

УДК 615.322:547.913

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ПОЧЕК *PINUS SYLVESTRIS* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В УРБОУСЛОВИЯХ ТОМСКОГО РАЙОНА

© Н.Э. Коломиец^{1*}, Н.Ю. Абрамец¹, Р.А. Бондарчук¹, В.Г. Шириеторова², Ж.А. Тыхеев², Л.Д. Агеева³

¹ Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2/7, Томск, 634050, (Россия), e-mail: borkol47@mail.ru

² Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 (Россия)

³ Северский технологический институт – филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», пр. Коммунистический, 65, Северск, 636036 (Россия)

Изучен компонентный состав эфирного масла сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., произрастающей в зоне ведения активной хозяйственной деятельности в Томском районе Томской области. Эфирное масло из почек сосны получено методом гидродистилляции. Компонентный состав эфирного масла изучен методом газожидкостной–хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 6890 с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973N). Условия хроматографирования: 30-метровая кварцевая колонка HP-5MS с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 μм (сополимер 5%, дифенил 95% диметилсилоксан), газ-носитель – гелий (постоянный поток – 1 мл/мин), температура колонки – 50 °С (изотерма 2 мин), 50–200 °С (4 °С в мин), 200–280 °С (20 °С/мин), 280 °С (изотерма 5 мин), температура источника ионов – 170 °С; температура интерфейса между газовым хроматографом и масс-селективным детектором 280 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Объем вводимой пробы – 1 мкл с разделением потока 60 : 1. Компонентный состав эфирного масла определяли путем сравнения времен и линейных индексов удерживания, значений масс-спектров, базы данных библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения. Обнаружено до 163 индивидуальных компонентов. Установлено, что с увеличением техногенного загрязнения количество эфирного масла уменьшается, изменяется компонентный состав, что может служить индикатором качества сырья, состояния древостоя сосны и окружающей среды в целом. Данные о доминирующем содержании 3-карена в составе эфирных масел почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в Томском районе, позволяют говорить об ограниченном применении данного сырья и эфирного масла на его основе в медицинской практике.

Ключевые слова: сосна обыкновенная, хемотип эфирного масла, α-пинен, 3-карен, техногенное загрязнение.

Введение

Сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) – вечнозеленое дерево высотой 25–40 м семейства Pinaceae, образующее как чистые сосновые леса преимущественно в лесостепной зоне, так и смешанные леса с елью, липой, березой и дубом на суглинистых почвах. Сосна – вид, который малотребователен к почвогрунтам, светолюбив, устойчив к низким и высоким температурам, не боящийся заморозков. В связи с этим сосна как ос-

Коломиец Наталья Эдуардовна – доктор фармацевтических наук, доцент, профессор кафедры фармакогнозии с курсами ботаники и экологии, e-mail: borkol47@mail.ru

Абрамец Наталья Юрьевна – старший преподаватель кафедры фармакогнозии с курсами ботаники и экологии, e-mail: abrameznu@mail.ru

Окончание на С. 182.

новной лесообразователь широко используется в мировой лесокультурной практике в большинстве климатических зон мира [1]. В дикорастущем виде сосна обыкновенная произрастает в Великобритании, странах средней, южной и северной Европы, на юге встречается в Китае и Монголии. Большинство сосновых лесов в лесостепных и степных районах европейской части нашей страны в настоящее время

* Автор, с которым следует вести переписку.

являются искусственными посадками, при этом основные районы промысловых заготовок дикорастущей древесины и почек сосны находятся в Сибири [1–3].

С точки зрения объема заготовок одним из важных и перспективных регионов Сибири является Томская область, по площади территории занимающая 5-е место в Сибирском федеральном округе и 16-е место в России. Наиболее распространенными в Томской области являются сосновые леса, которые составляют около 29–32% от площади всех лесов (5–5.5 млн га), покрывающих территорию региона. Так, сосновыми лесами заняты значительные площади в бассейнах рек Тым и Кеть, верхнем течении реки Васюган, на междуречьях рек Оби и Чулыма, Оби и Томи. В зависимости от интенсивности лесопользования и ведения лесного хозяйства в Томской области выделено два лесоэкономических района: Обско-Томский и более развитый, доступный в транспортном отношении, занимающий важное место в лесозаготовительном секторе области Асино-Томский [4, 5]. На сегодняшний день для нужд лесной промышленности заготавливают и используют только ствол сосны, а хвоя, побеги, почки и шишки являются отходами производства, которые могут найти применение в других отраслях промышленности, например, в производстве лекарственных препаратов, парфюмерно-косметических товаров, пищевых продуктов и т.д.

