

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СРЕДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ХВОИ ЕЛИ

© Р.А. Степень, О.А. Есякова

ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» г. Красноярск, Россия

Изучена сезонная изменчивость содержания и состава эфирного масла хвои ели сибирской, произрастающей на лесном и городских участках. Установлены различия его выхода, компонентного состава и динамики в этих насаждениях. Показана возможность индикации по этим показателям загрязнения воздушной среды г. Красноярска.

Season changeability of content and structure of essence of Siberian spruce needles from some stands in forest and urban plots has been studied. The differences of its output, component structure, and dynamics in these plantations have been ascertained. The possibility of indication of air environment pollution of Krasnoyarsk by these figures has been shown.

Введение. Одной из древесных пород, широко применяемых для озеленения селитебных территорий г. Красноярска, является ель сибирская (*Picea obovata* Ledeb.). Это вечнозеленое, прямоствольное дерево относится к одной из главных пород бореальных лесов, хорошо адаптированных к условиям Красноярской лесостепи. Структура кроны елей в групповых композициях представляет возможность формировать красивые зимние пейзажи, в рядовых посадках – ощущение торжественности. Реализацию дизайна городских территорий, так и других полезных свойств (фильтрации воздуха, стабилизации температуры, выделения летучих веществ и пр.) ограничивает значительная чувствительность еловых насаждений к загрязнению окружающей среды. С учетом этого актуальна оценка состояния растительного организма при разной степени воздействия.

Аналитический обзор. Результаты неблагоприятного развития насаждений проявляются на различных уровнях. Визуальные признаки негативного воздействия на отдельные деревья или экосистемы наблюдаются после преодоления их адаптивных способностей развития необратимых процессов. В первую очередь к ним относится сокращение фотосинтетической поверхности: уменьшение количества хвои в кроне, ее размеров, массы. Следствием снижения активности ассимиляционного аппарата служит уменьшение прироста растений в высоту и по диаметру.

Более ранняя информация о состоянии среды может быть получена по отклонению от нормы содержания продуктов метаболизма в растении (Биоиндикация, 1988). Нередко в качестве биоиндикаторов используют отдельные соединения в тканях, такие как аминокислоты, белки, углеводы и другие. Однако их применение ограничивается рядом факторов, основными из которых являются существенная разнородность фондов первичного обмена и их сложная временная изменчивость не только в течение сезона, но и суток. В связи с этим, в настоящее время в качестве индикаторов состояния среды стали применять вторичные метаболиты, для которых свойственен более пролонгированный обмен, а часть из них являются конечными продуктами биосинтеза (Лукнер, 1979). Сравнительно удобными для этих целей считаются фенольные соединения, характеризующиеся повышенной стабильностью структуры (Запрометов, 1993). Их использованию способствует методическая простота анализа общих фенолов. Вместе с тем отмечается сложность интерпретации результатов, обусловленная разнородностью компонентного состава фенольных фракций различных видов, органов и тканей растений.

Из других вторичных метаболитов все большее распространение для оценки воздействия антропогенных факторов окружающей среды находят летучие терпеноидные вещества (Акимов, 1987; Исидоров, 1994; Степень, Репях, 1998). Их успешное применение как индикаторов в значительной мере объясняется эффективным развитием хроматографических и

спектроскопических методов анализа этих веществ.

В настоящей работе для индикации антропогенного загрязнения воздушной среды г.Красноярска используются летучие терпеноидные соединения (эфирные масла) хвои ели сибирской. При этом серьезное внимание обращается на различие динамики насаждений, произрастающих на городской и лесной территории.

Методическая часть. Основным объектом исследования служил расположенный вблизи основной автомагистрали (пр.им.газ. Красноярский рабочий, Каменный квартал) наиболее загрязненного Ленинского района города участок 15-20-летних деревьев ели сибирской. В качестве контроля использован находящийся внутри лесного массива в

Уярском районе (дер. Иннокентьевка) молодняк такого же возраста. В этом массиве для определения влияния возраста на содержание и состав эфирного масла брались образцы из середины кроны приспевающих деревьев (80-90 лет).

При подготовке пробы отделенную от стволиков хвою измельчали до размеров 3-5 мм и в аппаратах Клевенджера из нее отгоняли эфирное масло. Его выход определяли волюмометрически с учетом влажности сырья. Компонентный состав анализировали методом ГЖХ на набивных колонках.

Результаты и обсуждение. Данные по содержанию эфирного масла в хвое, как молодняка, так и приспевающих деревьев (таблица 1) ели сибирской близки его вкладу в древесной зелени этой породы (Степень, Репях, 1998).

