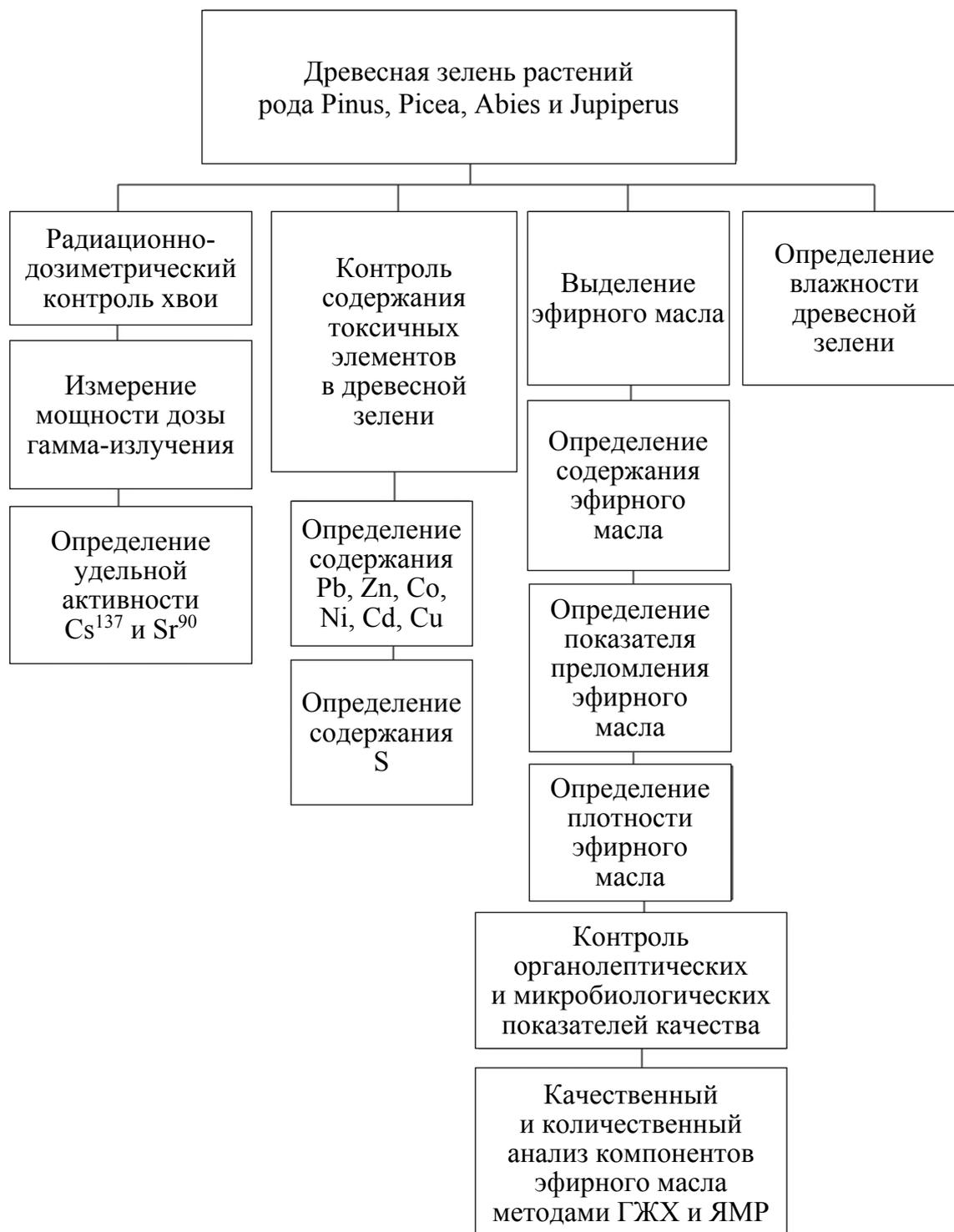
Исследовано накопление радиоактивных элементов в древесной зелени аборигенных видов хвойных растений, произрастающих на территориях, загрязненных радионуклидами. Показано, что Sr^{90} и Cs^{137} активно накапливаются в древесной зелени сосны обыкновенной и ели европейской. Наличие таких элементов в хвое растений приводит к длительному воздействию ионизирующего излучения на реакции формирования вторичных метаболитов растений. Впервые установлено, что под воздействием радиоактивных элементов существенно изменяются содержание и состав основных компонентов эфирных масел, выделенных из древесной зелени, отобранной с территории, подвергшейся радиационному загрязнению. Впервые доказано, что радиоактивные элементы существенно влияют на процессы биосинтеза вторичных метаболитов, а это приводит к изменению содержания отдельных компонентов и фракций эфирных масел. В растениях, произрастающих на территориях, подвергшихся радиационному загрязнению, отмечается снижение общего содержания эфирного масла. Влияние небольших доз радиации на хвойные растения подобно влиянию токсичных элементов. Во фракционном составе возрастает доля окисленных соединений. Для сосны обыкновенной наиболее резко на изменяющуюся радиационную обстановку реагирует в составе эфирного масла α -пинен и 3-карен, содержание которых изменяется практически в 2 раза. Для ели европейской такими соединениями выступают лимонен, камфен и 1,8-цинеол. Данные по изменчивости состава эфирных масел под влиянием радиоактивных элементов могут использоваться для мониторинга загрязненности лесных массивов радиоактивными элементами.

Проведен детальный анализ эфирного масла интродуцированных видов сосны (10 видов), ели (12 видов), пихты (12 видов) и можжевельника (5 видов). Определены наиболее перспективные для практического использования с точки зрения общего содержания эфирного масла и содержания ценных компонентов виды хвойных растений. Среди интродуцированных сосен наибольшее содержание эфирного масла наблюдалось для сосны корейской и кедрового стланика (около 1,5% на а. с. м.). По содержанию отдельных компонентов в эфирном масле наибольший интерес представляет сосна веймутова, жесткая и румелийская, в которых наблюдается высокое содержания компонентов, используемых фармацевтической и парфюмерной промышленностью. При изучении эфирного масла интродуцированных елей интерес вызывает ель канадская, для которой наблюдается высокое содержание эфирного масла (до 2,5% на а. с. м.). Кроме того, эфирное масло ели канадской в своем составе имеет высокое содержание камфоры. Изучено изменение содержания и состава эфирного масла ели канадской в течение года и под воздействием промышленных поллютантов. Эфирные масла интродуцированных видов пихты практически все имеют высокий выход, а также наличие в составе ценных компонентов, что позволяет использовать их для получения эфирных масел в промышленном масштабе. Для пихты сибирской и одноцветной проведено изучение состава эфирного масла в условиях урбанизированной среды. Эфирные масла различных видов можжевельника содержали, как правило, ограниченный набор компонентов, причем в составе масла доминировали 2–3 соединения. Для наиболее распространенного на территории Республики Беларусь можжевельника обыкновенного проведено изучение влияния урбанизированной среды на содержание и состав эфирного масла. В ограниченном количестве масла можжевельников могут использоваться для выделения отдельных компонентов.

Впервые для анализа сложных многокомпонентных смесей, таких как эфирные масла, был применен метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методом спектроскопии ЯМР проанализировали все эфирные масла, изученные в данной работе. Показано, что этот метод может с успехом использоваться для экспресс анализа содержания основных компонентов в эфирных маслах. Путем сравнения с данными хроматографического анализа выявлена хорошая сопоставимость полученных результатов.

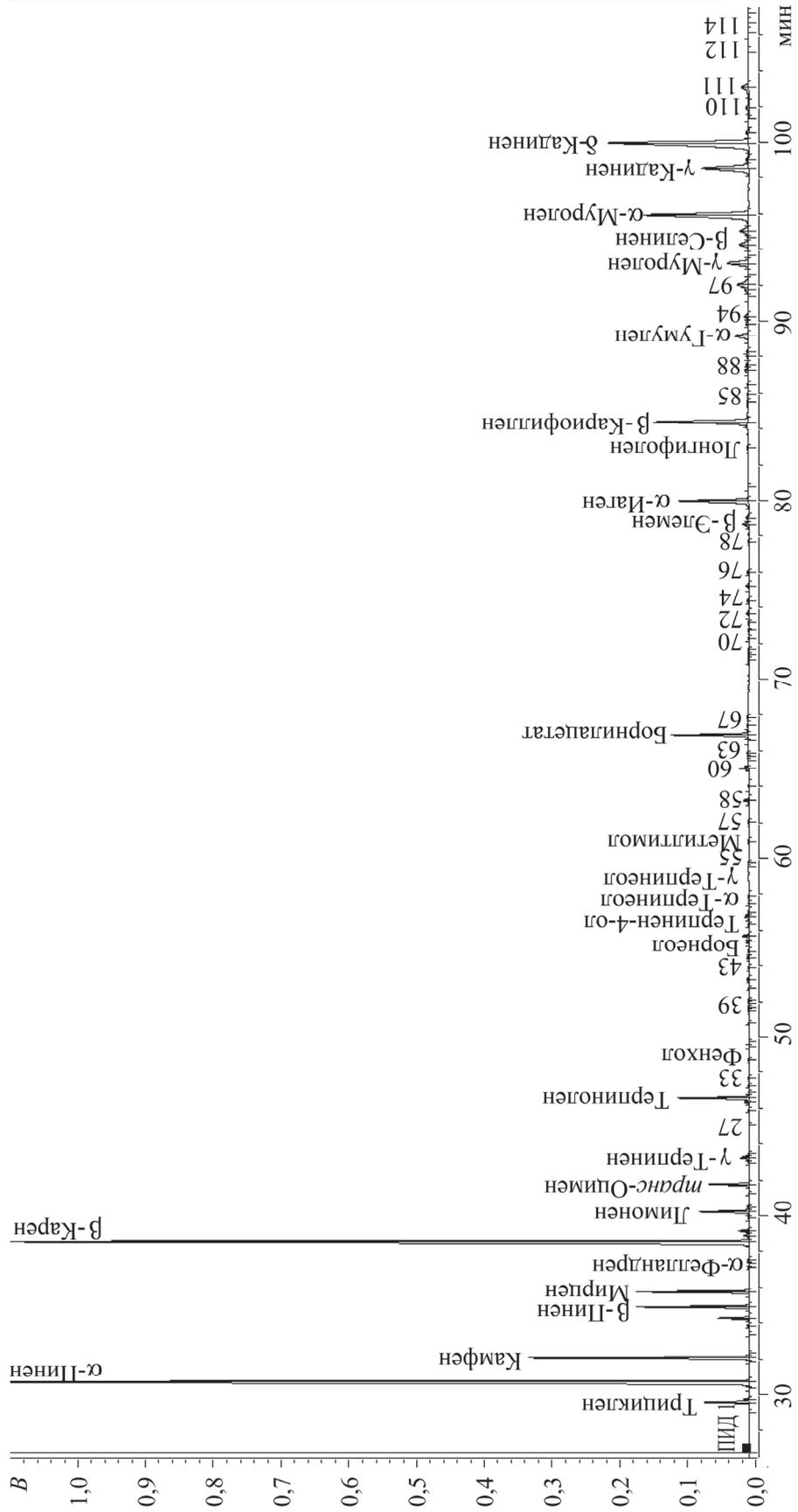
Установлено, что количественное содержание эфирного масла в древесной зелени основных хвойных лесообразующих пород Республики Беларусь достаточно для промышленного использования. Проведена оценка антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных пород растений. Установлено, что антимикробные свойства эфирных масел существенно зависят от содержания отдельных компонентов в масле для растений одного рода. К наиболее перспективным видам хвойных растений, эфирные масла которых обладают наибольшей антимикробной активностью, можно отнести ель колючую, ель канадскую, ель европейскую, пихту сибирскую и пихту одноцветную. Среднюю антимикробную активность продемонстрировали эфирные масла сосны и можжевельника. Все данные масла могут быть рекомендованы для использования в фармацевтической промышленности.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



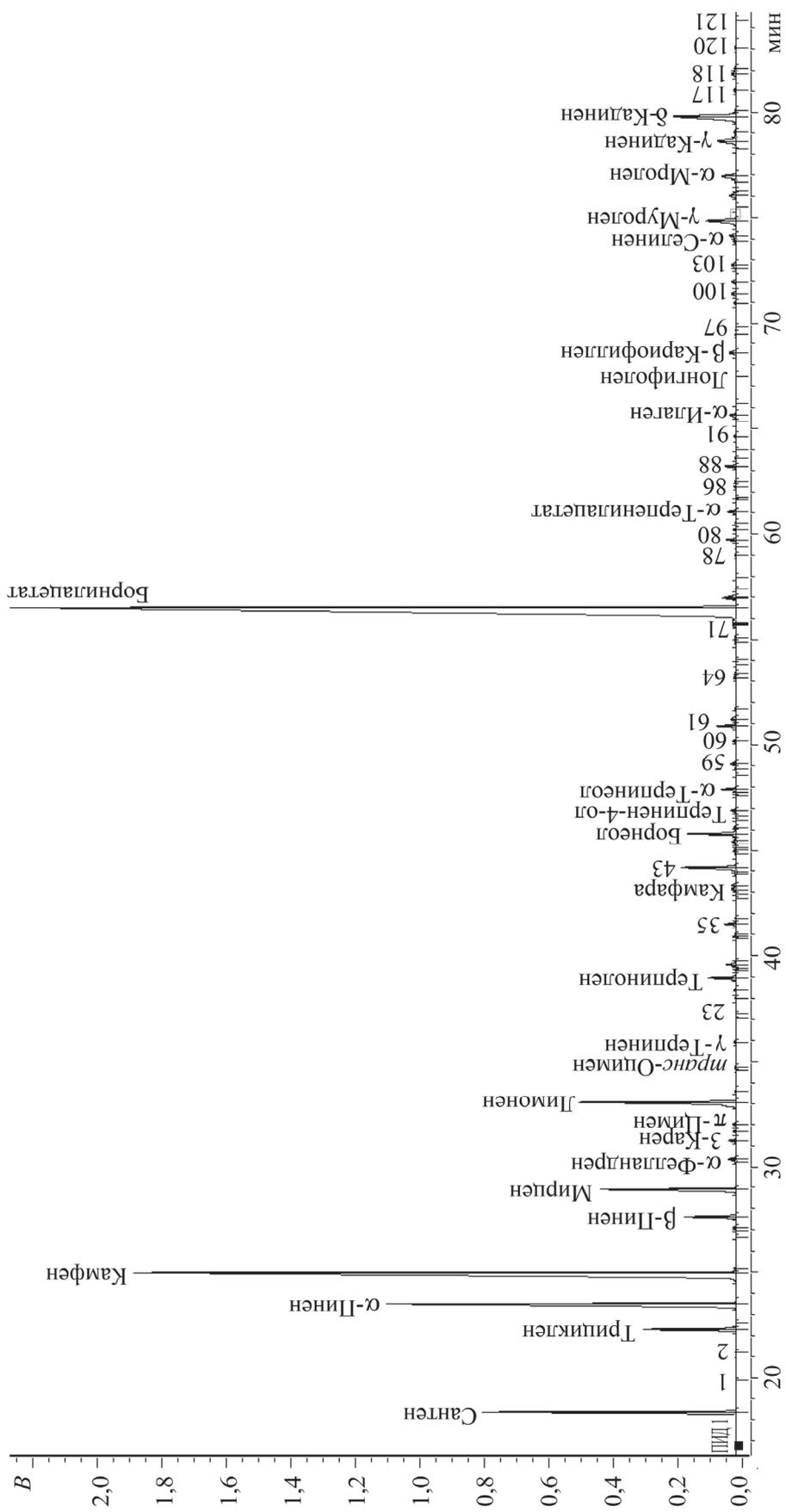
Общая структурная схема проведения исследований по изучению эфирных масел хвойных пород растений