Следует отметить, что почки сосны являются официальным лекарственным растительным сырьем, фармакопейная статья на которое имеется в Государственной фармакопее XIII издания [6]. Почки сосны используют в медицинской практике в виде отвара, который обладает отхаркивающим, дезинфицирующим, противовирусным, антимикробным, мочегонным и желчегонным действием [7]. Широкий спектр фармакологической активности почек сосны связан с содержанием в них эфирного масла, основными компонентами которого являются пинен, лимонен, борнеол, борнилацетат и др.; смолистых и дубильных веществ; горького гликозида пиницикрина и др. [5, 7–9]. Среди перечисленных групп биологически активных веществ (БАВ) наиболее важной группой БАВ, продуцируемой и содержащейся в сосне обыкновенной, является эфирное масло, которое в качестве монопрепарата и в составе комплексных растительных препаратов используется в медицине с профилактической и лечебной целями. В связи с этим немаловажным является вопрос об экологической чистоте исходного сырья. По мнению экспертов ВОЗ, причинами риска медицинского применения лекарственных растительных препаратов (ЛРП) являются проблемы их качества, связанные в том числе с загрязнением исходного сырья потенциально токсичными веществами, к которым относятся остаточные количества органических растворителей и пестицидов, радионуклиды, токсичные металлы и неметаллы, микотоксины и фумиганты, микробная загрязненность [10, 11].

На сегодняшний день проблема загрязнения флоры различными токсичными веществами является актуальной для Томской области, большинство лесов которой находятся в зонах ведения активной хозяйственной деятельности человека. Так, на территории Асино-Томского района действуют около 400 предприятий различных отраслей промышленности, в том числе два крупнейших в России предприятия: «СИБУР-Томскнефтехим» и «Сибирский химический комбинат» – предприятие Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», которые представляют потенциальную опасность для окружающей природной среды. В связи с чем, с одной стороны, существенно возрастает вероятность загрязнения флоры тяжелыми металлами, радионуклидами и другими ксенобиотиками. С другой стороны, постоянное длительное техногенное воздействие вызывает в растениях изменения на разных уровнях, а именно в качественном (компонентном) составе биологически активных веществ и их содержании. Использование подобного сырья или произведенных из такого сырья лекарственных препаратов может не только не оказать ожидаемого фармакологического действия, но и быть небезопасным, приводя к заболеваниям различного генеза, степени тяжести, и даже вызывать гибель.

Бондарчук Руслан Анатольевич – кандидат фармацевтических наук, e-mail: medika43@yandex.ru

Шириеторова Валентина Германовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природных систем, e-mail: vshiretorova@rambler.ru

Тыхеев Жаргал Александрович – инженер лаборатории химии природных систем, e-mail: gagarin199313@gmail.com

Агеева Людмила Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры ХИТМСЭ, e-mail: ald55@mail.ru

Таким образом, несмотря на имеющийся в регионе ресурсный потенциал для заготовки сырья в промышленных масштабах, имеются определенные проблемы, связанные с воздействием на окружающую среду действующих промышленных предприятий и влияющих на качество исходного сырья. Цель данного исследования состояла в оценке влияния загрязнения на компонентный состав эфирного масла почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в урбоусловиях Томского района.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы, собранные авторами статьи в естественных местах произрастания сосны обыкновенной в мае 2015–2017 гг. в Томском районе. При заготовке сырья выбирали участки с близкими условиями затененности / освещенности, увлажненности, сбор проводили в одно и то же время суток. Места сбора сырья были разделены на группы в зависимости от интенсивности антропогенно-техногенной нагрузки.

Условно чистые: с. Тимирязево; городские парки и зоны отдыха: Лагерный сад, парковая зона санатория «Синий Утес», набережная р. Томь.

Места с повышенной техногенной нагрузкой: ул. Иркутский тракт 37а; санитарно-защитные зоны (СЗЗ) предприятий ООО «Сибур-Томскнефтехим»; СХК-25; дорожная развязка на г. Северск и ООО «Нефтехим», с. Тимирязево в 50 м от автозаправочного комплекса «Газпромнефть».

В качестве фоновых были выбраны образцы д. Калтай – одного из экологически чистых мест Томской области, где расположен заказник «Калтайский».

Эфирное масло из почек сосны получали из воздушно-сухого сырья фармакопейным методом 2 (гидродистилляции) [12].