Таблица 1 – Сезонная динамика содержания эфирного масла хвои ели городского и лесных насаждений, %

Время отбора, месяц	Лесной массив		Городской участок, молодняк
	Молодняк	Приспевающий	
Январь	0.79 ± 0.03	0.40 ± 0.02	0.62 ± 0.03
Февраль	0.82 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.59 ± 0.02
Март	0.94 ± 0.04	0.44 ± 0.03	0.74 ± 0.03
Апрель	0.96 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.80 ± 0.03
Май	0.79 ± 0.04	0.35 ± 0.02	0.71 ± 0.02
Июнь	0.70 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.72 ± 0.02
Июль	0.90 ± 0.03	0.42 ± 0.02	1.00 ± 0.03
Август	1.00 ± 0.03	0.47 ± 0.02	1.02 ± 0.03
Сентябрь	1.10 ± 0.03	0.52 ± 0.03	1.14 ± 0.03
Октябрь	1.04 ± 0.04	0.48 ± 0.02	1.06 ± 0.03
Ноябрь	0.94 ± 0.03	0.42 ± 0.02	0.78 ± 0.02
Декабрь	0.90 ± 0.03	0.37 ± 0.02	0.73 ± 0.03
$\bar{x} \pm m$	0.91 ± 0.05	0.42 ± 0.03	0.83 ± 0.05
σ_x	0.130	0.065	0.179
$v, \%$	14.2	15.4	21.6

Такой результат находится в соответствии с тем, что биомасса хвои составляет основную часть древесной зелени (Лобанов, Степень, 2004). При этом, хвоя молодняка вдвое богаче эфирным маслом по сравнению с приспевающими фитоценозами. Если в первом случае содержание масла в осенних образцах превышает 1 %, что указывает на возможность его выработки как товарного продукта, то в последнем – лишь около 0.5 %.

Аналогичным образом характеризуется и динамика накопления эфирного масла в хвое ельников разного возраста. Его максимальное

количество найдено в сентябрьских образцах хвои, которое на 20-25 % выше среднего уровня. В дальнейшем в связи с подготовкой и вступлением организма в состояние покоя их вклад постепенно сокращается и в начале весны составляет до 60 % от сентябрьского. Медленное снижение содержания терпеноидов в зимний период логично объясняется слабым улетучиванием этих соединений из тканей, покрытых снегом, при низких температурах без компенсации их потери в связи с практическим отсутствием синтеза. В марте-апреле с началом подготовки растения к вегетации происходит некоторое накопление масла. В мае-июне

насыщенность хвои маслом вновь снижается в связи с расходом терпеноидов и других пластических веществ на рост и развитие хвои и побегов и формирование в них смоляных ходов (Петренко, 1967). Жаркая погода также способствует их улетучиванию. По сравнению с максимальным к концу июня в фитоценозах Красноярской лесостепи их содержание снижается в 1.5-1.7 раза. Начиная с июля, до сентября в хвое отмечается накопление эфирного масла.

Антропогенное загрязнение воздушной среды вносит заметные коррективы как в содержание эфирного масла в хвое, так и динамику его накопления. В интенсивно загрязненных зонах как это ранее отмечалось Сотниковой О.В. (2001) на примере сосняков, его вклад снижается. То же самое наблюдается и в сравниваемом случае, когда содержание эфирного масла в хвое лесного массива на 10 % выше, чем на участке в Ленинском районе. Вместе с тем, начиная с июня и заканчивая октябрём его вклад в городском насаждении одинаков или даже несколько выше уровня масла лесного участка. Представляется, что при анализе хвои городских участков получаются заниженные результаты. Известно, что эмиссия экзометаболитов, основой которых в хвойных фитоценозах являются летучие терпеноиды, существенно возрастает при увеличении температуры окружающей среды (Степень, Репях, 1998). Она же в городских условиях несколько выше по сравнению с лесными территориями и, следовательно, интенсивность их улетучивания значительнее.

Предполагается, что увеличение содержания терпеноидных соединений в хвое обусловлено интенсификацией их биосинтеза как ответной реакции растительного организма на неблагоприятное воздействие среды. Возможно также, что обогащение ими хвои связано с каталитическим воздействием некоторых процессов, идущих с образованием терпеноидов, при атмосферном загрязнении адсорбируемыми организмом техногенными загрязнителями. Приводятся сведения, что в аналогичных условиях происходит накопление тканями и других вторичных метаболитов – фенольных веществ (Запрометов, 1993).