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

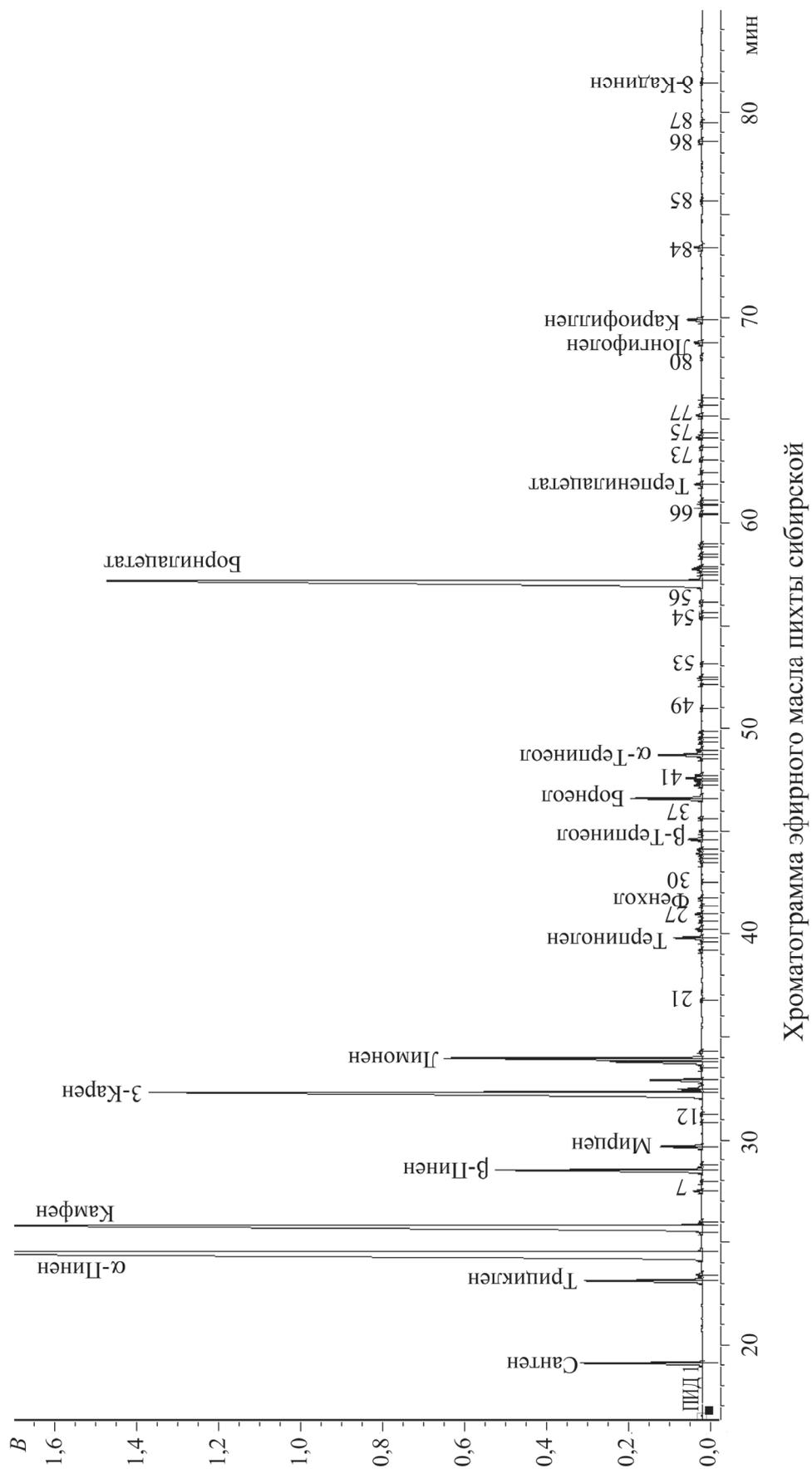


Хромоагограма эфирного масла сосны обыкновенной

ПРИЛОЖЕНИЕ 4



ПРИЛОЖЕНИЕ 5



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Статистический ежегодник Республики Беларусь. – Минск: Нац. стат. ком. Респ. Беларусь, 2020. – 436 с.
2. Малашевич, Д. Г. Лесное хозяйство Республики Беларусь: современное состояние и стратегические направления развития / Д. Г. Малашевич, Е. А. Дашкевич // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2016. – № 46. – С. 31–35.
3. Комплексная химическая переработка древесины / И. Н. Ковриенский [и др.]. – Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2002. – 347 с.
4. Hüsni, K. Can Baser. Handbook of essential oils: science, technology, and applications / K. Hüsni Can Baser, G. Buchbauer. – USA: Taylor and Francis Group. – 2010. – 975 p.
5. Французов, В. В. Тенденции мирового рынка косметических средств / В. В. Французов // Бюллетень иностранной коммерческой информации / Всероссийский научно-исследовательский конъюнктурный институт. – 2008. – № 79. – С. 12–15.
6. Ткаченко, К. Г. Эфиромасличные растения и эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / К. Г. Ткаченко // Вестник Удмуртского университета. – 2011. – № 1. – С. 88–100.
7. Тринич, И. Ф. Россия на мировом рынке парфюмерии и косметики / И. Ф. Тринич // Российский внешнеэкономический вестник. – 2006. – № 11. – С. 18–27.
8. Технология лекарств промышленного производства: учеб.: перевод с укр.: в 2 ч. – В. И. Чуешов [и др.]. – Винница: Нова Книга, 2014. – Ч. 1. – 696 с.
9. Ткаченко, К. Г. Эфирные масла как средства дезинфекции в ветеринарии / К. Г. Ткаченко // Научные ведомости белгородского государственного университета. Естественные науки. – 2009. – № 9. – С. 65–71.
10. Пономарева, Е. И. Применение эфирных масел в фармации / Е. И. Пономарева, Е. И. Молохова, А. К. Холов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 4. – С. 37–45.
11. Путырский, И. Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / И. Н. Путырский, В. Н. Прохоров. – М.: Махаон, 2000. – 656 с.

12. Вольфганг, С. В царстве запахов: эфирные масла и их действие / С. Вольфганг, У. Вайгершторфер. – М.: Навеус, 1997. – 144 с.
13. Мазнев, Н. И. Энциклопедия лекарственных растений / Н. И. Мазнев. – М.: Мартин, 2004. – 496 с.
14. Lamparsky, D. Einsatz der Headspace – Methode zur Bestimmung von Riechstoffen in Kosmetika / D. Lamparsky, I. Klimes // Parfumerie und Kosmetik. – 1985. – 407 p.
15. Hüsni, K. In Flavours and Fragrances / K. Hüsni, C. Başer, F. Demirci; ed. R. Berger. – Hannover: Springer, 2007. – P. 43–86.
16. Аюпова, Р. Б. Эфирные масла: достижения и перспективы, современные тенденции изучения и применения / Р. Б. Аюпова, З. Б. Сакипова, Р. Д. Дильбарханов // Вестник КазНМУ. – 2013. – Т. 5. – С. 74.
17. Sarkis, A. Essential Oils and Their Single Compounds in Cosmetics – A Critical Review / A. Sarkis, I. Stapten // Cosmetics. – 2018. – Vol. 5, no. 11. – P. 1–21.
18. Tongnuanchan, P. Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation / P. Tongnuanchan, S. Benjakul // Journal Food Sci. – 2014. – Vol. 79, no. 7. – P. R1231–R1248.
19. Essential oils: From extraction to encapsulation / A. E. Asbahi [et al.] // International Journal of Pharmaceutics. – 2015. – Vol. 483. – P. 220–243.
20. Essential Oils and volatiles: sample preparation and analysis // P. Rubiolo [et al.] // Flavour Fraagr. Journal. – 2010. – Vol. 25. – P. 282–290.
21. Ершов, Ю. В. Метилэритритолфосфатный (немевалонатный) путь биосинтеза изопреноидов / Ю. В. Ершов // Успехи биологической химии. – 2005. – Т. 45. – С. 307–354.
22. Биохимия растений / Л. А. Красильникова [и др.]. – Харьков: Торсинг, 2004. – 224 с.
23. Кретович, В. Л. Биохимия растений / В. Л. Кретович. – М.: Высш. шк., 1986. – 497 с.
24. Plant secondary metabolites: occurrence, structure and role in the human diet / A. Crozier [et al.]. – Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2006. – 372 p.
25. Хелдт, Г. В. Биохимия растений: пер. с англ. / Г. В. Хелдт. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2011. – 471 с.
26. Dewick, M. P. The Shikimate Pathway: Aromatic Amino Acids and Phenylpropanoids / M. P. Dewick // Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach. – John Wiley&Sons Ltd, 2009. – 539 p.

27. Бабкин, В. А. Экстрактивные вещества древесины лиственницы: химический состав, биологическая активность, перспективы практического использования / В. А. Бабкин // *Инноватика и экспертиза*. – 2017. – № 2 (20). – С. 210–223.

28. Induced chemical defenses in conifers: Biochemical and molecular approaches to studying their function / A. Schmidt [et al.]. – 2005. – Vol. 39. – P. 1–28.

29. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов / В. А. Бабкин [и др.]. – Новосибирск: СО РАН, 2011. – 236 с.

30. Племенков, В. В. Медико-биологические свойства и перспективы терпеноидов (изопреноидов) / В. В. Племенков, О. А. Тевс // *Химия растительного сырья*. – 2014. – № 4. – С. 5–20.

31. Селлар, В. Технология эфирных масел / В. Селлар. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2005. – 400 с.

32. Племенков, В. В. Введение в химию природных соединений / В. В. Племенков. – Казань: Казань, 2001. – 376 с.

33. Ловкова, М. Я. Биосинтез и метаболизм алкалоидов в растениях / М. Я. Ловкова. – М.: Наука, 1981. – 169 с.

34. Бриттон, Г. Биохимия природных пигментов / Г. Бриттон. – М.: Мир, 1986. – 422 с.

35. Методы контроля качества эфирных масел / И. П. Рудакова [и др.] // *Фармация*. – 2005. – № 3. – С. 3–5.

36. Химическая характеристика эфирных масел и исследование некоторых биологических активностей: критический обзор / Д. Виссал [и др.] // *Медикаменты (Базель)*. – 2016. – № 3 (4). – P. 25–45.

37. Эфирные масла: методы определения подлинности и выявления фальсификации. Обзор / И. В. Лапко [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 444–475.

38. Племенков, В. В. Химия изопреноидов: учеб. пособие / В. В. Племенков. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 2007. – 322 с.

39. Племенков, В. В. Химия изопреноидов. Биосинтез изопреноидов / В. В. Племенков // *Химия растительного сырья*. – 2005. – № 3. – С. 91–108.

40. Biosynthesis of isoprenoids in higher plants chloroplasts proceeds via a mevalonate independent pathway / H. Lichtenthaler [et al.] // *FEBS Lett.* – 1997. – Vol. 400. – P. 271–274.

41. Пасешниченко, В. А. Новый альтернативный путь биосинтеза изопреноидов у бактерий и растений / В. А. Пасешниченко // *Биохимия*. – 1998. – Т. 63, № 2. – С. 171–182.

42. Dubey, V. An overview of the non-mevalonate pathway for terpenoid biosynthesis in plants / V. Dubey, R. Bhalla, R. Luthra // *Journal Biosci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 637–646.

43. Племенков, В. В. Химия изопреноидов. Монотерпены / В. В. Племенков // *Химия растительного сырья.* – 2006. – № 2. – С. 63–87.

44. Degenhardt, J. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants / J. Degenhardt, T. G. Kollner, J. Gershenzon // *Phytochemistry.* – 2009. – Vol. 70. – P. 1621–1637.

45. Bowsher, C. *Plant biochemistry* / C. Bowsher, M. Steer, A. Tobin. – New York: Garland Science, 2008. – 639 p.

46. Основы биохимии вторичного обмена растений: учеб.-метод. пособие / Г. Г. Борисова [и др.]. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 128 с.

47. Чаховский, А. А. Эколого-биологические основы интродукции древесных растений в Белоруссии / А. А. Чаховский. – Минск: Наука и техника, 1991. – 223 с.

48. Шкутко, Н. В. Хвойные экзоты Белоруссии и их хозяйственное значение. – Минск: Наука и техника, 1970. – 267 с.

49. Пучкова, Т. В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2020. – 264 с.

50. Способ получения эфирного масла из шишек хвойных растений: пат. RU 2417094 / Р. Д. Колесникова, С. В. Караваев, А. И. Горовой, Д. К. Уваровская, В. А. Цюпко, Ю. Г. Тагильцев. – Опубл. 27.04.2011.