Образцы эфирного масла исследовали методом ГЖХ на газовом хроматографе Agilent 6890 с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973N). Условия хроматографирования: 30-метровая кварцевая колонка HP-5MS с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 μм (сополимер 5%, дифенил 95% диметилсилоксан), газ-носитель – гелий (постоянный поток – 1 мл/мин), температура колонки – 50 °С (изотерма 2 мин), 50–200 °С (4 °С в мин), 200–280 °С (20 °С/мин), 280 °С (изотерма 5 мин), температура источника ионов – 170 °С, интерфейса между газовым хроматографом и масс-селективным детектором 280 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Объем вводимой пробы 1 мкл с разделением потока 60 : 1. Для расчета линейных индексов удерживания перед проведением хромато-масс-спектрометрического анализа анализируемую пробу (1–10 мкл) растворяли в 500 мкл ацетона, к полученному раствору добавляли 100 мкл гексанового раствора смеси, содержащей равные весовые количества нормальных углеводородов C₈, C₉ ... C₂₄ суммарной концентрации 0.1% (Sigma Aldrich 40147-U). Вычисление линейных индексов удерживания *RI* проводили по формуле:

$$RI = R_n + 100k \frac{t_{RI} - t_{Rn}}{t_{R(n+k)} - t_{Rn}},$$

где $R_n = 100n$ – индекс удерживания *n*-алкана, содержащего в молекуле *n* атомов углерода; t_R – абсолютные времена удерживания компонентов; t_{RI} – время удерживания исследуемого вещества; t_{Rn} и $t_{R(n+k)}$ – времена удерживания ближайших реперных *n*-алканов с числом атомов углерода.

Количественное содержание вычисляли по площадям пиков на хроматограмме без использования корректирующих коэффициентов. Компонентный состав определяли путем сравнения времен и линейных индексов удерживания, значений масс-спектров, базы данных библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения [13].

Обсуждение результатов

В литературе приводятся многочисленные результаты исследований, в которых достоверно установлено, что сосна очень чувствительна к экологическому загрязнению, в связи с чем она наряду с лишайниками используется в качестве идеального объекта экологического мониторинга состояния окружающей среды. При этом изменение содержания и состава терпеноидов в составе эфирного масла является одной из чувствительных реакций ранней диагностики состояния древостоя сосны. По данным некоторых авторов, накопление терпеноидов и изменчивость компонентного состава коррелирует с уровнем загрязнения воздушной среды, снижаясь в экзemplярах, произрастающих на сильно загрязненных территориях [14–19]. Результаты определения эфирного масла в почках сосны, заготовленных нами в разных с экологической точки зрения местах сбора, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание эфирного масла в почках сосны обыкновенной (среднее из трех определений), %

Характеристика образцов		Содержание, %
код	Наименование	
teo14	с. Тимирязево, в 50 м от автозаправочного комплекса «Газпромнефть» 19.05.15	0.32
teo11	г. Северск, СХК-25 29.05.15	0.41
teo21	г. Томск, Иркутский тракт 37а 24.05.15	0.42
teo13	г. Томск, дорожная развязка на г. Северск и ООО «Сибур-Томскнефтехим» 19.05.15	0.48
teo15	г. Томск, Лагерный сад 12.05.2015	0.59
teo16	г. Томск, Лагерный сад 02.06.2015	0.69
teo1	д. Калтай, смешанный лес 24.05.15	0.76
teo12	г. Томск, СЗЗ ООО «Сибур-Томскнефтехим» 19.05.15	0.30
teo18	г. Томск, лесопарковая зона санатория «Синий утес» 21.05.16	0.27
teo17	г. Томск, набережная р. Томь, в 100 м от здания администрации ТО 12.05.16	0.26
teo19	г. Томск, СЗЗ ООО «Сибур-Томскнефтехим» 21.05.16	0.35
teo22	г. Томск, Иркутский тракт 37а 12.05.16	0.44
teo20	г. Томск, дорожная развязка на г. Северск и ООО «Сибур-Томскнефтехим» 21.05.16	0.48
teo2	с. Тимирязево, в 50 м от автозаправочного комплекса 20.05.16	0.54
teo23	д. Калтай, смешанный лес 25.05.16	0.71
teo5	г. Томск, лесопарковая зона санатория Синий утес 20.05.17	0.41
teo6	г. Томск, СЗЗ ООО «Сибур-Томскнефтехим» 17.05.17	0.48
teo4	г. Северск, СХК-25 19.05.2017	0.54
teo3	г. Северск, СХК-15 19.05.17	0.56
teo8	с. Тимирязево, в 50 м от автозаправочного комплекса 20.05.17	0.66
teo7	г. Томск, дорожная развязка на г. Северск – ООО «Сибур-Томскнефтехим» 17.05.2017	0.64
teo9	г. Томск, Лагерный сад 20.05.17	0.74
teo10	д. Калтай, смешанный лес 22.05.17	0.88

