

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *PINUS SILVESTRIS* В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

С. И. Шпак, С. А. Ламоткин, А. И. Ламоткин

Белорусский государственный технологический университет,
220050, Республика Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: Spak_S@rambler.ru

Изучен химический состав эфирного масла *Pinus silvestris* в условиях техногенного загрязнения. Установлено похожее влияние радионуклидов и токсичных элементов на биосинтез терпеноидов эфирного масла сосны обыкновенной. Увеличение техногенной нагрузки, по-видимому, повышает содержание сесквитерпенов и кислородсодержащих веществ и снижает содержание монотерпенов в составе эфирного масла. В составе монотерпеновой фракции возрастает содержание α -пинена, камфена, лимонена и снижается содержание 3-карена, терпинолена и β -пинена.

Ключевые слова: *Pinus silvestris* L., эфирное масло, радионуклиды, промышленные поллютанты.

В результате аварии на Чернобыльской АЭС около 25% площади лесов, или 1.7 млн. га, подверглось радиоактивному загрязнению [1].

По радиочувствительности сосна обыкновенная относится к породам, малоустойчивым к радиоактивному воздействию. Степень и характер радиационного поражения сосны зависят от поглощенной дозы. Внешне это проявляется некрозом отдельных органов и тканей, находящихся в активном состоянии, и заканчивается полной гибелью надземной части растения [2]. Аналогична реакция сосны обыкновенной при воздействии на нее высоких концентраций промышленных поллютантов [3].

Любым морфологическим изменениям предшествуют изменения на химическом уровне в системе метаболизма [4]. К последним относится изменение содержания отдельных компонентов эфирного масла хвойных [5, 6].

В связи с этим цель данной работы – изучить химический состав эфирного масла *Pinus silvestris* L., произрастающей в условиях техногенного загрязнения в Республике Беларуси.

Ассимилирующие органы играют роль регуляторного звена в функционировании растительного организма и весьма чувствительны к изменению условий произрастания. На основе химического состава ассимилирующих органов древесных растений можно выявить дефицит или токсичность элементов для растений [7].

Основной источник поступления радионуклидов в хвою – их миграция из почвы, при этом количество радионуклидов на поверхности хвои несущественно и, как правило, не учитывается. Поэтому наблюдаемые значения активностей и величины мощности дозы обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Кроме того, в осенне-зимний период основные биохимические процессы в клетках хвои замирают, однако, радиоактивный распад не останавливается, что приводит к накоплению продуктов радиоактивного распада и в итоге к возрастанию стрессовой нагрузки на биомассу дерева [8]. В табл. 1 приведены характеристики радиационного загрязнения образцов хвои сосны.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики радиационного загрязнения хвои сосны

Номер образца	Удельная активность А (Sr^{90}), Бк/кг	Удельная активность А (Cs^{137}), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗв/ч
1	19	10	0.12
2	22	14	0.11
3	17	12	0.11
4	410	620	0.24
5	390	600	0.30
6	405	556	0.38
7	160	305	0.22
8	146	388	0.18
9	13	38	0.17
10	21	28	0.12
11	24	20	0.10
12	18	10	0.09

Более высокое содержание Cs^{137} во всех образцах по сравнению с Sr^{90} обусловлено различной скоростью миграции данных радионуклидов в почве. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями коэффициентов перехода изотопов из почвы в древесину [9].

Поглощение металлов растениями прежде всего определяется содержанием доступных для растений форм в корнеобитаемых горизонтах почв. В условиях аэротехногенного загрязнения существенно возрастает доля поступления в экосистемы воздушным путем так называемых элементов-загрязнителей, которые активно включаются в биогеохимический круговорот, о чем свидетельствует элементный состав хвои сосны обыкновенной (табл. 2).

Таким образом, для образцов 1–3 источником стрессовой нагрузки являются токсичные элементы, для 4–10 – инкорпорированные радионуклиды.

Далее провели сравнительный анализ минерального состава ассимилирующих органов с протеканием метаболизма на примере изменения химического состава эфирного масла, выделенного из хвои отобранных образцов древесной зелени сосны.

Данные о компонентном составе эфирного масла сосны, произрастающей на территориях с разным типом загрязнения, представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 2. Содержание токсичных элементов в хвое сосны