51. Способ получения эфирного масла из коры хвойных растений: пат. RU 2223776 / Ю. Г. Тагильцев, Р. Д. Колесникова, А. М. Орлов. – Опубл. 20.02.2004.

52. Ефремов, А. А. Метод исчерпывающей гидропародистилляции при получении эфирных масел дикорастущих растений / А. А. Ефремов // *Успехи современного естествознания.* – 2013. – № 7. – С. 88–94.

53. Schmidt, E. Production of essential oils / E. Schmidt // *Handbook of essential oils: science, technology, and application* / K. Hüsni Can Baser [et al.]; ed. by K. Hüsni Can Baser, Gerhard Buchbauer. – Taylor & Francis Group NY, 2010. – P. 83–119.

54. Чекушкина, Н. В. Состав эфирного масла лиственницы сибирской / Н. В. Чекушкина, Н. В. Шаталина, А. А. Ефремов // *Химия растительного сырья.* – 2008. – № 3. – С. 103–105.

55. Чекушкина, Н. В. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной / Н. В. Чекушкина, Т. В. Невзорова, А. А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 87–90.

56. Установка для обработки зелени пихты: пат. RU 2437925 / В. Н. Невзоров, В. А. Самойлов, Т. В. Невзорова, А. И. Ярум. – Оpubл. 29.04.2011.

57. Установка для переработки зелени пихты: пат. RU 2221843 / В. Н. Невзоров, М. Ю. Науменко, И. В. Голубев. – Оpubл. 20.01.2004.

58. Адамейт, Г. Р. Пихтоварение / Г. Р. Адамейт, М. П. Казанский. – М.: ГлТИЗ, 1995. – С. 18–19.

59. Биологически активная пищевая добавка: пат. RU 2201115 / В. И. Роцин, В. С. Султанов. – Оpubл. 27.03.2003.

60. Медников, Ф. А. Комплексное использование древесной зелени для получения лечебных препаратов и кормовых продуктов / Ф. А. Медников // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1976. – № 3. – С. 112–118.

61. Шанина, Е. В. Переработка древесной зелени сосны обыкновенной с использованием водно-этанольных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Е. В. Шанина; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2004. – 20 с.

62. Рубчевская, Л. А. Извлечение экстрактивных веществ из древесной зелени *Abies Sibirica* изопропиловым спиртом / Л. А. Рубчевская, Л. Н. Журавлева, Л. П. Рубчевская // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Экологические технологии. – 2009. – № 6. – С. 8–10.

63. Способ получения биологически активных веществ из древесной зелени пихты: пат. RU 2233868 / В. М. Чекуров, В. А. Хан, О. В. Мишукова. – Оpubл. 10.08.2004.

64. Способ получения CO₂-экстрактов: пат. RU 2205866 / Р. Г. Хисматуллин, С. В. Мамаев, В. А. Дегтев. – Оpubл. 02.06.2013.

65. Пономарева, Е. И. Оценка эффективности сверхкритической углекислотной экстракции эфирного масла из герани душистой (*Pelargonium graveolens l'her*) / Е. И. Пономарева, Е. Н. Молохова // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 26–34.

66. Способ получения экстракционного эфирного масла: пат. RU 2396309 / О. Г. Панькив, В. В. Полянская, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень. – Оpubл. 10.08.2010.

67. Сравнительный анализ состава пихтового масла, полученного водно-паровой дистилляцией и эфиромасличной фракции

СО₂-экстракта лапки пихты сибирской / В. Н. Сидельников [и др.] // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 79–85.

68. Зингель, Т. Г. Фосфолипидные концентраты древесной зелени хвойных растений: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Т. Г. Зингель. – Красноярск, 1990. – 392 л.

69. Ягодин, В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / В. И. Ягодин; под ред. Ю. И. Холькина. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 223 с.

70. Роторно-пульсационный экстрактор с направляющими лопастями: пат. RU 2309791 / Г. Е. Иванец, Е. А. Светкина, С. В. Грунич, А. З. Ядута. – Опубл. 10.11.2007.

71. Хмелев, В. Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: монография / В. Н. Хмелев, О. В. Попова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 160 с.

72. Антонов, В. И. Экстракционная переработка древесной зелени пихты и кедра сибирских / В. И. Антонов, В. И. Ягодин // Лесной журнал. – 2007. – № 5. – С. 89–93.

73. Анашенков, С. Ю. Водно-щелочная экстракция древесной зелени. Влияние конструктивных особенностей экстрактора роторно-пульсационного типа и гидромодуля на выход экстрактивных веществ / С. Ю. Анашенков, В. И. Роцин, О. А. Чернышова // Химия растительного сырья. – 2008. – № 3. – С. 65–70.

74. Барановский, С. В. Интенсификация процесса экстракции коры лиственницы сибирской: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / С. В. Барановский; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2005. – 24 с.

75. Мирошниченко, В. В. Способ выделения эфирных масел из хвойной древесной зелени / В. В. Мирошниченко // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24–26 апр. 2012 г./ Алтайский университет; редкол.: Н. Г. Базарова, В. И. Маркин. – Барнаул, 2012. – С. 378–379.

76. Выход и состав выделяемого различными способами пихтового масла / О. Г. Панькив [и др.] // Химия растительного сырья. – 2009. – № 3. – С. 95–98.

77. Osman, S. M. E. Physical and chemical analysis of some imported essential oils in the Sudanese market / S. M. E. Osman, H. A. El-Obeid, M. H. Ayoub // Afr. Journal Pharm. Pharmacol. – 2012. – Vol. 6. – P. 1477–1481.

78. Способ экспресс-оценки качества ароматных (эфирных) масел и продуктов на их основе: пат. RU 2327985 / Т. А. Кучменко, Е. Ю. Буйлова. – Оpubл. 27.06.2008.

79. Сур, С. В. Методы выделения, идентификации и определения терпеновых соединений / С. В. Сур // Химико-фармацевтический журнал. – 1990. – Т. 24, № 5. – С. 42–50.

80. Мискиджьян, С. П. Полярография лекарственных препаратов. – Киев: Вища школа, 1976. – 232 с.

81. Current chromatography / M. R. Forim [et al.]. – 2015. – Vol. 2, no. 1. – P. 20–31.

82. Joshi, D. Herbal drugs and fingerprints. Evidence based herbal drugs / D. Joshi. – Springer, 2012. – 252 p.

83. Reduced time HPLC analyses for fast quality control of citrus essential oils / M. Russo [et al.] // Journal Essent. Oil Res. – 2015. – Vol. 27, no. 4. – P. 307–315.

84. Ключев, Н. А. Применение физико-химических методов в анализе эфирных масел / Н. А. Ключев, В. А. Змуреенко, Н. С. Евтушенко // Фармация. – 1986. – Т. 35, № 1. – С. 76.

85. Писарев, Д. И. Методы выделения и анализа эфирных масел / Д. И. Писарев, О. О. Новиков // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Медицина, фармация. – 2012. – № 10–2 (129). – С. 25–30.

86. Merlot, G. Analyse de melanges complexes sur le couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrometrie infrarouge par transformee de fourier equipe de colonnes capillaries / G. Merlot, V. Lacroix, M. T. Romon // Talanta. – 1986. – Vol. 33, no. 4. – P. 229–310.

87. Морозов, С. В. Проблемы комплексного химического профилирования лекарственных растений / С. В. Морозов, Н. И. Ткачев, А. В. Ткачев // Химия растительного сырья. – 2018. – № 4. – С. 5–28.

88. Компонентный состав корней двух видов *Orgopaloх* (Araliaceae) / Е. С. Жестовская [и др.] // Химия растительного сырья. – 2019. – № 4. – С. 233–242.

89. Steinmann, D. Recent advances on HPLC/MS in medical plant analysis / D. Steinmann, M. Ganzera // Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis. – 2011. – Vol. 55, no. 4. – P. 744–757.

90. Wishart, D. S. Standardizing the experimental conditions for using urine in NMR-based metabolomic studies with a particular focus on diagnostic studies: a review/ Wishart, D. S., D. S. Wishart //

TrAC Trends in analytical chemistry. – 2008. – Vol. 27, no. 3. – P. 228–237.

91. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: материалы XVI Всерос. конф. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. – С. 216–218.

92. Gowda, G. N. Can NMR solve some significant challenges in metabolomics? / G. N. Gowda, D. Raftery // Journal of Magnetic resonance. – 2015. – Vol. 260. – P. 144–160.

93. Ладыгин, В. В. Способы получения, состав и свойства эфирных масел / В. В. Ладыгин // Масличное сырье и растительные масла. – 2011. – № 1. – С. 8–15.

94. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.

95. Левин, Э. Д. Переработка древесной зелени / Э. Д. Левин, С. М. Репях. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 120 с.

96. Горностаева, Л. И. Схема исследования эфирных масел древесной зелени. Изучение химического состава древесной зелени. Методические основы / Л. И. Горностаева, С. М. Репях, Э. Д. Левин. – Рига: Зинатне, 1983. – С. 48–52.

97. Испытания эфирных масел [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ilab-inbi.ru/services/analysis/ispytaniya-efrnyhmasel> (дата обращения: 05.04.2021).

98. Терпеноиды хвойных растений / В. А. Пентегова [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1987. – 98 с.

99. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпеноидов сосняков средней сибире / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.

100. Рогов, В. А. Использование летучих терпеноидов сосновых лесов в оздоровлении воздушной среды замкнутых объемов помещений / В. А. Рогов // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 67–72.

101. Фуксман, И. Л. Влияние природных и антропогенных факторов на метаболизм веществ вторичного происхождения у древесных растений: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.16 / И. Л. Фуксман; Ин-т леса Корельского научного центра РАН. – СПб., 1999. – 42 с.

102. Войткевич, С. А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / С. А. Войткевич. – М.: Реал, 1999. – 248 с.

103. Горностаева, Л. И. О монотерпенах эфирных масел хвойных пород Сибири / Л. И. Горностаева, С. М. Репях, Э. Д. Левин // Химия природных соединений. – 1977. – № 6. – С. 784–786.
104. Горностаева, Л. И. Состав сесквитерпенов хвойных эфирных масел семейства *Pinaceae* / Л. И. Горностаева, С. М. Репях, Э. Д. Левин // Химия древесины. – 1981. – № 5. – С. 111–113.
105. Горностаева, Л. И. Свободные кислоты эфирных масел семейства *Pinaceae* / Л. И. Горностаева, С. М. Репях, Э. Д. Левин // Химия древесины. – 1979. – № 4. – С. 93–96.
106. Горностаева, Л. И. Состав фенолов эфирных масел хвойных пород Сибири / Л. И. Горностаева, С. М. Репях, Э. Д. Левин // Химия древесины. – 1978. – № 1. – С. 109–111.
107. Васильев, А. Е. Функциональная морфология секреторных клеток растений / А. Е. Васильев. – Л.: Наука, 1977. – 208 с.
108. Степень, Р. А. Содержание и состав терпеновых компонентов эфирного масла отдельных частей сосны обыкновенной / Р. А. Степень, Л. С. Климова // Химия древесины. – 1985. – № 4. – С. 101–106.
109. Динамика распределения монотерпенов в обыкновенной сосне / Ю. А. Полтавченко [и др.] // Биологические науки. – 1968. – № 10. – С. 71–76.
110. Акимов, Ю. А. Количественное содержание компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и сосны крымской в течение вегетации / Ю. А. Акимов, Г. Н. Нилов, Л. Н. Лиштванова // Растительные ресурсы. – 1973. – Т. 9, вып. 4. – С. 562–566.
111. Essential oil composition and plant-insect relation in Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) / A. Maciag [et al.] // Food Chemistry and Biotechnology. – 2007. – Vol. 71, no. 1008. – P. 71–95.
112. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер; под ред. А. А. Леоновича. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.
113. Исследование эфирного масла корней ели обыкновенной *Picea abies* (L.) N. Karst семейства *Pinaceae* / Д. К. Гуляев [и др.] // Фармация и фармакология. – 2017. – Т. 5, № 6. – С. 36–48.
114. Васильев, С. Н. Экстрактивные вещества древесной зелени *Picea abies* (L.) Karst / С. Н. Васильев, В. И. Роцин, С. Фелеке // Растительные ресурсы. – 1996. – Вып. 1. – С. 151–17.
115. Klimuk, A. A. A lower cretaceous seed cones provides the earliest fossil record for *Picea* (*Pinaceae*) / A. A. Klimuk, R. A. Stockey // American Journal of Botany. – 2012. – Vol. 99. – P. 1069–1082.

116. Степень, Р. А. Летучие терпеноиды сосновых лесов: монография / Р. А. Степень, С. М. Репях. – Красноярск: СибГТУ, 1998. – 396 с.

117. Гуляев, Д. К. Сезонная изменчивость компонентного состава эфирного масла древесной зелени *Picea abies* (*Pinaceae*) / Д. К. Гуляев, В. Д. Белоногова, П. С. Мащенко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7. – С. 14–19.

118. 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.

119. Korica, A. Seasonal variations in essential oil content and quality of Scots pine and Norway spruce foliage / A. Korica, O. Polis, K. Spalvis // Mežzinātne. – 2011. – No. 24 (57). – P. 93–104.

120. Петренко, Е. С. Изменчивость числа смоляных каналов в хвое сосны обыкновенной / Е. С. Петренко // Лесоведение. – 1967. – № 6. – С. 76–83.

121. Лобанов, В. В. Влияние биоценологических факторов на содержание и состав пихтового масла / В. В. Лобанов, Р. А. Степень // Хвойные бореальные зоны. – 2004. – Вып. 2. – С. 148–155.

122. Ефремов, Е. А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края / Е. А. Ефремов, А. А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 135–138.

123. Полтавченко, Ю. А. Эволюция биосинтеза монотерпеновых в семействе сосновых / Ю. А. Полтавченко, Г. А. Рудаков // Растительные ресурсы. – 1973. – Т. 9, вып. 4. – С. 481–493.

124. Чернодубов, А. И. Изменчивость состава эфирного масла и ее значение для селекции и семеноводства сосны в ЦЧО: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук: 06.03.01 / А. И. Чернодубов. – Воронеж, 1978. – 24 с.

125. Максимов, В. М. Популяционная структура *Pinus sylvestris* (*Pinaceae*) по составу монотерпенов в Среднерусской лесостепи: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук: 06.03.01 / В. М. Максимов. – Воронеж, 2004. – 48 с.