Как правило, основу эфирного масла хвои ели сибирской представляют монотерпеновые

углеводороды, на которые приходится 60-70 % общей суммы летучих терпеноидов. Их вклад возрастает в онтогенезе, так что в масле приспевающего древостоя его на 7-10 % больше, чем в случае молодняка. Среди хвойных лесообразующих пород Восточной Сибири их вклад меньше лишь для пихты сибирской.

Превалирующим монотерпеновым углеводородом эфирного масла хвои ели сибирской является камфен. Он служит основным компонентом для всей трибы пихтовых, включая род елей. Значительная доля в масле приходится также на α -пинен, 3-карен, лимонен (с β -фелландреном). Общая сумма этих углеводородов составляет до 80 %. С учетом этого изменение их содержания в составе масла может служить основанием для заключения о типе и специфике развития древесных растений, в частности, под воздействием неблагоприятных факторов. В состав эфирного масла хвои ели входят и другие компоненты, свойственные для хвойных древесных растений: сантен, трициклен, β -пинен, мирцен, фелландрены, терпинолен, терпинены.

Результаты анализа эфирного масла хвои молодняка, отобранной в разное время года, приведены в таблице 2.

Наибольший вклад в кислородсодержащую фракцию вносит борнилацетат – 25-35 % от суммы всех компонентов масла. С учетом этого, хвоя, как и древесная зелень в целом ели сибирской может служить сырьем при выработке эфирного масла совместно с древесной зеленью пихты. Считается, что борнилацетат находится в тесной биогенетической связи с камфеном (Кинтя и др., 1990). Вместе с другим представителем камфановой группы (камфорой) их вклад в еловое масло составляет практически половину. В состав кислородсодержащей фракции входят и другие производные монотерпенов: терпениолы, борнеол, терпенилацетат, фенхон, фенхол и т.д.

Представительство сесквитерпеноидов в эфирном масле хвои ели сибирской незначительно (2-5 %). Их превалирующим компонентом являются кариофилен и лонгифолен, суммарный вклад которых составляет около 70 % фракции.

Таблица 2 – Сезонная изменчивость компонентного состава эфирного масла ели сибирской*

Основные компоненты	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Декабрь
Трициклен	0.9	0.7	1.3	1.0	0.7	0.5

α -Пинен	9.8	11.9	14.5	15.6	14.6	12.9
Камфен	11.4	13.7	16.9	15.8	15.0	13.2
β -Пинен	6.4	7.1	9.1	8.8	7.4	6.0
Мирцен	1.1	1.8	3.1	2.5	2.1	1.6
3-Карен	10.2	9.4	8.5	7.9	7.1	6.4
Лимонен +						
β -фелландрен	14.8	13.9	12.2	11.5	10.6	9.9
Другие	3.9	4.8	5.5	5.3	4.5	4.0
Всего монотерпеновых углеводородов	58.5	63.3	71.1	68.4	62.0	54.5
Камфора	4.3	2.2	1.7	2.0	1.5	1.8
Изоборнеол	2.9	1.5	1.3	1.3	0.8	0.8
Борнилацетат	29.8	29.4	23.2	25.5	30.2	36.1
Другие	0.8	0.5	0.6	0.5	1.6	1.5
Всего кислородсодержащих соединений	37.8	33.8	26.8	29.3	34.1	40.2
Лонгифолен	0.8	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7
Кариофилен	1.6	1.1	1.2	1.0	1.6	1.8
Другие	1.3	1.4	0.4	0.8	1.7	2.8
Всего сесквитерпеноидов	3.7	2.9	2.1	2.3	3.9	5.3

* - средние 2-х определений

Кроме того, в составе масла найдены лонгициклен, изолонгифолен, муролены, кадинен и др.

Монотерпеновыми углеводородами эфирное масло хвои ели наиболее богато в июле, в период наивысшей фотосинтетической активности. Весной и осенью их вклад ниже. Вероятной причиной варьирования их содержания может служить изменение освещенности растений в годичном цикле. В связи с биосинтезом терпеноидов разных классов в различных «нишах» ассимиляционного аппарата освещенность неодинаковым образом влияет на скорость его протекания. Монотерпеновые углеводороды образуются преимущественно на свету, другие терпеноиды – и в темное (Glizes et al, 1970). Такое представление логично объясняет июльский максимум монотерпенов в эфирном масле. В июле отмечается и самый высокий вклад преобладающего в нем монотерпенового углеводорода – камфена, хотя это и не распространяется на находящиеся с ним в биогенетической связи камфеновые кислородсодержащие производные (Кинтя и др., 1990). Его минимальное содержание, как и α -пинена, найдено в майских образцах, в период активных превращений с образованием новых

тканей. Представительство 3-карена, лимонена и фелландрена изменяется в обратном порядке, снижаясь от весны к осени. Отмечаемые превращения находятся в соответствии с представлением о сокращении вклада моноциклических углеводородов и 3-карена и нарастании α -пинена и камфена в процессе онтогенетического развития растений (Полтавченко, Рудаков, 1970).

