

УДК 630*866.1

Е.В. ИСАЕВА, Т.М. ПОДОЛЬСКАЯ

Красноярская государственная технологическая академия



Исаева Елена Владимировна родилась в 1958 г., окончила в 1981 г. Сибирский технологический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 24 печатных работы в области химии древесины.



Подольская Татьяна Михайловна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. Красноярскую государственную технологическую академию, аспирант кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет 3 печатных работы в области химии древесины.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Populus balsamifera

Установлено наличие эфирных масел в различных частях тополя бальзамического, изучены их годовичная динамика, групповой и компонентный состав легколетучих компонентов с применением современных хроматографических методов.

The presence of volatile oils in different parts of balsam poplar has been revealed as well as their annual dynamics, group and ingredient composition of highly volatile constituents using modern chromatographic methods have been investigated.

Проблема рационального использования древесного сырья является одной из самых важных в лесном хозяйстве. При существующих способах переработки лесных ресурсов в основное производство вовлекают преимущественно древесину, режу – кору, а оставшиеся отходы (ветви, лист) не находят широкого применения. Вполне закономерно, что проблема использования всей биомассы дерева, в том числе такой специфичной ее части, как вегетативная, вызывает интерес к изучению ряда компонентов, входящих в ее состав.

Важной и сравнительно легко выделяемой составной частью отходов являются эфирные масла, которые обладают ценнейшими потребительскими качествами. Многолетние исследования показали, что содержание эфирных масел зависит не только от породы дерева, но и от ткани, из которой они извлекаются.

Содержание эфирных масел определяли в побегах тополя (*Populus balsamifera*) с почками и собственно в почках в ходе годичного цикла развития дерева. Выделение легколетучих компонентов проводили методом гидродистилляции с использованием модифицированного аппарата Клевенджера. Выход эфирных масел определяли волюмометрически, количественную оценку терпеноидных соединений, входящих в состав эфирных масел, – на хроматографе «Цвет-100». Условия хроматографирования: стеклянная колонка диаметром $2 \cdot 10^{-3}$ м, длиной 2 м; Chromaton NAW-DMCS фракция (0,20...0,25) $\cdot 10^{-3}$ м, пропитанная 5 % -м Silicon SE-30; газ-носитель – гелий; нагрев колонки от 60 до 275 °С – программированный; скорость нагрева 4 К/мин. Идентификацию компонентов проводили по относительному времени удерживания, количественную оценку – по площадям пиков.

Результаты количественной оценки содержания легколетучих компонентов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Динамика содержания эфирных масел
(% от абс. сухих веществ)

Месяц отбора проб	Побеги	Почки
X	1,64	–
XI	0,19	3,25
XII	0,20	0,99
I	0,18	1,29
II	0,21	2,51
III	0,95	7,09
IV	0,93	11,41
V	0,42	–
VI	1,80	–

Примечание. Среднее месячное содержание эфирного масла в побегах и почках соответственно составляет $(0,72 \pm 0,24)$ и $(9,25 \pm 1,05)$ %.

Как свидетельствуют результаты табл. 1, содержание эфирных масел в течение года неодинаково. Концентрация легколетучих компонентов в побегах изменяется от 0,18 до 1,80 %. При этом зафиксировано два максимума: в октябре (1,64 %) и в июне (1,80 %). Начиная с октября, в периоды подготовки к глубокому покою и собственно покоя, содержание масла постепенно уменьшается, что можно объяснить слабым испарением терпеноидов при отрицательных температурах без компенсации их потерь в отсутствие биосинтеза.

Начиная с января, в период вынужденного покоя, содержание эфирных масел в побегах возрастает. Это, по-видимому, связано с приближением вегетационного периода, когда идет набухание и раскрытие почек. Массовая доля почек относительно побегов в это время увеличивается с 29 до 45 %.

Однако уже в конце марта – начале апреля увеличение сменяется спадом в связи с расходом этих веществ на рост и развитие побегов в целом. В июне, по окончании формирования листа, идет накопление эфирных масел, достигая своего максимума.

Содержание легколетучих компонентов в почках гораздо выше, чем в побегах и составляет 0,99–1,41 %. Максимальное содержание терпеновых углеводов приходится на апрель.

В период подготовки к глубокому покою у почек, как и у побегов в целом, наблюдается снижение содержания эфирных масел. Минимальное количество легколетучих компонентов в почках приходится на декабрь. При переходе почек от фазы зимнего покоя к фазе набухания содержание эфирного масла возрастает и в марте составляет 7,09 %. В период вегетации (последняя декада апреля) содержание легколетучих компонентов продолжает увеличиваться и достигает максимума. Подобные изменения в содержании эфирного масла в почках и побегах могут быть обусловлены индивидуальной изменчивостью, связанной с развитием деревьев, сезоном сбора, а также местом произрастания.

Определено содержание легколетучих компонентов в листьях и коре тополя; в листьях в мае оно составляет 0,70, в июне – 0,90, в октябре – 0,23 %.

Качественный состав эфирных масел определяли методами ТСХ и ГЖХ. В качестве сорбента при ТСХ использовали силикагель; подвижная фаза – гексан и пентан; проявитель – пары йода.