126. Бардышев, И. И. Изменение химического состава эфирных масел индивидуальных сосен во время вегетационного периода / И. И. Бардышев, Б. Г. Ударов // Доклады АН БССР. – 1978. – Т. XXII, № 10. – С. 947–950.

127. Есякова, О. А. Ассимиляционный аппарат ели сибирской как индикатор загрязнения городской атмосферы / О. А. Есякова, В. М. Воронин, Р. А. Степень // Хвойные бореальные зоны. – 2008. – XXI, № 1. – С. 109–112.

128. Study of the essential oil composition of *Pinus sylvestris* from Turkey / O. Ustun [et al.] // Химия природных соединений. – 2006. – No. 1. – С. 22–25.

129. Judzentiene, A. Chemical Composition on Essential Oils from Needles of *Pinus sylvestris* L. Grown in Northern Lithuania / A. Judzentiene, E. Kupcinskiene // Journal of Essential Oil Research. – 2008. – Vol. 20, no. 1. – P. 26–29.

130. Степень, Р. А. Состав эфирного масла и летучих терпеноидов побегов *Pinus sylvestris* L. в Средней Сибири / Р. А. Степень // Растительные ресурсы. – 1995. – Вып. 4. – С. 63–70.

131. Гут, Р. Т. Химический состав монотерпенов как показатель географической изменчивости сосны обыкновенной / Р. Т. Гут, Г. Т. Криницкий // Известия вузов. Лесной журнал. – 1989. – № 3. – С. 85–88.

132. Ioannou, E. The genus *Pinus*: a comparative study on the needle essential oil composition of 46 pine species / E. Ioannou, A. Koutsaviti, O. Tzakou // Phytochem Rev. – 2014. – No. 13. – P. 741–768.

133. Changes in the composition of volatile monoterpenes and sesquiterpenes of *Pinus armandi*, *P. Tabulae formis* and *P. Bungeana* in Northwest China / H. Chen [et al.] // Химия природных соединений. – 2006. – No. 5. – С. 430–433.

134. Aromaactive compounds of *Pinus densiflora* (red pine) needles / E. J. Yu [et al.] // Flavour and fragrance journal. – 2004. – Vol. 19, issue 6. – P. 532–537.

135. Variability of the Needle Essential Oils of *Pinus peuce* from Different Populations in Montenegro and Serbia / B. Nikolic [et al.] // Chemistry & Biodiversity. – 2008. – Vol. 5, issue 7. – P. 1377–1388.

136. Essential Oil Variability in Natural Populations of *Picea omorika*, a Rare European Conifer / B. Nicolic [et al.] // Chemistry & Biodiversity. – 2009. – Vol. 6, issue 7. – P. 1377–1388.

137. Stevanovic-Janezic, T. A. Insight into genetic similarities of geographically isolated Serbina spruce population based on the terpenoid composition of volatile needle oils / T. Stevanovic-Janezic, V. Isajev, W. Lange // Holz als Roh und Werkstoff. – 1993. – Vol. 51. – P. 283.

138. Кулагин, А. А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей / А. А. Кулагин, Ю. А. Шагиева – М.: Наука, 2005. – 190 с.

139. Вопросы фитоиндикации и мониторинга загрязнения атмосферного воздуха с помощью древесных растений / И. А. Добровольский [и др.] // Мониторинговые исследования лесных экосистем степной зоны, их охрана и рациональное использование: межвузовский сборник научных трудов. – 1988. – С. 62–68.

140. Черненко, Т. В. Рост сосны обыкновенной в окрестностях металлургического комбината «Североникель» / Т. В. Черненко, А. В. Макаров // Лесоведение. – 1996. – № 5. – С. 72–76.

141. Григорьев, Ю. С. Влияние техногенного загрязнения воздушной среды на состояние зимнего покоя сосны обыкновенной / Ю. С. Григорьев, Н. В. Пахарькова // Экология. – 2001. – № 6. – С. 471–473.

142. Хвойные леса Беларуси в современных климатических условиях (дендроклиматический анализ) / В. Н. Киселев [и др.]. – Минск: Право и экономика, 2010. – 202 с.

143. Биохимические индикаторы стрессового состояния древесных растений / Н. Е. Судачкова [и др.]; под общ. ред. Н. Е. Судачкова. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997. – 176 с.

144. Шергина, О. В. Оценка состояния урбоэкосистемы по параметрам древесных растений и почвенного покрова: на примере г. Иркутска: автореф. дис. ... канд. биол. наук / О. В. Шергина; Сибирский институт физиологии и биохимии растений Сибирского отделения РАН. – Иркутск, 2006. – 19 с.

145. Дюков, В. В. Интегральная оценка качества окружающей среды промышленного центра по состоянию древесно-кустарниковых сообществ и лишайников: автореф. дис. ... канд. геогр. наук / В. В. Дюков; Владимирский государственный университет. – М., 2004. – 24 с.

146. Смит, У. Х. Поглощение загрязняющих веществ растениями. Загрязнение воздуха и жизнь растений / Уильям Х. Смит; под ред. М. Трешноу. – Л.: Гидрометиздат, 1988. – С. 460–493.

147. Неверова, О. А. Экологическая оценка состояния древесных растений и загрязнения окружающей среды промышленного города (на примере г. Кемерово): автореф. дис. ... д-ра биол. наук /

О. А. Неверова; Кемеровский технол. ин-т пищ. пром-сти. – М., 2004. – 40 с.

148. Павлов, И. Н. Изучение сорбции фтора в листьях древесных растений / И. Н. Павлов // Химия растительного сырья. – 1998. – С. 37–43.

149. Лысиков, А. Б. Влияние автомагистрали на почвенно-экологические условия сосновых насаждений / А. Б. Лысиков // Лесоведение. – 1996. – № 2. – С. 73–84.

150. Бусько, Е. Г. Современные методологические подходы в биоиндикации при фитомониторинге промышленного загрязнения природных экосистем / Е. Г. Бусько, Е. Н. Мешечко // Влияние антропогенных факторов на состояние и динамику экосистем Полесья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., 14–15 нояб. 2001 г. – Брест: БрГУ имени А. С. Пушкина. – 2001. – С. 42–50.

151. Кобата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кобата-Пендиас, Х. Пендиас; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

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

153. Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природных ресурсов и окружающей среды Респ. Беларусь, Ин-т природопользования Нац. академии наук Беларуси. – Минск: Белтаможсервис, 2010. – 150 с.

154. Савастенко, А. А. Состояние окружающей среды и природопользование города Минска / А. А. Савастенко, А. В. Яковенко; под общ. ред. А. Н. Боровикова. – Минск: Бел НИЦ «Экология», 2014. – 98 с.

155. Tyler, G. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates / G. Tyler, A. M. Balsberg-Pahlsson, G. Bengtsson // Water Air Soil Pollut. – 1989. – Vol. 47, no. 3–4. – P. 189–215.

156. Verkleij, J. A. Mechanisms of metal tolerance in higher plants / J. A. Verkleij, H. Schat // Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolution Aspects. – Boca Raon: CRC Press. – 1990. – P. 179–193.

157. Фокин, А. Д. Биофильность и ксенобиотичность как факторы корневого поступления и распределения элементов по органам растений / А. Д. Фокин, А. А. Лурье, А. С. Пельтцер // Экология. – 1996. – № 6. – С. 415–419.

158. Гончарова, Н. В. Растения и антропогенные стрессоры / Н. В. Гончарова. – Минск: Триолета, 2005. – 112 с.

159. Игнатенко, А. А. Аминокислотный обмен древесных растений в условиях промышленного загрязнения / А. А. Игнатенко, В. П. Тарабрин // Газоустойчивость растений. – 1975. – Вып. 3. – С. 48–58.

160. Jager, H. J. Die Bedeutung stoffwechselphysiologischer Reaktionen von Pflanzen als Kenngrößen für SO₂-Immissionswirkungen / H. J. Jager, H. Klein // Phytopathol. Zs. – 1977. – Vol. 89, no. 2. – S. 128–134.

161. Study of the essential oil of *Thymus baeticus* Boiss / M. M. Cabo [et al.] // Planta Medica Phytotherapy. – 1990. – Vol. 29. – P. 197–202.

162. Барахтенова, Л. А. Диагностика устойчивости сосновых лесов при техногенном загрязнении: в 2 ч. Ч. II. Физиологический тест / Л. А. Барахтенова // Сибирский биологический журнал. Известия СО АН СССР. – 1991. – Вып. 6. – С. 46–55.

163. Сергейчик, С. А. Методы фитоконтроля загрязнения природной среды / С. А. Сергейчик, Е. А. Сидорович, А. А. Сергейчик. – Минск: БелНИИНТИ, 1991. – 76 с.

164. Барахтенова, Л. А. Влияние поллютантов на обмен веществ и состояние сосны обыкновенной. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 184 с.

165. Schmeink, V. Studies on the content of tree amino acids in needles of undamaged and damaged spruce trees at a natural habitat / V. Schmeink, A. Wild // Plant Physiology. – 1990. – Vol. 136. – P. 66–71.

166. Лукнер, М. Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и животных / М. Лукнер. – М.: Мир, 1979. – 648 с.

167. Запрометов, М. М. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / М. М. Запрометов. – М.: Наука, 1993. – 272 с.

168. Janes, J. P. Reaction of resistant, tolerant and susceptible tomato varieties to *Verticillium* wilt / J. P. Janes, P. Crill // Plant disease reporter. – 1975. – Vol. 59. – P. 3–6

169. Benoit, L. F. The influence of ozone on *Pinus strobes* L. Pollen germination / L. F. Benoit, J. Scelly, L. D Moora // Can. Journal Forest Res. – 1983. – Vol. 13, no. 1. – P. 184–187.

170. Третьякова, И. Н. Пыльца сосны обыкновенной в условиях экологического стресса / И. Н. Третьякова, Н. Е. Носкова // Экология. – 2004. – № 1. – С. 26–33.

171. Экология / В. В. Денисов [и др.]. – М.: Вузовская книга, 2002. – 728 с.

172. Сидорович, Е. А. Оптимизация промышленно-городской среды средствами озеленения / Е. А. Сидорович, С. А. Сергейчик, А. А. Сергейчик // Обзорная информация. Охрана и улучшение городской среды. – Минск: БелНИИНТИ Госплана БССР, 1990. – 63 с.

173. Щербатюк, А. П. Растения как индикаторы состояния урбанизированных экосистем / А. П. Щербатюк // Вестник ЗабГУ. – 2013. – № 2 (93). – С. 56–60.

174. Biochemical response of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) towards 14-month exposure to ozone and acid mist: Part I. – Effects on polyphenol and monoterpene metabolism / W. Heller [et al.] // Environmental Pollution. – 1990. – Vol. 64, no. 3–4. – P. 353–366.

175. Schneider, B. U. Effects of sulphuric acid and nitrogen deposition on mineral nutrition of *Picea abies* (L.) Karst / B. U. Schneider, M. Kaupenjohann, W. Zech // Ann. Sci. Forest. – 1989. – Vol. 46, no. 6. – P. 599–603.

176. Оценка физиолого-биохимических показателей для диагностики поражения поллютантами сосны обыкновенной / И. Л. Фуксман [и др.] // Лесоведение. – 1997. – № 1. – С. 57–63.

177. Сидорович, Е. А. Устойчивость интродуцированных растений к газообразным соединениям серы в условиях Белоруссии / Е. А. Сидорович, Н. В. Гетко. – Минск: Наука и техника, 1979. – 72 с.

178. Katz, M. Effect of sulphur dioxide on vegetation / M. Katz, A. W. McCallum // Nat. Research Council Can. – Ottawa. – 1939. – 218 p.

179. Turunen, M. A review of the response of epicuticular wax of conifer needles to air pollution / M. Turunen, S. Huttunen // Journal Environ. Qual. – 1990. – Vol. 19, no. 1. – P. 35–45.

180. Fowler, D. Removal of sulphur and nitrogen compounds from the atmosphere in rein and fERENCE of the ecological impact acid precipitation / D. Fowler. – Oslo, 1980. – P. 22–32.

181. Sutinen, S. Cytology of Norway spruce needles / S. Sutinen // Cytologische Befunde an Pichtennadeln. Teil II. Europ. Journal For. Pathol. – 1987. – Vol. 17. – P. 42–48.

182. Сергейчик, С. А. Экологическая физиология хвойных пород Беларуси в техногенной среде / С. А. Сергейчик, А. А. Сергейчик, Е. А. Сидорович. – Минск: Беларуская навука, 1998. – 199 с.

183. Акимов, Ю. А. Содержание и состав летучих терпеноидов у древесных растений в условиях загрязнения воздушной среды / Ю. А. Акимов, В. В. Пушкарь, С. И. Кузнецов // Биологически

активные вещества растений. – Ялта: Никитский ботанический сад, 1989. – С. 70–79.

184. Juttnee, F. Changes of monoterpene concentrations in needles of pollutions injured *Picea abies* exhibiting mountain yellowing / F. Juttnee // *Physiol. Plant.* – 1988. – Vol. 72, no. 1. – P. 48–56.

185. Мальхотра, С. С. Биохимическое и физиологическое действие приоритетных загрязняющих веществ / С. С. Мальхотра, А. А. Хан // *Загрязнение воздуха и жизнь растений.* – 1988. – С. 26–38.

186. Moore, T. C. *Biochemistry and physiology of plant hormones* / T. C. Moore. – Berlin: Springer-Verlag, 1985. – 74 p.

187. Рощина, В. Д. Выделительная функция высших растений / В. Д. Рощина, В. В. Рощина. – М.: Наука, 1989. – 214 с.

188. Химический состав смоляных кислот живицы и канифоли различных лесохимических предприятий / И. И. Бардышев [и др.] // *Гидролизная и лесохимическая промышленность.* – 1972. – № 2. – С. 14–15.

189. Подсочка и побочное пользование лесом / А. В. Грязькин и [др.]. – М.: Экология, 1993. – 304 с.

190. Фуксман, И. Л. Роль вторичных метаболитов в физиолого-биохимических механизмах реакции сосны обыкновенной на стресс / И. Л. Фуксман // *Вестник Башкирского университета.* – 2001. – № 2. – С. 131–133.