Анализ содержания эфирного масла показал, что максимально его содержание в образцах из фонового района (д. Калтай). В остальных образцах его содержание снижается по мере увеличения загрязнения, что подтверждает данные литературы о снижении количества эфирного масла по мере увеличения техногенной нагрузки. Результаты нашего исследования показали, что образцы из мест с повышенной техногенной нагрузкой формально соответствуют действующей Фармакопейной статье «Сосны обыкновенной почки», в которой содержание эфирного масла установлено на уровне «не менее 0.3%». Данное обстоятельство является основанием для пересмотра данного норматива качества сырья, что является задачей нашего следующего исследования и будет рассмотрено в следующих публикациях.

Для установления влияния загрязнения на фракционный и компонентный состав методом ГЖХ были исследованы 22 образца эфирных масел почек сосны разных мест сбора (табл. 2, 3). Как следует из представленных в таблице 2 данных, фракции в составе эфирных масел сосны представлены монотерпенами, сесквитерпенами, дитерпенами и соединениями не установленной структуры. При этом наибольшая доля приходится на монотерпены (60.71–84.36%), из них кислородсодержащие 6.09–12.19%. Значительно меньше сесквитерпенов, на долю которых приходится 10.24–26.72%. Доля дитерпенов в составе эфирных масел находится в разных образцах в диапазоне 1.63–10.87%. Суммарная доля монотерпенов в составе эфирных масел увеличивается по мере снижения уровня загрязненности, достигая максимальных значений в образцах из фонового района (77.3 и 84.3% для образцов 2016 и 2017 гг. соответственно), в то время как в образцах с дорожной развязки суммарная доля монотерпенов составляет 71.6 и 77.0% для образцов 2016 и 2017 гг. соответственно. Таким образом, суммарное содержание монотерпенов возрастает по мере увеличения прозрачности атмосферы, коррелируя с освещенностью и уровнем загрязнения, что соответствует данным некоторых авторов [8].

Анализ данных, представленных в таблице 3, показал присутствие в составе эфирных масел более 100 индивидуальных компонентов, идентификация которых проведена по масс-спектрам, времени и линейным индексам удерживания.

Доминирующими компонентами в составе фракции монотерпенов являются 3-карен, α -пинен, β -фелландрен, β -пинен, терпинолен, β -мирцен; в составе сесквитерпенов – α -лонгипинен, лонгифолен, кариофиллен, Δ -кадинен и спатуленол; а в составе дитерпенов – дегидроабиеган и палюстраль.

Таблица 2. Фракционный состав эфирных масел сосны обыкновенной, %

Образцы / фракции	Монотерпены / из них кислородсодержащие	Сесквитерпены	Дитерпены	Неидентифицированные
teo14	60.71 / 11.32	26.72	5.09	7.47
teo11	68.26 / 9.98	17.89	7.13	6.72
teo13	65.58 / 10.16	19.99	7.38	7.04
teo15	80.00 / 10.96	13.75	3.40	2.84
teo16	67.45 / 6.09	23.51	3.16	5.86
teo12	71.12 / 14.26	16.92	5.07	6.72
teo1	81.05 / 4.67	12.08	3.40	3.47
teo18	63.28 / 8.81	19.82	10.87	6.03
teo17	67.35 / 8.01	21.52	5.33	5.79
teo19	71.38 / 10.87	15.34	6.55	4.72
teo22	73.41 / 12.02	16.24	6.21	4.14
teo20	71.62 / 11.52	19.23	4.42	4.73
teo2	76.82 / 12.19	14.99	4.41	3.77
teo23	77.33 / 5.82	15.02	5.87	7.77
teo5	81.99 / 10.34	10.24	4.19	3.65
teo6	74.00 / 9.93	16.14	4.65	5.20
teo4	82.01 / 9.09	13.92	1.63	2.43
teo3	78.13 / 6.55	14.00	4.68	3.17
teo8	74.98 / 9.19	16.41	4.02	4.58
teo7	77.04 / 7.66	18.00	3.00	1.92
teo9	75.40 / 5.46	20.77	1.70	2.12
teo10	84.36 / 5.47	11.70	2.22	1.72