При переходе к состоянию покоя эфирное масло хвои существенно обогащается кислородсодержащими и сесквитерпеноидными соединениями. Их доля в декабре более чем в 1.5 раза выше, чем в июле. Ранее эту специфику отмечали Акимов Ю.А. и др. (1973), исследовавшие сосновые леса под Цюрипинском (Украина).

Несмотря на значительные различия в условиях существования лесного и городского насаждений ели компонентный состав эфирного масла хвои отличается несущественным образом. Хотя в последнем из них и появляются дополнительные соединения, однако, все компоненты, свойственные для елового масла незагрязненных фитоценозов, отмечаются в их составе. Вместе с тем, вклад многих из них в сравниваемых образцах заметно отличается (таблица 3).

Таблица 3 – Изменение компонентного состава эфирного масла ели при антропогенном загрязнении среды, % от суммы

Основные компоненты	Лесной массив			Городской участок		
	$x \pm m$	σ_x	$v, \%$	$x \pm m$	σ_x	$v, \%$
Трициклен	1.4 ± 0.3	0.88	62.9	0.8 ± 0.1	0.29	36.3
α -Пинен	13.4 ± 1.6	3.86	28.8	8.6 ± 1.7	4.53	52.6
Камфен	16.4 ± 0.9	1.91	11.4	10.8 ± 1.3	3.71	34.4
β -Пинен	6.2 ± 0.9	2.46	39.7	5.9 ± 0.8	2.24	38.0
3-Карен	9.8 ± 0.9	2.48	25.3	8.8 ± 1.0	2.53	28.8
Лимонен +						
β -фелландрен	13.3 ± 2.0	5.38	40.5	9.7 ± 1.7	2.92	30.1
Терпинолен	1.6 ± 2.0	0.41	25.6	1.0 ± 0.1	0.37	37.1
Всего монотерпенов	62.1			45.6		
Камфора	3.1 ± 0.5	1.28	41.3	2.1 ± 0.4	1.01	48.1
Изоборнеол	2.7 ± 0.2	0.57	21.1	6.4 ± 0.9	2.42	37.8
Борнилацетат	25.8 ± 2.0	5.30	20.5	40.3 ± 2.6	6.87	17.0
Кариофилен	1.6 ± 0.3	0.78	48.8	2.6 ± 0.3	0.77	29.9
Всего кислородсодержащих и сесквитерпеноидных соединений	33.2			51.4		

При переходе от незагрязненного к загрязненному участку в эфирном масле хвои ели убывает содержание α -пинена, лимонена, камфоры и особенно камфена и, напротив, возрастает доля кислородсодержащих соединений, прежде всего борнилацетата. Отмечаемые изменения, по всей вероятности, связаны с химическими превращениями, происходящими внутри организма под воздействием загрязнения атмосферы. Их наиболее крупнотоннажными компонентами в городах считаются оксиды серы и азота, выбрасываемые в основном тепловыми станциями и автотранспортом. Из воздуха они проникают в растения, создавая внутри них кислую среду. Известно, что в таких условиях камфен реагирует с органическими кислотами (муравьиной, уксусной и др.) с образованием эфиров борнеолов (Рудаков, 1976).

Уксусная кислота относится к известным метаболитам хвойных древесных растений. Поэтому её взаимодействие с камфеном при участии в качестве катализатора серной кислоты вполне реально. По этой же причине из-за кислотности среды тормозится перевод этих эфиров в камфору. Прямое же окисление камфена в камфору происходит только при катализе процесса хромовой кислотой, что в условиях г.Красноярска маловероятно (Рудаков, 1955). Это может служить объяснением уменьшения содержания камфена и камфоры и повышения

концентрации борнилацетата при антропогенном загрязнении воздушной среды. Наличием кислой среды объясняется и уменьшение в эфирном масле α -пинена и моноциклических терпенов (лимонена и β -фелландрена).

Приводятся сведения, что α -пинен в присутствии серной кислоты частично превращается в смесь эфиров терпеновых спиртов, моноциклических терпенов и полимеров (Рудаков, 1961). Монотерпены такого строения в этих условиях изомеризуются и полимеризуются преимущественно в димеры. Время удерживания последних близко с сесквитерпеноидами, чем возможно и объясняется некоторое увеличение вклада этой фракции в масле хвои ели загрязненных участков.