191. Физиолого-биохимическая индикация состояния сосны обыкновенной в связи с воздействием промышленных поллютантов / И. Л. Фуксман [и др.] // *Экология.* – 1997. – № 3. – С. 213–217.

192. Bucher, I. V. Einfluss von SO₂ auf terpenemissionen von Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) / I. V. Bucher // *Materials XII Intern. Arbeitstagung forstlicher Rauchscadenssachverständiger, IUFRO.* – 1982. – S. 1–4.

193. Сотникова, О. В. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // *Химия растительного сырья.* – 2001. – № 1. – С. 79–84.

194. Неверова, О. А. Изучение терпеновой фракции эфирного масла хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей в условиях породного отвала кедровского угольного разреза / О. А. Неверова, О. Л. Цандекова // *Химия растительного сырья.* – 2017. – № 2. – С. 100–106.

195. Judzentiene, A. Changes in the Essential Oil Composition in the Needles of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Under Anthropogenic

Stress / A. Judzentiene, A. Stikliene, E. Kupcinskiene // The Scientific World Journal. – 2007. – Vol. 7 (S1). – P. 141–150.

196. Judzentiene, A. The essential oil qualitative and quantitative composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. growing along industrial transects / A. Judzentiene, A. Stikliene, E. Kupcinskiene // Environmental Pollution. – 2008. – Vol. 155. – P. 481–491.

197. Компонентный состав эфирного масла почек *Pinus sylvestris* L., произрастающих в урбоусловиях Томского района / Н. Э. Коломиец [и др.] // Химия растительного сырья. – 2019. – № 1. – С. 181–190.

198. Степень, Р. А. Влияние антропогенного загрязнения среды на содержание и состав эфирного масла хвои ели / Р. А. Степень, О. А. Есякова // Хвойные бореальные зоны. – 2007. – № 1. – С. 122–127.

199. Степень, Р. А. Влияние техногенных выбросов на состояние пригородных лесов Красноярска / Р. А. Степень, Р. А. Коловский, Г. С. Калачева // Экология. – 1996. – № 6. – С. 410–414.

200. Неверова, О. А. Химический состав хвои ели сибирской в условиях техногенного загрязнения г. Кемерово / О. А. Неверова // Сибирский экологический журнал. – 2002. – № 1. – С. 59–65.

201. Стратегический план развития лесного хозяйства Беларуси / М-во лесного хоз-ва Респ. Беларусь, Ин-т леса НАН Беларуси. – Минск: БГТУ, 1997. – 177 с.

202. Кизеев, А. Н. Накопление радионуклидов в древесной растительности в индустриально развитых регионах Кольского полуострова / А. Н. Кизеев, А. Н. Никанов // Экология человека. Окружающая среда. – 2006. – № 1. – С. 38–41.

203. Мельник, Н. А. Радиоэкологические исследования хвойных пород деревьев / Н. А. Мельник, А. Н. Кизеев // Вестник МГТУ. – 2006. – Т. 9, № 3. – С. 429–433.

204. Bunzl, K. Interception and retention of Chernobyl – derived ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{106}Ru in spruce stand / K. Bunzl, W. Schimmack, K. Kreutzer // Sci. Total Environ. – 1989. – Vol. 78. – P. 75–78.

205. Варфаламеева, К. В. Особенности формирования радиоактивного загрязнения лесной экосистемы после аварии на ЧАЭС / К. В. Варфаламеева // Радиационная гигиена. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 48–54.

206. Молчанова, И. В. Радиоэкологическое изучение почвенно-растительного покрова сопряженных участков ландшафта в зоне Чернобыльской АЭС / И. В. Молчанова, Е. Н. Каравеева, Н. В. Куликов // Экология. – 1990. – № 3. – С. 30–35.

207. Тихомиров, Ф. А. Распределение и миграция радионуклидов в лесах ВУРС при радиоактивных выпадениях / Ф. А. Тихомиров // Экологические последствия аварии на Южном Урале. – М.: Наука, 1993. – С. 21–39.

208. Жученко, Ю. М. Закономерности распределения радионуклидов чернобыльского генезиса по различным типам ландшафтов: в 5 ч. / Ю. М. Жученко // Радиобиологический съезд, Киев, 20–25 сент. 1993 г. – Киев, 1993. – Ч. 1. – С. 363.

209. Коробова, Е. М. Ландшафтно-геохимический подход к изучению загрязнения некоторых природных геосистем в дальней зоне воздействия аварии на ЧАЭС / Е. М. Коробова // Радиационные аспекты Чернобыльской аварии. – 1993. – Т. 1. – С. 225–231.

210. Акумуляцыя радыёнуклідаў у прыродна-раслінных комплексах Беларусі / Б. І. Якушаў [і інш.] // Весці АН БССР. – Сер. біял. навук. – 1991. – № 3. – С. 54–62.

211. Гончаров, Е. А. Распределение техногенных и естественных радионуклидов в лесных экосистемах заповедника «Большая кокшага» / Е. А. Гончаров, Д. И. Пигалин // Вестник ПГТУ. Лес. Экология. Природопользование. – 2013. – № 4 (20). – С. 76–87.

212. Переволоцкий, А. Н. Распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr в лесных биогеоценозах / А. Н. Переволоцкий. – Гомель: РНИУР, 2006. – 255 с.

213. Sparrow, A. H. Prediction of the sensitivity of plants to chronic gamma irradiation / A. H. Sparrow, G. M. Woodwell // Radiation Botany. – 1962. – Vol. 2, no. 1. – P. 9–26.

214. Радиационные и пострadiационные изменения в лесном биогеоценозе при остром гамма-излучении. Влияние острого гамма-облучения на продуктивность сосново-березового леса / Д. А. Спирин [и др.] // Радиобиология. – 1985. – Т. 25, № 1. – С. 125–128.

215. Тихомиров, Ф. А. Действие ионизирующих излучений на экологические системы / Ф. А. Тихомиров. – М.: Атомиздат, 1972. – 174 с.

216. Куликов, Н. В. Континентальная радиозэкология (почвенные и пресноводные экосистемы) / Н. В. Куликов, И. В. Молчанова. – М.: Наука, 1975. – 184 с.

217. Действие острого гамма-облучения на лесной биогеоценоз / Р. Т. Карабань [и др.] // Проблемы лесной радиозэкологии. – 1979. – Вып. 38. – С. 27–52.

218. Радиационные эффекты у древесных растений в первый год после острого гамма-облучения леса / Р. Т. Карабань [и др.] // Лесоведение. – 1978. – № 1. – С. 39–45.

219. Тихомиров, Ф. А. Повреждение древесных растений под действием β -излучения Sr^{89} / Ф. А. Тихомиров, Р. Т. Карабань, В. П. Юланов // Лесоведение. – 1972. – № 5. – С. 69–76.

220. Радиационные и пострадиационные изменения в лесном биогеоценозе при остром γ -облучении. Сравнение сезонной радиочувствительности сосново-березового насаждения после острого γ -облучения / Н. Н. Мишенков [и др.] // Радиобиология. – 1983. – Т. 23, вып. 2. – С. 220–223.

221. Мусаев, Е. К. Сезонный рост и строение годичных колец сосны обыкновенной в зоне чернобыльской катастрофы / Е. К. Мусаев // Лесоведение. – 1996. – № 1. – С. 16–28.

222. Радиационно-генетические последствия облучения популяции сосны обыкновенной в зоне аварии на ЧАЭС / И. С. Федотов [и др.] // Радиационная биология. Радиэкология. – 2006. – Т. 46, № 3. – С. 268–278.

223. Belli, M. The behaviour of radionuclides in natural and semi-natural ecosystems / M. Belli, F. Tikhomirov // Official Publication of the European Communities. – 1996. – VII. – P. 136.

224. Тихомиров, Ф. А. Последствия радиоактивного загрязнения лесов в зоне влияния аварии на ЧАЭС / Ф. А. Тихомиров, А. И. Щеглов // Радиационная биология. Радиэкология. – 1997. – Т. 37, вып. 4. – С. 664–672.

225. Основные факторы, определяющие поведение радионуклидов в системе почва – растение / Б. С. Пристер [и др.] // Проблемы сельхоз. радиологии. – 1992. – Вып. 2. – С. 108–117.

226. Лысиков, А. Б. Радиационная обстановка и распределение радионуклидов в сосняках зоны аварии на Чернобыльской АЭС / А. Б. Лысиков // Лесоведение. – 1992. – № 3. – С. 52–60.

227. Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / под ред. Ю. А. Израэля. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 296 с.

228. Антропогенная радионуклидная аномалия и растения / Д. М. Гродзинский [и др.]. – Киев: Лыбидь, 1991. – 158 с.

229. Кононова, Г. А. Радиэкологическая обстановка в лесных экосистемах Рязанской области, загрязненных радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Г. А. Кононова; Всероссийский

научно-исследовательский институт лесоводства и механизации лесного хозяйства. – М., 2004. – 24 с.

230. Oslon, J. S. Equations for cesium transfer in a Liriodendron forest / J. S. Oslon // Health Phys. – 1965. – Vol. 11, no. 12. – P. 1385.

231. Гедеонов, Л. И. Содержание некоторых продуктов деления в лесной растительности / Л. И. Гедеонов, С. П. Росянов // Почвоведение. – 1968. – № 7. – С. 88–89.

232. Закономерность распределения радиоактивных продуктов деления глобальных выпадений в лесах Севера Европейской части СССР / М. А. Нарышкин [и др.] // Лесоведение. – 1975. – № 4. – С. 104–107.

233. Пискунов, Л. И. Распределение техногенных радионуклидов в кроне сосны обыкновенной на опушке леса / Л. И. Пискунов, М. Ф. Лемясов, В. М. Гуцин // Лесоведение. – 1996. – № 5. – С. 60–66.

234. Булко, Н. И. О поступлении ^{137}Cs с опадом в подстилку различных ассоциаций сосняка мшистого / Н. И. Булко // Проблемы лесоведения и лесоводства / ИЛ НАН Беларуси. – 2001. – № 52. – С. 135–149.

235. Биогеохимия радионуклидов чернобыльского выброса в лесных экосистемах Европейской части СНГ / А. И. Щеглов [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1996. – Т. 36, вып. 4. – С. 469–478.

236. Лесное и охотничье хозяйство Республики Беларусь: статистический сборник. – Минск: М-во стат. и анализа Респ. Беларусь, 2008. – 70 с.

237. Промышленность Республики Беларусь. Статистический сборник. – Минск: М-во стат. и анализа Респ. Беларусь, 2018. – 200 с.

238. Экологическая оценка радиоактивного загрязнения лекарственного сырья в Алтайском крае и проблема регламентирования / Е. М. Санаров [и др.] // Химия растительного сырья. – 1998. – № 1. – С. 19–24.

239. Овсянникова, С. В. Формы нахождения радионуклидов чернобыльского выброса в почвах Республики Беларусь: автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. В. Овсянникова. – Минск: БГУ, 1992. – 24 с.

240. Лес и Чернобыль (Лесные экосистемы после аварии на Чернобыльской АЭС, 1986–1994 гг.) / В. А. Ипатьев [и др.]; под ред. В. А. Ипатьева. – Минск: МНПП «СТЕНЕР», 1994. – 284 с.

241. Крамер, П. Д. Физиология древесных растений: пер. с англ. / П. Д. Крамер, Т. Козловский. – М.: Лесная пром-сть, 1983. – 464 с.

242. Щеглов, А. И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах: по материалам 10-летних исследований в зоне влияния аварии на ЧАЭС / А. И. Щеглов. – М.: Наука, 1999. – 268 с.

243. Балясников, И. А. Анализ антропогенного влияния на экологическую обстановку и пути ее стабилизации в Брянской области: автореф. дис. ... канд. с-х. наук / И. А. Балясников; Брянская государственная инженерно-технологическая академия. – Орел, 2004. – 24 с.

244. Еўсіевіч, К. М. Акумуляцыя радыёнуклідаў кампанентамі лясных біягеаэнозаў / К. М. Еўсіевіч, А. В. Бойка // Весці Акадэміі навук БССР. Сер. біял. навук. – 1991. – № 5. – С. 39–41.

245. Удельная радиоактивность и посевные качества семян древесных растений на загрязненных территориях после аварии на Чернобыльской АЭС / Н. Е. Косиченко [и др.] // Генетические и экологические основы повышения продуктивности лесов: сб. науч. трудов. – Воронеж: НИИЛГиС. – 1993. – С. 110–116.

246. Радиоэкологический феномен лесных экосистем / В. А. Ипатъев [и др.]. – Гомель: ИЛ НАН Беларуси, 2004. – 310 с.

247. Парфенов, В. И. Радиоактивное загрязнение растительности Беларуси (в связи с аварией на Чернобыльской АЭС) / В. И. Парфенов [и др.]; под общ. ред. В. И. Парфенова, Б. И. Якушева. – Минск: Навука і тэхніка, 1995. – 582 с.

248. Кравченко, В. А. Состояние растений, доминирующих в фитоценозах, загрязненных радионуклидами чернобыльского выброса: автореф. дис. ... канд. биол. наук / В. А. Кравченко; Институт радиобиологии АН Беларуси. – Минск, 1997. – 22 с.

249. Гродзинский, Д. М. Радиобиология растений / Д. М. Гродзинский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 389 с.

250. Козубов, Г. М. Радиобиологические и радиоэкологические исследования древесных растений / Г. М. Козубов, А. И. Таскаев. – СПб.: Наука, 1994. – 256 с.

251. Fengler, D. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reaction / D. Fengler, G. Wegener. – Berlin, 1984. – 613 p.

252. Woodwill, G. M. Chronic gamma radiation effects the distribution of radial increment in *Pinus rigida* stems / G. M. Woodwill, L. N. Miller // Science. – 1963. – Vol. 139, no. 3551. – P. 220–223.

253. Bostrack, J. M. Effect of chronic irradiation the anatomy of vegetative tissues of *Pinus rigida* Mill / J. M. Bostrack, A. H. Sparrow // *Radiat. Bot.* – 1969. – Vol. 9, no. 5. – P. 367–374.

254. Ichikawa, S. In situ monitoring with *Tradescantia* around nuclear power plants / S. Ichikawa // *Environ. Health Persp.* – 1981. – Vol. 37. – P. 145–164.