Номер образца	Содержание элементов в хвое, мг/100 г абс. сухой массы								
	S	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cr
1	107.5	0.0023	0.0155	0.710	0.178	0.1866	2.614	6.526	0.2352
2	169.0	0.0040	0.0201	0.620	0.172	0.1422	2.418	6.810	0.1430
3	101.6	0.0068	0.0331	0.373	0.335	0.0701	3.086	39.044	0.0320
4	95.1	0.0044	0.0102	0.181	0.080	0.0129	3.410	20.942	–
5	96.9	0.0044	0.0104	0.238	0.075	0.0154	3.121	21.537	0.0002
6	83.2	0.0031	0.0101	0.164	0.078	0.0118	3.610	26.481	–
7	94.7	0.0043	0.0127	0.218	0.235	0.0160	2.666	37.989	–
8	94.1	0.0064	0.0129	0.316	0.101	0.0710	4.980	24.920	0.0001
9	90.0	0.0036	0.0076	0.297	0.134	0.0188	3.359	22.169	0.0091
10	97.3	0.0037	0.0079	0.273	0.113	0.0220	3.268	31.918	0.0120
11	94.2	–	0.0043	0.271	0.288	0.0046	3.062	6.321	–
12	92.3	–	0.0034	0.276	0.291	0.0029	4.020	13.210	–

ТАБЛИЦА 3. Содержание терпеновых углеводов в эфирном масле сосен, произрастающих в различных экологических условиях

Соединение	Номер образца											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Содержание компонентов, %											
Трициклен	1.1	1.3	1.2	1.9	2.1	2.2	1.5	1.9	1.3	0.8	0.8	1.0
α -Пинен	68.6	65.1	57.9	55.4	67.0	61.6	44.3	46.9	57.7	36.9	32.3	28.8
Камфен	4.9	4.6	3.6	7.6	5.5	7.1	5.5	6.3	5.4	2.6	3.1	3.4
Фенхен	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Сабинен	0.2	0.2	0.7	1.0	0.2	0.5	0.6	1.0	0.4	0.7	1.2	1.3
β -Пинен	3.0	4.1	1.9	4.6	3.1	4.1	3.0	5.0	2.9	10.5	6.0	8.1
Мирицен	2.3	5.6	3.1	3.4	7.2	2.5	3.3	2.7	3.0	3.2	2.8	2.7
α -Фелландрен	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1
3-Карен	2.7	6.4	21.9	16.8	3.8	16.6	30.0	19.3	18.1	33.1	41.0	45.0
α -Терпинен	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
p-Цимол	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6	0.1
Лимонен	12.0	5.6	2.0	5.8	9.6	2.7	3.1	4.8	4.1	5.3	4.2	3.0
γ -Терпинен	3.3	4.3	3.5	0.5	0.7	0.2	0.6	1.2	0.5	1.1	1.3	1.2
Терпинолен	0.8	1.0	2.8	2.1	0.4	1.6	3.7	1.9	2.9	3.9	4.3	4.2
Всего монотерпеноидов	45.6	44.8	44.4	46.1	46.0	45.6	48.1	48.1	50.0	57.4	62.2	59.9
Всего кислородсодержащих соединений	2.6	2.6	3.0	2.7	2.5	2.5	2.4	2.3	2.4	2.1	1.9	2.0
Всего сесквитерпеноидов	51.8	52.6	52.6	51.2	51.5	48.3	49.5	49.6	47.6	40.5	35.9	38.1

Наблюдаемое варьирование состава терпеноидов подтверждает представление об изменении процессов биосинтеза, протекающих под воздействием поллютантов. Сопоставление результатов анализа указывает на существенное снижение суммарного вклада монотерпеноидов по мере усиления загрязнения промышленными и радиоактивными элементами.

Как видно из табл. 3, содержание α -пинена, 3-карена, камфена, мирцена, β -пинена, лимонена, терпинолена доминирует в монотерпеновой части во всех образцах и сложным образом изменяется в зависимости от уровня загрязнения участка. При увеличении техногенной нагрузки содержание α -пинена, камфена, лимонена возрастает и снижается содержание 3-карена, β -пинена, терпинолена.

По нашему мнению, изменение содержания монотерпеноидов следует связывать с защитными механизмами деревьев, проявляющимися, например, в увеличении содержания α -пинена в загрязненных образцах в качестве вторичного метаболита, обладающего защитными свойствами для сосны в стрессовых ситуациях [10]. Следует также отметить динамику изменения количества α -пинена и 3-карена. Как видно, содержание этих компонентов изменяется антибатно. Уменьшение количества 3-карена связано, по

нашему мнению, с его повышенной реакционной способностью в окислительных процессах, количество которых, как отмечалось ранее, увеличивается с возрастанием техногенной нагрузки.

Массовая доля кислородсодержащих соединений, напротив, в эфирном масле сосны незначительно возрастает с повышением уровня загрязнения, что, возможно, обусловлено протеканием окислительных процессов, катализируемых поллютантами.

Варьирование содержания сесквитерпеноидных углеводов противоположно содержанию монотерпеноидов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что под действием техногенного загрязнения изменяется химический состав эфирного масла *Pinus silvestris* L., свидетельствующий о нарушении биохимических процессов у этих деревьев в условиях техногенного загрязнения, а значит, и общего состояния лесов в данных условиях. Причем характер происходящих изменений в составе эфирного масла сосны под воздействием токсичных и радиоактивных элементов указывает на подобие их влияния на процессы биосинтеза терпеновых углеводов. Полученные данные можно использовать при мониторинге состояния древостоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования была сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.) – основной лесообразующий вид Беларуси и наиболее чувствительная к загрязнению [11]. Образцы древесной зелени отбирали в сосняках естественного происхождения с деревьев 40-летнего возраста, в осенне-зимние месяцы, в период максимального содержания эфирного масла в хвое сосны обыкновенной [12].