Существенно и различие в соотношении монотерпеновых и более тяжелых фракций эфирного масла незагрязненных и загрязненных насаждений. Даже без учета неидентифицированных, судя по расположению на хроматограмме кислородсодержащих соединений, их значение в анализируемом случае найдено равным соответственно 1.87 и 0.89. Однако, эти показатели, как и структура хроматограммы в целом могут служить индикаторами лишь общей картины состояния загрязненности исследуемой территории.

Более конкретное представление об этом, судя по экспериментальным данным, можно получить по величине соотношения в образце камфоры и изоборнеола. Их значение для лесных и городских участков значительно различается (1.15 и 0.34) и содержание обоих компонентов отчетливо реагирует на загрязнение среды. Кроме того, время выхода из колонки камфоры и борниола и продуктов окисления терпеноидов существенно отличается, т.е. определение их вклада в масла даже при сильном загрязнении воздушной среды не представляется затруднительным. Безусловно, методика количественной оценки состояния среды требует серьезной доработки.

Заключение. Таким образом, при проведении исследования изучено содержание, состав и сезонная динамика эфирного масла хвои ели сибирской в лесных насаждениях. Найдено, что выход масла составляет у молодняков около 1 %, приспевающих – 0.5 %; его преобладающими компонентами являются камфен, α -пинен и борнилацетат.

Экспериментально установлено, что среднее загрязнение воздушной среды повышает, высокое – снижает выход масла и изменяет вклад его преобладающих компонентов.

Результаты исследований указывают на возможность индикации состояния загрязнения воздушной среды по выходу и компонентному составу эфирного масла хвои ели.

Библиографический список

1. Акимов Ю.А. Экологическая химия летучих терпеноидов высших растений / Ю.А. Акимов. – Ялта: ГНБС, 1987. – 186 с.
2. Акимов Ю.А. Количественное содержание компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и с.крымской в течении вегетации / Ю.А. Акимов, Г.Н. Нилова, Л.Н. Лиштванова // Раст.ресурсы. – 1973. – Т.9, вып.4. – С. 562-566.
3. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем / Э. Вайнерт, Р. Вальтер, Т. Ветцель и др. – М.: Мир, 1988. – 350 с.
4. Запрометов М.М. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / М.М. Запрометов. – М.: Наука, 1993. – 272 с.
5. Исидоров В.А. Летучие выделения растений / В.А. Исидоров. – СПб: Алга-фонд, 1994. – 188 с.
6. Кинтя П.К. Терпеноиды растений / П.К. Кинтя, Ю.М. Фадеев, Ю.А. Акимов. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 151 с.

7. Лобанов В.В. Древесная зелень – источник ценной продукции / В.В. Лобанов, Р.А. Степень. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 68 с.

8. Лукнер М. Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и организмов / М. Лукнер. – М.: Мир, 1979. – 648 с.

9. Петренко Е.С. Изменчивость числа смоляных каналов в хвое сосны обыкновенной / Е.С. Петренко // Лесоведение. – 1967. - № 6. – С. 76-83.

10. Полтавченко Ю.А. Эфирные масла хвойных Прибайкалья и вопросы генезиса монотерпенов / Ю.А. Полтавченко, Г.А. Рудаков // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. – Горький: Волго-Вятское кн.изд-во, 1970. – С. 182-194.

11. Рудаков Г.А. Непрерывный способ получения уксусного эфира изоборнеола из камфена / Г.А. Рудаков, З.С. Хоменко, Т.Ф. Арбина // Гидр. и лесохим.пром-сть, 1955. - № 5. – С. 3-4.

12. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры / Г.А. Рудаков. – М. – Л., 1961. – 224 с.

13. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры / Г.А. Рудаков. – М.: Лесн.пром-сть, 1976. – 208 с.

14. Сотникова О.В. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды / О.В. Сотникова, Р.А. Степень // Химия раст.сырья. – 2001. - № 3. – С. 74-81.

15. Степень Р.А. Летучие терпеноиды сосновых лесов / Р.А. Степень, С.М. Репях. – Красноярск: СибГТУ. – 406 с.

16. Gleizes M. Effects of light on terpene hydrocarbons synthesis in *Pinus pinaster* // M. Gleizes, J. Pauly, C. Bernard-Dagan // *Physiol. plant.* – 1980. – Vol. 50, № 1. – P. 937-947.