255. Сравнительный анализ методом биоиндикации антропогенного загрязнения района расположения предприятия по переработке и хранению радиоактивных отходов и 30-километровой зоны ЧАЭС / С. А. Гераськин [и др.] // *Экология.* – 2000. – № 4. – С. 300–303.

256. Генетические последствия для популяций растений радиоактивного загрязнения окружающей среды в связи с чернобыльской аварией / В. А. Шевченко [и др.] // *Радиационная биология. Радиоэкология.* – 1996. – Т. 36, вып. 4. – С. 531–545.

257. Essential Oils Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities: A Critical Review. / W. Dhifi [et al.] / *Medicines (Basel).* – 2016. – No. 3(4). – P. 25–32.

258. Миргородская, С. Ароматерапия: мир запахов – запахи мира / С. Миргородская. – М.: Навеус, 1995. – 120 с.

259. Николаевский, В. В. Ароматерапия. Справочник. Медицина / В. В. Николаевский. – М.: Медицина, 2000. – 331 с.

260. Профилактика респираторных заболеваний летучими растительными веществами. Информационное письмо РПК. Иммунология и аллергология / В. В. Николаевский [и др.]. – Киев: Медицина, 1989. – 124 с.

261. Тихомиров, А. А. Особенности использования эфирных масел в лечебно-профилактических целях / А. А. Тихомиров, А. М. Ярош // *Часопис. Фитотерапия.* – 2008. – № 1. – С. 18–21.

262. Солдатченко, С. Ароматерапия. Профилактика и лечение заболеваний эфирными маслами / С. Солдатченко, Г. Ф. Кашенко, А. В. Пидаев. – 2 изд., испр. и доп. – Симферополь: Таврида, 2002. – 109 с.

263. Фармацевтические композиции на основе эфирных масел, полученных из растений, для использования в области медицины и ветеринарии: пат. RU 2157697 / Б. В. Ропфарм. – Оpubл. 20.10.2000.

264. Инкапсулированные эфирные масла: пат. RU 2347608 / А. Маркус. – Оpubл. 27.02.2009.

265. Bagci, E. Antimicrobial activity of essential oils of some Abies (Fir) Species from Turkey / E. Bagci, M. Digrak // Flavor and fragrance Journal. – 1996. – Vol. 11, issue 4. – P. 251–256.

266. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots spruce (*Picea abies* L.) / V. Radulescu [et al.] // Revista de chimie. – 2011. – Vol. 62, no. 1. – P. 69–74.

267. Рунова, Е. М. Комплексная переработка зелени хвойных пород с целью получения биологически активных веществ / Е. М. Рунова, Б. И. Угрюмов // Химия растительного сырья. – 1998. – № 1. – С. 57–60.

268. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances / S. Siksna [et al.] // Medicinos teorija in praktika. – 2012. – Vol. 18, no. 2. – P. 146–148.

269. Антивирусные свойства водно-спиртовых экстрактов *Picea abies* и *Illicit manisatum* / А. С. Турмагамбетова [и др.] // Хабарлаты. Серия биологическая и медицинская. – 2015. – № 3. – С. 42–47.

270. Беспалов, В. Г. Лесмин. Хвойные таблетки. Поливитаминно-фитонцидный комплекс из хвои сосны и ели / В. Г. Беспалов. – М.: ИПК «Чувашия», 2010. – 23 с.

271. Композиция по уходу за полостью рта: пат. RU 2272662 / К. М. Чигарина, И. Алавердиев, С. И. Залевская, Т. Г. Таран, Н. Н. Воронцова, Н. Н. Ожерельева, Р. Н. Гурченков. – Оpubл. 27.03.2006.

272. Зубная паста: пат. RU 2289394 / П. И. Федоров, А. Ф. Федоров. – Оpubл. 20.12.2006.

273. Лечебно-косметический крем: пат. RU 2206315 / Д. С. Лазарян, Е. М. Сотникова, В. А. Линникова, Г. Д. Лазарян. – Оpubл. 20.06.2003.

274. Зырянова, Ю. В. Химический состав можжевельника сибирского, каллусной ткани и послеэкстракционного остатка / Ю. В. Зырянова, Е. Н. Алешина, Н. А. Величко // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 145–150.

275. Средство для интимной гигиены женщин: пат. RU 2493822 / И. А. Смирнова, И. Л. Кулиберова, Н. В. Тарашкевич, В. Б. Некрасов. – Оpubл. 27.09.2013.

276. Туалетное мыло: пат. RU 2017806 / А. Н. Лисицын, Т. В. Дроникова, О. В. Константинова, Л. А. Санова, Т. Н. Фроловская, Н. А. Фомина. – Оpubл. 27.04.2002.

277. Интернет-портал United States of America [Электронный ресурс] / Perfume and cologne with Black spruce. – Режим доступа:

<http://www.fragrantica.com/notes/Black-Spruce-478.html>. – Дата доступа: 18.10.2019.

278. Национальный интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pravo.by> – Дата доступа: 08.11.2019.

279. Ильина, И. И. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И. И. Ильина, Н. В. Максимчук, В. А. Семиколенов // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 38–53.

280. The essential oil of turpentine and its major volatile fraction (α - and β -pinenes) / M. Beatrice [et al.] // International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health. – 2009. – P. 331–342.

281. Химик. Сайт о химии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xumik.ru> – Дата доступа: 08.11.2019.

282. Королева, Н. В. Кинетика образования борнилового эфира бензойной кислоты в интервале температур 80–150°C / Н. В. Королева // Химия растительного сырья. – 2002. – № 3. – С. 61–64.

283. Копайский бальзам. Ароматерапевт.ру [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://aromaterapevt.ru/kopajjskijj-balzam/>. – Дата доступа: 12.11.2019.

284. Правдин, Л. Ф. Сосна обыкновенная. Изменчивость, внутривидовая систематика и селекция / Л. Ф. Правдин. – М.: Наука, 1964. – 192 с.

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

286. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А. В. Ткачева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – № 1. – С. 19–30.

287. Томчук, Р. И. Древесная зелень и ее использование / Р. И. Томчук, Г. Н. Томчук. – М.: Лесная пром-сть, 1966. – 241 с.

288. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская [и др.]; под общ. ред. А. В. Оболенской. – М.: Лесная пром-сть, 1965. – 411 с.

289. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования: СТБ 1053–2015. – Введ. 01.04.2016. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2016. – 8 с.

290. Лобач, Д. И. Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии / Д. И. Лобач,

А. И. Тимощенко, В. П. Штомпель. – Минск: Гидрометиздат, 1999. – С. 35–79.

291. Чудинов, Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой / Э. Г. Чудинов // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. – 1990. – Т. 2. – С. 243–251.

292. Обухов, А. И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях / А. И. Обухов, И. О. Плеханов. – М.: МГУ, 1991. – 182 с.

293. Ринькис, Г. Я. Методы анализа почв и растений / Г. Я. Ринькис, Х. К. Рамане, Т. А. Куницкая. – Рига: Зинатне, 1987. – 196 с.

294. Кизеев, А. Н. Влияние промышленных эмиссий предприятий Кольского полуострова на ассимиляционный аппарат сосны полуострова / А. Н. Кизеев, В. К. Жиров, А. Н. Никанов // Экология человека. Окружающая среда. – 2009. – № 1. – С. 9–14.

295. Сухарева, Т. А. Пространственно-временная динамика микроэлементного состава хвойных деревьев и почвы в условиях промышленного загрязнения / Т. А. Сухарева // Лесной журнал. – 2013. – № 6. – С. 19–28.

296. Ткачев, А. В. Исследование летучих веществ растений / А. В. Ткачев. – Новосибирск: Изд-во «Офсет», 2008. – 969 с.

297. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 192 с.

298. Хроматография. Практическое приложение метода: в 2-х ч.: пер. с англ. / под. ред. Э. Хефтман. – М.: Мир. 1986. – Ч. 1. – 336 с.

299. Индивидуальная изменчивость состава летучих выделений хвои сосны обыкновенной в популяциях Хакасии и Тувы / И. В. Тихонова [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2012. – № 3. – С. 397–405.

300. Orav, A. Analysis of Terpenoid Composition of Conifer Needle Oils by Steam Distillation/Extraction, Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry / A. Orav, T. Kailas, M. Liiv // Chromatographia. – 1996. – Vol. 43, no. 3/4. – P. 215–219.

301. Кузьмин, С. Р. Летучие вещества в хвое сосны обыкновенной с разной устойчивостью к грибным патогенам в условиях географических культур / С. Р. Кузьмин, А. А. Анискина, Г. В. Пермькова // Лесоведение. – 2020. – № 4. – С. 346–356.

302. Сазонова, Т. А. Эколого-физиологическая характеристика сосны обыкновенной / Т. А. Сазонова, В. К. Болондинский, В. Б. Придача. – Петрозаводск: Verso, 2011. – 206 с.

303. Моделирование возрастной, сезонной и суточной динамики содержания эфирного масла в древесной зелени сосны обыкновенной / С. М. Репях [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000. – № 1. – С. 43–49.

304. Ефремов, А. А. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии / А. А. Ефремов, Е. Г. Струкова // Журнал Сибирского федерального университета. – 2009. – № 2. – С. 335–350.

305. Пономарев, Д. А. Основы химии терпенов / Д. А. Пономарев, Э. И. Федорова. – Сыктывкар: СЛИ, 2014. – 56 с.

306. Национальная система мониторинга окружающей среды Республики Беларусь: результаты наблюдений, 2004 / под ред. С. И. Кузьмина, С. П. Уточкиной. – Минск: БЕЛНИЦ «Экология», 2005. – 234 с.

307. Сотникова, О. В. Влияние аэрогенного загрязнения на рост и химический состав вегетативных органов сосны обыкновенной: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03; 03.00.16 / О. В. Сотникова; Сибирский гос. технол. ун-т. – Красноярск, 2004. – 19 с.

308. Влияние свинца на живые организмы / А. Ф. Титов [и др.] // Журнал общей биологии. – 2020. – Т. 81, № 2. – С. 147–160.

309. Кайгородов, Р. В. Устойчивость растений к химическому загрязнению: учеб. пособие / Р. В. Кайгородов. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2010. – 151 с.

310. Технология лесохимических производств / В. А. Выродов [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 352 с.

311. Фуксман, И. Л. Влияние «кислотного дождя» на сеянцы сосны обыкновенной / И. Л. Фуксман [и др.] // Экология. – 1997. – № 1. – С. 3–8.

312. Пузанова, В. Ю. Терпеноиды живицы и канифоли (обзор) / В. Ю. Пузанова, Б. А. Радбиль // Химия древесины. – 1988. – № 2. – С. 3–16.

313. Переволоцкий, А. Н. Концептуальные положения дозиметрической модели облучения растений биогеоценозов при хронических радиоактивных выпадениях / А. Н. Переволоцкий, Т. В. Переволоцкая, С. И. Спиридонов // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2019. – Т. 59, № 1. – С. 94–102.

314. Chemical Composition of Essential Oils from Needles and Twigs of Balkan Pine (*Pinus peuce* Grisebach) Grown in Northern Greece / P. K. Koukos [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2000. – Vol. 48, no. 4. – P. 1266–1268.

315. Essential oil composition variability among natural populations of *Pinus mugo* Turra in Kosovo / A. Hajdari [et al.] // SpringerPlus. – 2015. – No. 4:828. – P. 2–13.

316. Эфирные масла представителей рода *Pinus*, интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси / А. Г. Шутова [и др.] // Труды БГУ. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 1–12.

317. Программа развития лесного хозяйства на 2007–2011 годы: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 29 декаб. 2006 г. // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2006. – № 1760.

318. Митрофанов, Д. П. Химический состав лесных растений Сибири / Д. П. Митрофанов // Наука, Сибирское отделение. – 1977. – 118 с.

319. Schiinwitz, R Naturally occurring monoterpenoids in needles of *Picea abies* (L.) Karst / R. Schiinwitz, L. Merk, H. Ziegler // Trees. – 1987. – No. 1. – P. 88–93.

320. Spruce (*Picea abies* (L.). H. Karst): Different Approaches for Extraction of Valuable Chemical Compounds / N. Nastic [et al.] // Journal Agron Technol Eng Manag. – 2020. – Vol. 3, no. 3. – P. 437–447.

321. Состав эфирного масла древесной зелени и шишек ели обыкновенной, произрастающей в Пермском крае / Д. К. Гуляев [и др.] // Фармация. – 2015. – № 6. – С. 14–16.

322. Isolation and characterization of essential oils from the cones of Norway spruce (*Picea abies* Karst), European larch (*Larix decidula* Mill.) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) / J. Zule [et al.] // Zbornik gozdarstva in lesarstva. – 2013. – Vol. 71. – P. 159–172.

323. Осмоловская, Н. А. Влияние биоценологических и технологических факторов на выход и состав кедрового эфирного масла / Н. А. Осмоловская, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 4. – С. 97–102.

324. Медведев, С. О. Влияние возраста и размещения в кроне древесной зелени на выход липидов и пихтового масла пихты лесосибирского региона / С. О. Медведев // Химия растительного сырья. – 2011. – № 3. – С. 133–136.

325. Sedlakova, J. Chromatographic Determination of Monoterpenes in Spruce Needles / J. Sedlakova, L. Lojkova, V. Kuban // Chem. Pap. – 2003. – No. 57 (5). – P. 359–363.

326. Seasonal variation in the monoterpenes in needles of *Picea abies* (L.) Karst / R. Schönwitz [et al.] // Trees. Structure and Function. – 1990. – Vol. 4, no. 1. – P. 34–40.

327. Schönwitz, R. Variability in the Monoterpenes of Needles of *Picea abies* (L.) Karst / R. Schönwitz, L. Merk, H. Ziegler // Flavour and Fragrance Journal. – 1989. – No. 4 (3). – P. 149–153.

328. Synergistic properties of the terpenoids aromadendrene and 1,8-cineole from the essential oil of *Eucalyptus globulus* against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant pathogens / S. Mulyaningsih [et al.] // Phytomedicine: international journal of phytotherapy and phytopharmacology. – 2010. – No. 17 (13). – P. 1061–1066.