Образцы 1–3 отбирали непосредственно в г. Минске в промышленных зонах: на территории Минского тракторного завода, ТЭЦ-3, Минского автомобильного завода [13]. Образцы 4–10 брали на территории лесных массивов, подвергшихся радиационному загрязнению, образцы 11–12 – в экологически чистых районах (Национальный парк «Браславские озера», заповедник «Беловежская пуща»). Такой выбор мест отбора образцов позволил объективно оценить результат воздействия различных техногенных факторов на химический состав эфирного масла сосны и общее состояние хвойных лесов Беларуси.

Для анализа использовали хвою в целом без деления ее по возрастам. Из отобранных образцов хвои по методике работы [14] составляли сборную пробу от 35–40 деревьев, с которой и проводили дальнейшие эксперименты.

При определении содержания в хвое гамма-излучающих радионуклидов на начальном этапе проверяли однородность пробы путем измерения мощности дозы дозиметром РКСБ-104. Отобранные образцы считались однородными по содержанию в них гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений различались не более чем на 50% [15].

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 [16].

Содержание токсичных элементов Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr в хвое сосны обыкновенной устанавливали методом атомно-адсорбционного анализа [17], S определяли методом нефелометрии по стандартной методике [18].

Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции, а количественный выход определяли волюмометрически. Качественный и количественный анализ эфирного масла из хвои сосны обыкновенной проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Цвет-800. Для разделения компонентов использовали кварцевые капиллярные колонки длиной 70 м с жидкими фазами ПЭГ-2000 и SE-70. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [19]. Количественное содержание компонентов в эфирном масле рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Все полученные данные обрабатывали методом математической статистики. Относительная ошибка определений составила $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стратегический план развития лесного хозяйства Беларуси*, Ин-т леса НАН Беларуси, Минск, 1997, с. 177
2. Ю. Д. Абатуров, Н. И. Гольцова, Н. С. Ростова, А. В. Гирбасова, А. В. Абатуров, П. Н. Меланхолин, *Экология*, №5, 28 (1991)
3. У. Г. Меннинг, У. А. Федер, *Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений*, Гидрометеоиздат, Ленинград, 1985, с. 143
4. Н. Е. Судачкова, И. В. Шеин, Л. И. Романова и др., *Биохимические индикаторы стрессового состояния древесных растений*, Наука, Сиб. предприятие РАН, Новосибирск, 1997, с. 129
5. И. Л. Фуксман, Я. Пойкалайнен, С. М. Шредерс и др., *Экология*, №3, 213 (1997)
6. О. В. Сотникова, Р. А. Степень, *Химия растительного сырья*, №1, 79 (2001)
7. Н. В. Лукина, В. В. Никонов, Х. Р. Райтио, *Лесоведение*, №6, 10 (1994)
8. Д. М. Гродзинский, К. Д. Коломиец, А. А. Булах, *Антропогенная радионуклидная аномалия и растения*, Лыбидь, Киев, 1991, с. 158
9. Ф. А. Тихомиров, А. И. Щилов, *Радиационная биология. Радиоэкология*, 36, №4, 664 (1997)
10. В. Д. Рощина, В. В. Рощина, *Выделительная функция высших растений*, Наука, Москва, 1989, с. 214
11. В. Т. Ярмишко, *Сосна обыкновенная и атмосферное загрязнение на Европейском Севере*, Санкт-Петербург, 1997, с. 210
12. Р. А. Степень, *Химия растительного сырья*, №2, 125 (1999)
13. *Состояние окружающей среды и природопользование в городе Минске*, под ред. А. Н. Боровикова и др., Минск, 2000, с. 200
14. А. И. Чернодубов, Р. И. Дерюжкин, *Эфирные масла сосны*, Воронеж, 1990, с. 12
15. СТБ 1053-98. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования, Госстандарт, Минск, 1998, с. 6
16. Д. И. Лобач, А. И. Тимошенко, В. П. Штомпель, *Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии*, Гидрометеоиздат, Минск, 1999, с. 35
17. *Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой, Итоги науки и техники, сер. аналит. хим.*, 2, 1990, с. 166
18. Г. Я. Ринькис, Х. К. Рамане, Т. А. Куницкая, *Методы анализа почв и растений*, Зинатне, Рига, 1987, с. 196
19. *Хроматография. Практическое приложение метода*, Ч. 1, под ред. Э. Хефтман, Мир, Москва, 1986, с. 336