В данных условиях хроматографирования разделяются моно- и сесквитерпеноиды. Представители высококипящей фракции остаются на старте. Результаты хроматографирования эфирных масел гексаном представлены в табл. 2.

Для подтверждения правильности идентификации терпеноидов эфирных масел эти же пробы хроматографировали пентаном.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что в составе эфирного масла побегов и почек тополя идентифицированы следующие соединения: лонгифолен, γ -муролен, α -муролен и кариофиллен. Все они являются представителями сесквитерпеновых углеводов.

Таблица 2

Качественный состав эфирного масла в гексане

Номер пятна по порядку	Значение R_f терпеноидов			Определяемый компонент
	побегов	почек	стандарта	
1	0,71	0,72	0,70	Лонгифолен
2	0,60	0,61	0,60	γ -муролен
3	0,52	0,52	0,52	α -муролен
4	0,48	0,48	0,49	Кариофилен

При хроматографировании эфирных масел методом ГЖХ в качестве неподвижной фазы использовали Silicon SE-30 (5%), в качестве подвижной – гелий.

Качественный состав эфирных масел тополя определяли при совместном хроматографировании пробы и стандартов. Для внутреннего стандарта использовали α -муролен. Идентификацию соединений проводили по относительному времени удерживания (ОВУ). Правильность идентификации была подтверждена методом метки.

В результате газожидкостного хроматографирования в эфирном масле тополя обнаружены монотерпеновые углеводороды (α -пинен, камфен, β -пинен, Δ^3 -карен, камфара, β -мирцен, терпинеол, борнеол, лимонен); сесквитерпены (лонгифолен, γ -элемен, α -муролен, γ -муролен, кариофилен и гумулен) и дитерпеновые углеводороды (в составе других проб был идентифицирован цембрен). Количественную оценку компонентов, входящих в состав эфирных масел, проводили методом ГЖХ с использованием метода внутренней нормализации по площадям пиков.

Установлено, что основную часть эфирного масла тополя составляют сесквитерпены, на долю которых в среднем приходится 93,81%, в то время как в хвойных эфирных маслах преобладающими являются монотерпены. Доля кислородсодержащих и высококипящих соединений невелика и составляет 2,00...4,00%, монотерпеновых – колеблется от следовых количеств до 5,00%.

Кислородсодержащие соединения имеют два максимума: в декабре (12,99%) и в марте (8,13%). Основной компонент этой группы (ОВУ= 0,51) идентифицировать не удалось.

Наибольшее содержание высококипящей фракции наблюдается в январе (10,40%) и в июне (2,29%), причем в ней преобладает неидентифицированный компонент с ОВУ=1,5, на долю которого приходится 48% (в январе) и 73% (в июне); в остальное время преобладает неидентифицированное соединение с ОВУ=1,8.

В содержании сесквитерпенов наблюдается снижение с октября (99,12%) по декабрь (81,83%). В период вынужденного покоя их концентрация увеличивается, достигая максимума в мае (98,21%), к июню отмечается некоторое снижение их содержания. Динамика внутригруппового распределения сесквитерпенов в побегах представлена в табл. 3.

Таблица 3

Компонентный состав (%) эфирных масел побегов тополя

Месяц отбора проб	Лонгифолен	γ-элемен	γ-муролен	α-муролен	Гумулен	Кариофилен	Неидентифицированные вещества
X	0,36	0,64	0,41	43,89	15,70	31,20	6,92
XI	1,00	2,33	2,63	8,21	36,48	28,87	19,15
XII	5,85	3,78	4,61	21,80	21,98	15,27	8,54
I	Следы	Следы	Следы	12,10	39,34	32,19	4,83
III	0,13	2,35	2,90	32,14	24,20	26,11	3,63
IV	1,07	1,68	2,03	28,14	27,38	30,07	4,51
V	0,94	0,91	Следы	23,06	33,61	29,50	10,19
VI	1,27	—	—	27,45	32,06	28,43	6,29

Из табл. 3 видно, что преобладающими компонентами в группе сесквитерпенов являются α-муролен, гумулен и кариофилен.

Групповой состав эфирных масел почек тополя изучали на протяжении вегетационного периода, в котором наблюдается его максимальное содержание.

Установлено, что в почках, как и в побегах, основной является группа сесквитерпеновых углеводов, изменения в содержании которой носят противоположный характер, и количество их уменьшается от февраля (96,88 %) к апрелю (85,54 %).

Изучение динамики содержания внутригруппового состава эфирных масел почек показало увеличение доли γ-элемента, лонгифолена, α-муролена, γ-муролена и гумулена в период вегетации, в то время как в побегах она снижается.

Доля монотерпеновых углеводов в составе эфирного масла почек невелика в процессе вегетации и в среднем составляет 0,45%. Доля кислородсодержащих соединений также возрастает от февраля к апрелю с началом ростовых процессов и увеличением доли почек, составляя в среднем 8,07%. Высококипящие компоненты в исследуемый период в эфирных маслах почек тополя находятся в следовых количествах.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что основным источником легколетучих компонентов вегетативной части тополя являются почки. Эфирные масла представлены различными компонентами, основную долю составляют сесквитерпеновые углеводы, среди которых преобладают α-муролен, гумулен и кариофилен.