329. Carr, A. Therapeutic Properties of New Zealand and Australian Tea Trees / A. Carr // New Zealand Pharmacy. – 1998. – Vol. 18, no. 2. – P. 1–5.

330. Carson, C. F. *Melaleuca alternifolia* (Tea Tree) Oil: a Review of Antimicrobial and Other Medicinal Properties / C. F. Carson, K. A. Hammer, T. V. Riley // Clin Microbiol Rev. – 2006. – No. 19 (1). – P. 50–62.

331. Harborne, J. B. Chemical Dictionary of Economic Plants / J. B. Harborne, H. Baxter. – Chichester: John Wiley & Son Ltd., 2002. – 217 p.

332. Antimicrobial effect of vapours of terpineol, (R)-(-)-linalool, carvacrol, (S)-(-)-perillaldehyde and 1,8-cineole on airborne microbes using a room diffuser / S. Krist [et al.] // New York: Flavour and Fragrance Journal. – 2008. – No. 23 (5). – P. 353–356.

333. Масло эфирное мелалеуки (*Melaleuca*), типа терпинен-4-ол (масло чайного дерева). Технические условия: ГОСТ ИСО 4730–2017. – Введ. 01.08.2019. – Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2019. – 16 с.

334. Масло эфирное сибирской пихты (*Abies sibirica* Lebed.). Технические условия: ГОСТ ISO 10869–2015. – Введ. 01.06.2017. – Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2017. – 12 с.

335. Turek, C. Stability of Essential Oils: A Review / C. Turek, F. Stintzing // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2013. – No. 12 (1). – P. 40–53.

336. Ansari, H. R. Journal Of The Society Of Cosmetic Chemists Sesquiterpenes in the perfumery industry / H. R. Ansari, A. J. Curtis. – Journal Soc. Cosmet. Chem. – 1974. – P. 203–231.

337. Germacrone, a sesquiterpene repellent to obscure root weevil from *Rhodo-dendron edgeworthii* / P. Robert Dossa [et al.] // *Phytochemistry*. – 1980. – Vol. 19, no. 11. – P. 2379–2380.

338. Эфирные масла из коры пихты и ели / А. М. Орлов [и др.] / Хабаровск: Изд. ФГУ ДальНИИЛХ, 2003. – 42 с.

339. Пляшечник, М. А. Сезонное соотношение изменения монотерпенов хвои *Picea obovata* (*Pinaceae*) / М. А. Пляшечник, А. А. Анискина, С. Р. Лоскутов // *Растительные ресурсы*. – 2011. – № 1. – С. 80–86.

340. Sedláková, J. Gas Chromatographic Determination of Monoterpenes in Spruce Needles (*Picea abies*, *P. omorica*, and *P. pungens*) after Supercritical Fluid Extraction / J. Sedláková, L. Lojková, V. Kubáň // *Chemical papers*. – 2003. – Vol. 57 (5). – P. 359–363.

341. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils / A. Cristina Figueiredo [et al.] // *Flavour Fragr. Journal*. – 2008. – No. 23. – P. 213–226.

342. Маслаков, С. Е. Содержание терпеновых соединений в хвое сосны и ели как индикатор состояния хвойных насаждений при мониторинге лесных экосистем / С. Е. Маслаков, М. В. Андреева, С. О. Григорьева // *Охрана лесных экосистем и рациональное использование лесных ресурсов*. – 1994. – Т. 4. – С. 40–50.

343. Состав эфирных масел некоторых представителей семейства *Pinaceae* и *Cupressaceae*, интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси / А. Г. Шутова [и др.] // *Труды БГУ*. – 2011. – Т. 6, ч. 1. – С. 112–122.

344. Canada Wood Produits de bois canadien [Electronic resource]: SPF products / Copyright: Canada Wood Group, 2020. – Mode of access: <http://canadawood.org/products/spf/>. – Date of access: 15.11.2019.

345. Arctander, S. Perfume and flavor materials of natural origins / S. Arctander // *Allured Publishing*. – 1994. – 750 p.

346. Tisserand, R. Essential oil safety / R. Tisserand, R. Young. Edinburgh: Churchill Livingstone, 2013. – 784 p.

347. Koçak, A. Identification of Essential Oil Composition of Four *Picea* Mill. (*Pinaceae*) Species from Canada / A. Koçak, Ö. Kılıç // *Journal of Agricultural Science and Technology*. – 2014. – No. 4. – P. 209–214.

348. Francezon, N. Chemical composition of essential oil and Hydrosol from mariana bark residue / N. Francezon, T. Stefanovic // *Bioresources*. – 2017. – P. 2635–2645.

349. Specifies certain characteristics of the essential oil of *Melaleuca*, terpinen-4-ol type (Tea Tree oil), in order to facilitate assessment of its quality: ISO 4730:2017.

350. Khan, V. A. Oxygen-containing mono- and sesquiterpenoids of the oleoresin of *Picea koraiensis* / V. A. Khan, Zh. V. Dubovenko, V. A. Pentegova // *Chemistry of Natural Compounds*. – 1983. – Vol. 19, no. 1. – P. 103–104.

351. Научно-техническая информация в лесном хозяйстве. – Минск: РУП «БЕЛГИПРОЛЕС», 2004. – Вып. 10. – 59 с.

352. Георгиевский, С. Д. Древесно-кустарниковая растительность / С. Д. Георгиевский // *Ботанический сад Академии наук БССР: путеводитель*. – Минск: АН БССР, 1956. – С. 24–43.

353. Большая российская энциклопедия: в 35 т. / Ю. С. Осипов (гл. ред.). – М.: Большая рос. энциклопедия, 2004–2017. – Т. 26. – 2004. – 303 с.

354. Пихта / Г. В. Крылов [и др.]. – М.: Агропромиздат, 1986. – 239 с.

355. Википедия. Свободная энциклопедия. Пихта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Пихта>. – Дата доступа: 01.12.2019.

356. Степень, Р. А. Ориентировочная оценка содержания пихтового масла в древесной зелени / Р. А. Степень // *Хвойные боральной зоны*. – 2017. – Т. XXXV, № 1–2. – С. 123–126.

357. Петренко, Е. В. Эффективность совместной древесной зелени пихты и ели / Е. В. Петренко, В. Н. Паршикова, Р. А. Степень // *Лесной журнал*. – 2013. – № 6. – С. 100–106.

358. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень / под общ. ред. В. Ф. Логинова. – Минск: Институт природопользования НАН Беларуси, 2010. – 345 с.

359. Ефремов, Е. А. Компонентный состав эфирного масла зимней лапки пихты сибирской Красноярского края / Е. А. Ефремов, А. А. Ефремов // *Химия растительного сырья*. – 2012. – № 4. – С. 113–117.

360. Ефремов, Е. А. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края / Е. А. Ефремов, А. А. Ефремов // *Химия растительного сырья*. – 2010. – № 3. – С. 121–124.

361. *Abies Concolor Seeds and Cones as New Source of Essential Oils – Composition and Biological Activity* / A. Wajs-Bonikowska [et al.] // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22, no. 1880. – P. 2–12.

362. Состав эфирных масел представителей рода *Abies* Hill., интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси / А. Г. Шутова [и др.] // Труды БГУ. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 1–16.

363. Есякова, О. А. Влияние загрязненности воздушной среды Красноярска на терпеноидный состав эфирного масла ели сибирской / О. А. Есякова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 139–143.

364. Ильина, И. И. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И. И. Ильина, Н. В. Максимчук, В. А. Семиколенов // Рос. хим. журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 3. – С. 38–53.

365. Adams, R. P. Junipers of the world: the genus *Juniperus* / R. P. Adams // Bloomington: Trafford Publ., 2008. – 402 p.

366. Деревья и кустарники СССР. Дикорастущие, культивируемые и перспективные для интродукции: в 7 т. / редкол.: С. Я. Соколов, Б. К. Шишкин (гл. ред.) [и др.]. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – Т. 1: Голосеменные. – 464 с.

367. Биология / под ред. В. Н. Тихомирова. – Минск: Нар. асвета, 2010. – 199 с.

368. Губанов, И. А. Иллюстрированный определитель растений Средней России: в 3 т. / И. А. Губанов [и др.]. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2002. – Т. 1. – 527 с.

369. Зацепина, О. С. Использование можжевельника обыкновенного в озеленении г. Иркутска и опыт зеленого черенкования хвойных / О. С. Зацепина // Вестник ИрГСА. – 2011. – Т. 3, № 443. – С. 81–84.

370. Фролова, А. В. Эфирные масла – перспективные источники при разработке антимикробных лекарственных средств для местного лечения гнойных ран / А. В. Фролова // Вестник Витебского государственного медицинского университета. – 2010. – Т. 9, № 1. – С. 104–110.

371. Мишарина, Т. А. Антиоксидантные свойства эфирных масел / Т. А. Мишарина, М. Б. Теренина, Н. И. Крикунова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 710–716.

372. Войткевич, С. А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / С. А. Войткевич. – М.: Пищевая пром-сть, 1999. – 673 с.

373. Хейфиц, Л. А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии / Л. А. Хейфиц, В. М. Дашунин. – М.: Химия, 1994. – 256 с.

374. Компонентный состав и антибактериальная активность эфирного масла древесной зелени *Juniperus communis* L. субарктической зоны России / Н. А. Самсонова [и др.] // Сибирский лесной журнал. – 2020, № 2. – С. 31–39.

375. Герлинг, Н. В. Компонентный состав эфирного масла и ультраструктура секреторных клеток смоляного канала хвои *Juniperus communis* (Cupressaceae) / Н. В. Герлинг, В. В. Пунегов, И. В. Груздев // Сибирский лесной журнал. – 2015, № 6. – С. 62–69.

376. Comparative analysis of the composition of essential oils and supercritical carbon dioxide extracts from the berries and needles of estonian juniper (*Juniperus communis* L.) / A. Orav [et al.] // 5th Symposium by Nordic Separation Science. – No. SSS. – 2009. – P. 161–167.

377. Состав эфирных масел представителей рода *Juniperus* L., интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси / А. Г. Шутова [и др.] // Труды БГУ. Сер. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 115–130.

378. Distillation time alters essential oil yield, composition, and antioxidant activity of male *Juniperus scopulorum* trees / Valtcho D. Zheljazkov [et al.] // Journal Oleo Sci. – 2012. – Vol. 61, no. 10. – P. 537–546.

379. Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities: A Critical Review / W. Dhifi [et al.] // Medicines (Basel). – 2016. – Vol. 3 (4), no. 25. – P. 1–31.

380. Решетников, В. Н. Биологическая активность эфирных масел растений в связи с составом и оптической активностью компонентов / В. Н. Решетников, А. Г. Шутова, Е. В. Спиридович // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 74–79.

381. Гуляев, Д. К. Антибактериальная и противогрибковая активность эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной и его отдельных фракций / Д. К. Гуляев, В. В. Новикова, В. Д. Белоногова // Медицинский альманах. – 2015. – № 4 (39). – С. 213–214.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

1-А. Шпак, С. И. Эфирные масла сосны и ели как индикаторы состояния пригородных хвойных лесов г. Минска / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 116–120.

2-А. Шпак, С. И. Влияние антропогенных факторов на химический состав эфирного масла сосен пригородных лесов г. Минска / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин // Вести АН Респ. Беларусь. Сер. хим. наук. – 2006. – № 2. – С. 88–91.

3-А. Зависимость химического состава эфирного масла сосны от степени аэротехногенного загрязнения хвойных лесов / С. А. Ламоткин [и др.] // Вести АН Респ. Беларусь. Сер. хим. наук. – 2007. – № 1. – С. 101–107.

4-А. Шпак, С. И. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Белоруссии / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 272–278.

5-А. Shpak, S. I. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas / S. I. Shpak, S. A. Lamotkin, A. I. Lamotkin // Chemistry of Natural Compounds. – 2007. – Vol. 43, no. 1. – P. 55–58.

6-А. Шпак, С. И. Разработка технологии получения эфирных масел и концентратов биологически активных веществ из древесной зелени / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин // Устойчивое развитие лесов и рациональное использование лесных ресурсов: Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 6–7 дек. 2005 г. – Минск, 2005. – С. 295–298.

7-А. Экологический мониторинг территории на основании химического состава эфирного масла сосны / С. А. Ламоткин [и др.] // Проблемы экологической безопасности и природопользования: Междунар. науч.-практ. конф. – М., 2006. – С. 40–44.

8-А. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 2. – С. 246–249.

9-А. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 411–415.

10-А. Разработка подхода для экспресс-анализа подлинности и качества эфирных масел на базе ЯМР-спектроскопии высокого разрешения / Е. Д. Скаковский [и др.] // Труды БГУ. Сер. Физиология, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. – 2010. – Т. 5. – Ч. 2. – С. 16–26.

11-А. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: XV Всерос. конф. – Яльчик, 2008. – Т. 3. – С. 275–278.

12-А. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР-спектроскопии / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестник международной общественной академии экологической безопасности и природопользования. – 2008. – Вып. 4 (11). – С. 40–43.

13-А. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: XVI Всерос. конф. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. – С. 216–218.

14-А. Установление подлинности эфирных масел методами спектроскопии ЯМР и газовой хроматографии / С. А. Ламоткин [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г.: в 2 ч. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 392–395.

15-А. Сезонная динамика терпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 1. – С. 17–24.

16-А. Состав и свойства эфирного масла сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., произрастающей в одинаковых экологических и почвенно-климатических условиях Республики Беларусь / С. А. Ламоткин, Т. И. Ахрамович, А. В. Сакович // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2021. – № 1. – С. 108–116.

17-А. Ламоткин, С. А. Динамика изменения состава эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в условиях Республики Беларусь / С. А. Ламоткин, Е. В. Гиль, Т. А. Шумилова // Научный и инновационный потенциал развития производства, переработки и

применения эфиромасличных и лекарственных растений: Междунар. науч.-практ. конф. – Симферополь, 2019. – С. 259–267.

18-А. Изменчивость состава эфирных масел хвои в роду *Pinus* / С. И. Шпак [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XV. – С. 292–296.

19-А. Индикация состояния территории на основании анализа химического состава эфирного масла сосны / С. А. Ламоткин [и др.] // Экосистемы. – 2008. – № 1. – С. 35–38.

20-А. Оценка экологической обстановки на основании составов эфирных масел хвои сосны / С. А. Ламоткин [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: XV Всерос. конф. – Яльчик, 2008. – Т. 3. – С. 127–130.

21-А. Владыкина, Д. С. Мониторинг хвойных насаждений на основе терпеноидного состава в условиях промышленного загрязнения / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин, С. И. Шпак // Экологические проблемы природных и антропогенных территорий: Международ. науч.-практ. конф. – Чебоксары, 2011. – С. 130–131.

22-А. Влияние изотопа Cs-137 на состав эфирного масла сосны / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 123–126.

23-А. Влияние радиации на химический состав живицы сосны / С. А. Ламоткин [и др.] // Проблемы экологической безопасности и природопользования: Международ. науч.-практ. конф. – М., 2006. – С. 160–164.

24-А. Анализ состава эфирных масел хвои сосен различных видов / С. А. Ламоткин [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: XV Всерос. конф. – Яльчик, 2008. – Т. 3. – С. 123–126.

25-А. Контроль качества сырья для производства косметической продукции / Д. С. Владыкина [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – № 4. – С. 11–13.

26-А. Владыкина, Д. С. Сравнительный анализ составов эфирных масел *Picea nigra* и *Picea abies* К. / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – № 4. – С. 14–16.

27-А. Влияние компонентного состава на антимикробные и парфюмерные свойства эфирных масел елей / Д. С. Владыкина [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 193–197.

28-А. ЯМР-анализ состава эфирного масла ели в процессе его испарения / Е. Д. Скаковский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 211–215.

29-А. Ламоткин, С. А. Исследование состава и антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных пород деревьев / С. А. Ламоткин, Т. А. Ахрамович, Е. В. Гиль // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2021. – № 1. – С. 108–116.

30-А. ЯМР-анализ состава эфирных масел хвои ели обыкновенной в зависимости от атмосферного загрязнения районов г. Минска / Е. Д. Скаковский [и др.] // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 121–128.

31-А. Разработка проекта методики контроля качества эфирного масла ели европейской методом газожидкостной хроматографии / Г. В. Малаховская [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 153–156.

32-А. Skakovsky, E. D. NMR analysis of the composition of essential oil of fur during its evaporation / E. D. Skakovsky, S. A. Lamotkin, L. Yu. Tychinskaya // Proceedings of BSTU. – 2014. – No. 4. – P. 192–195.

33-А. Экологический контроль состояния интродуцированных видов елей с помощью ЯМР-анализа состава эфирных масел хвои / Е. Д. Скаковский [и др.] // Актуальные проблемы экологии и природопользования: науч.-практ. конф. – М., 2012. – С. 229–233.

34-А. ЯМР-анализ масла ели / Е. Д. Скаковский [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. науч.-практ. конф. – Минск, 2009. – Ч. 2. – С. 125–127.

35-А. Ламоткин, С. А. Спектральные и хроматографические методы, используемые при оценке качества эфирных масел ели / С. А. Ламоткин, Д. С. Владыкина, А. В. Саморядов // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. науч.-практ. конф. – Минск, 2009. – Ч. 2. – С. 136–140.

36-А. Владыкина, Д. С. Возрастная и сезонная изменчивость состава эфирного масла *Picea abies* L. Karst / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин // Вести НАН Беларуси. – 2014. – № 4. – С. 105–108.

37-А. Владыкина, Д. С. Возрастная и сезонная динамика содержания биологически активных веществ в эфирном масле хвои ели европейской / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин // Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 100 лет: Междунар. молодежная науч.-практ. конф. – Казань, 2011. – С. 110–111.

38-А. Зависимость состава бальзамов живицы сосны обыкновенной от экологических условий / Е. Д. Скаковский // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 3. – С. 5–11.

39-А. Гиль, Е. В. Зависимость биологической активности эфирных масел хвойных растений от их состава / Е. В. Гиль, С. А. Ламоткин // Химические проблемы современности: материалы IV Междунар. научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 19–21 мая 2020 г. – Донецк, 2020. – С. 44–47.

40-А. Ламоткин, С. А. Оценка антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных пород деревьев / С. А. Ламоткин, Т. И. Ахрамович, Е. В. Гиль // Инновационное развитие экономики: материалы второго Крымского инновационного форума. – Симферополь – Алушта, 2020. – С. 61–63.

41-А. Ламоткин, С. А. Антимикробные свойства и состав эфирных масел сосны обыкновенной и ели европейской, произрастающих на экологически чистых территориях / С. А. Ламоткин, А. В. Сакович // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. – Ставрополь, 2021. – Ч. 1. – С. 38–40.

42-А. Ламоткин, С. А. Физико-химические методы контроля качества эфирных масел / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2004. – Вып. XII. – С. 69–72.

43-А. Владыкина, Д. С. Хроматографический анализ состава эфирных масел ели в условиях техногенного загрязнения г. Минска / Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин, А. В. Саморядов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 26–30.

44-А. Ламоткин, С. А. Влияние радиоактивного загрязнения древесной зелени *Picea abies* L. Karst на характеристики эфирного масла / С. А. Ламоткин, Е. Д. Скаковский, Е. В. Гиль // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 1. – С. 108–116.

45-А. Состояние хвойных лесов Беларуси / С. А. Ламоткин [и др.] // Вести МОАЭБП. – 2009. – № 6. – С. 132–136.

46-А. Влияние техногенных выбросов и радиоактивного загрязнения на состояние хвойных лесов Беларуси / С. А. Ламоткин [и др.] // Вестник Российского университета дружбы народов. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2009. – № 2. – С. 108–116.

47-А. Гиль, Е. В. Динамика срстава эфирного масла *Picea Glauca*, произрастающей в городских условиях / Е. В. Гиль, С. А. Ламоткин // INMAX-18, Научные стремления – 2018: сб. материалов Междунар. науч.-практ. молодежной конф. – Минск, 2018. – С. 136–137.

48-А. Сравнительный анализ составов эфирных масел некоторых интродуцированных видов деревьев рода *Abies* / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 4 – С. 150–153.

49-А. Анализ состава эфирного масла интродуцированных видов ели / С. А. Ламоткин [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: XVI Всерос. конф. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009 – С. 212–215.

50-А. Экологический мониторинг на основе анализа методом ЯМР состава эфирного масла хвои ели канадской / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 3. – С. 482–487.

51-А. Ламоткин, С. А. Зависимость состава эфирного масла ели канадской *Picea Glauca* (Moench) Voss. от экологической обстановки региона произрастания / С. А. Ламоткин, Д. С. Владыкина, Е. Д. Скаковский // Химия растительного сырья. – 2012. – № 2. – С. 111–117.

52-А. Ламоткин, С. А. Вариабельность состава и свойств эфирного масла ели канадской на протяжении года / С. А. Ламоткин // Научный и инновационный потенциал развития производства, переработки и применения эфиромасличных и лекарственных растений: Междунар. науч.-практ. конф. – Симферополь, 2019. – С. 268–278.

53-А. Оценка биологической активности эфирных масел хвойных растений, произрастающих в Республике Беларусь / Д. С. Владыкина [и др.] // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск, 2013. – С. 195–197.

54-А. ЯМР-анализ эфирных масел хвои интродуцированных видов *Abies (Pinaceae)* / Е. Д. Скаковский [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. біялагічных навук. – 2014. – № 2. – С. 22–27.

55-А. Попина, О. А. Вариабельность основных компонентов эфирного масла пихты одноцветной (*Abies concolor*), произрастающей в условиях урбанизированной среды / О. А. Попина, Д. С. Владыкина, С. А. Ламоткин // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 105–108.

56-А. Сравнительный анализ содержания терпеноидов можжевеловых масел, реализуемых в аптечной сети г. Минска / Д. С. Владыкина [и др.] // Научные стремления – 2011: II Международ. молодежная науч.-практ. конф. – 2011. – С. 805–808.

57-А. Ламоткин, С. А. Изменение химического состава эфирного масла пихты сибирской в течение календарного года / С. А. Ламоткин // Научный и инновационный потенциал развития производства, переработки и применения эфиромасличных и лекарственных растений: Международ. науч.-практ. конф. – Симферополь, 2019. – С. 279–285.

58-А. Вариабельность основных компонентов эфирного масла пихты сибирской в течение года / С. А. Ламоткин [и др.] // INMAX-18, Научные стремления – 2018: сб. материалов Международ. науч.-практ. молодежной конф. – Минск, 2018. – С. 144–145.

59-А. Использование метода ЯМР для экспрессной оценки состава эфирных масел интродуцированных видов пихты / Е. Д. Скаковский [и др.] // Биологически активные вещества растений – изучение и использование: материалы Международ. науч. конф., Минск, 29–31 мая 2013 г. – Минск, 2013. – С. 64–65.

60-А. Ламоткин, С. А. Компонентный состав эфирного масла из хвои *Juniperus communis (copressaceae)* в Республике Беларусь / С. А. Ламоткин, О. А. Попина, А. В. Хоменчук // Растительные ресурсы. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 531–537.

61-А. Ламоткин, С. А. Влияние условий произрастания на содержание компонентов эфирного масла можжевельника обыкновенного / С. А. Ламоткин, О. А. Попина // Вести НАН Беларусі. – 2012. – № 4. – С. 106–109.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ЭФИРНЫЕ МАСЛА ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ, ИХ СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	6
1.1. Терпены, основные направления биосинтеза, роль в жизни растений.	12
1.2. Выделение и анализ хвойных эфирных масел из древесной зелени	18
1.2.1. Технология выделения эфирных масел хвойных	18
1.2.2. Методы анализа состава эфирных масел	24
1.3. Содержание и состав терпеноидов эфирных масел хвойных растений в различных биоценологических условиях	27
1.4. Химический состав продуктов метаболизма хвойных растений в условиях техногенного загрязнения.....	37
1.4.1. Влияние промышленных загрязнений на химический состав экстрактивных веществ растений	37
1.4.2. Накопление радионуклидов в растительной биомассе растений и влияние на состав экстрактивных веществ.....	45
1.5. Практическое значение эфирных масел хвойных растений и отдельных терпенов.....	50
1.5.1. Эфирные масла при производстве фармацевтической продукции.	50
1.5.2. Эфирные масла в производстве парфюмерно-косметических средств.	53
1.5.3. Применение отдельных компонентов эфирного масла.....	54
Выводы по главе 1	56
Глава 2. ВАРИАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (<i>PINUS SYLVESTRIS</i> L.)	57
2.1. Географическая изменчивость характеристик эфирного масла хвои сосны обыкновенной.....	58
2.2. Состав эфирного масла сосны обыкновенной в зависимости от возраста древесной зелени.....	80

2.3. Сезонная изменчивость состава эфирного масла сосны обыкновенной	83
2.4. Воздействие промышленных загрязнений на состав терпенов эфирного масла сосны обыкновенной	90
2.4.1. Оценка степени загрязненности хвои токсичными элементами.....	90
2.4.2. Влияние промышленных загрязнителей на состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной	96
2.5. Исследование изменения состава терпеноидов сосны обыкновенной под воздействием радиоактивных элементов	112
2.5.1. Степень радиационной загрязненности хвои сосны обыкновенной.....	112
2.5.2. Влияние радиоактивного загрязнения на состав эфирного масла хвои сосны обыкновенной	115
2.6. Состав эфирных масел интродуцированных видов сосен	120
Выводы по главе 2	128
Глава 3. ВАРИАБИЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ (<i>PICEA ABIES</i> L. KARST)	131
3.1. Географическая изменчивость состава эфирного масла ели обыкновенной (<i>Picea abies</i> L. Karst)	132
3.2. Временная изменчивость состава эфирного масла ели европейской	149
3.2.1. Возрастная изменчивость компонентного состава эфирного масла ели европейской.....	149
3.2.2. Сезонная изменчивость компонентного состава эфирного масла ели европейской	155
3.3. Изменчивость состава эфирного масла ели европейской под воздействием экологических факторов.....	159
3.3.1. Оценка влияния на состав эфирного масла ели европейской токсичных элементов	159
3.3.2. Оценка степени влияния органических соединений на состав эфирного масла ели европейской	166
3.3.3. Оценка степени влияния на состав эфирного масла ели европейской радиоактивных элементов, содержащихся в хвое	168
Выводы по главе 3	171

Глава 4. ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ ЕЛЕЙ.....	173
4.1. Вариабельность эфирного масла ели канадской (<i>Picea glauca</i>)	176
4.1.1. Содержание и состав терпеноидов эфирного масла ели канадской, произрастающей в различных экологических условиях.	176
4.1.2. Сезонная динамика содержания основных компонентов эфирного масла ели канадской.....	184
4.2. Вариабельность состава эфирного масла ели колючей (<i>Picea pungens</i>)	188
4.3. Компонентный состав эфирных масел ряда интродуцированных елей, представленных в дендрариях Республики Беларусь	190
Выводы по главе 4.....	196
Глава 5. ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ ВИДОВ ПИХТЫ.....	198
5.1. Изменчивость состава эфирного масла пихты сибирской (<i>Abies sibirica</i> Ledeb.)	201
5.1.1. Характеристики эфирного масла пихты сибирской, произрастающей в различных экологических условиях	201
5.1.2. Сезонная динамика характеристик эфирного масла пихты сибирской в условиях антропогенной среды....	208
5.2. Состав эфирного масла пихты одноцветной (<i>Abies concolor</i>)	211
5.3. Состав эфирного масла ряда других интродуцированных пихт	214
Выводы по главе 5.....	218
Глава 6. ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА (<i>JUNIPERUS</i>).....	220
6.1. Свойства эфирного масла можжевельника обыкновенного (<i>Juniperus communis</i>), произрастающего в условиях урбанизированной среды	220
6.2. Состав и свойства интродуцированных видов можжевельника.....	227
Выводы по главе 6.....	229

Глава 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ (МЕТОД БУМАЖНЫХ ДИСКОВ)	230
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	234
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	238
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	239
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	240
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	241
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	242
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	243
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА.....	275

Научное издание

Ламоткин Сергей Александрович

**ЭФИРНЫЕ МАСЛА
ХВОЙНЫХ РАСТЕНИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Монография

Редактор *Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*

Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 06.06.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 16,6. Уч.-изд. л. 17,2.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.