Таблица 3. Компонентный состав эфирных масел почек сосны обыкновенной

Компонент	RT	RI	teo1	teo2	teo18	teo20	teo5	teo7	teo8	teo10
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Трициклен	7.25	921	0.02	0.033	0.12	0.18	0.08	0.05	0.06	0.04
3-гуйен	7.41	926	0.22	0.22	5.28	6.99	0.12	0.12	0.18	0.13
α -пинен	7.62	932	7.04	6.90	0.15	0.22	18.59	11.31	10.39	10.69
камфен	8.08	947	0.20	0.19	0.09	0.11	0.67	0.35	0.31	0.28
вербенен	8.26	952	0.06	0.09	2.61	1.85	0.27	0.11	0.11	0.03
3,7,7-триметил-циклогепта-1,3,5-триен	8.79	970	1.84	3.18	0.36	0.53	0.47	0.6	1.26	0.41
сабинен	8.9	973	0.79	0.52	4.14	4.46	0.56	0.61	0.91	0.75
β -пинен	8.99	975	5.30	7.05	1.594	5.09	8.05	7.46	6.42	6.26
β -мирцен	9.5	991	3.79	3.43	0.11	0.25	8.31	7.97	4.28	6.27
α -фелландрен	9.94	1004	0.15	0.23	22.04	21.39	0.30	0.24	0.16	0.21
3-карен	10.18	1010	35.45	25.83	0.11	0.28	13.38	17.35	24.55	27.47
α -терпинен	10.36	1017	0.33	0.25	0.28	0.23	0.18	0.18	0.18	0.37
<i>n</i> -цимол	10.55	1024	0.16	0.39	1.44	1.04	0.09	0.08	0.24	0.06
<i>o</i> -цимен	10.63	1039	0.91	1.47	12.06	13.49	0.72	0.53	0.958	0.41
β -фелландрен	10.79	1028	9.23	10.11	0.02	0.04	17.64	19.52	12.20	20.33
1,8-цинеол	10.86	1031	0.24	0.11	0.02	0.11	0.05	0.05	0.09	0.07
<i>транс</i> -, β -оцимен	11.48	1048	0.25	0.076	0.30	0.55	0.02	0.14	0.09	0.28
γ -терпинен	11.84	1058	0.75	0.52	0.34	0.19	0.31	0.39	0.40	0.72
<i>m</i> -цименен	12.67	1082	0.17	0.31	2.23	2.85	0.07	0.06	0.14	0.02
Терпинолен	12.89	1088	4.12	2.44	0.11	0.13	1.42	1.98	2.12	3.89
Линалоол	13.35	1100		0.078	0.12	0.10	0.27	0.12	0.10	
<i>n</i> -, <i>цис</i> -мент-2-ен-1-ол	14.04	1121	0.08	0.11	0.03	0.12	0.22	0.14	0.15	0.12
α -камфоленаль	14.23	1126	0.06	0.15	0.42	0.18	0.25	0.09	0.11	0.04
<i>цис</i> -лимонен оксид	14.54	1133	0.27	0.35	0.62	0.62	0.16	0.17	0.40	0.07
<i>транс</i> -пинокарвеол	14.66	1138	0.40	1.17	0.09	0.05	0.99	0.58	0.63	0.31
Камфора	14.88	1144		0.12	0.06	0.13	0.24	0.12	0.23	0.04
Пинокарвон	15.52	1162	0.074	0.21	0.60	0.96	0.18	0.10	0.09	0.05
<i>n</i> -мента-1,5-диен-8-ол	15.66	1168	0.66	1.26	1.08	0.87	1.11	0.77	1.16	0.48
Терпинен-4-ол	16.03	1177	0.85	0.93	0.79	0.54	0.65	0.57	0.75	0.72
<i>m</i> -цимен-8-ол	16.2	1184	0.54	0.91	0.98	0.73	0.20	0.27	0.58	0.19
<i>n</i> -цимен-8-ол	16.31	1186	0.54	0.97	0.60	0.45	0.55	0.47	0.66	0.31
α -терпинеол	16.5	1191	0.37	0.59	0.63	0.62	0.53	0.38	0.38	0.43

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
α-туенал	16.71		0.34	1.23	0.86	0.67	0.83	0.53	0.59	0.28
2,6,6-триметил-2,4-циклогептадиен-1-он	17.12		0.59	0.93	0.11	0.13	0.22	0.30	0.70	0.19
транс-карвеол	17.47	1219		0.20	0.18	0.23	0.22	0.21	0.16	0.08
Кар-2-ен-4-он	17.62	1223	0.16	0.31	0.08		0.10	0.12	0.23	0.08
Цитранелол	17.81	1229			0.05	0.04				
цис-карвеол	17.88	1233		0.064	0.96	1.16	0.07	0.09		0.04
Метилловый эфир тимола	18.05	1236	0.51	0.65	0.14	0.13	1.49	0.64	0.64	0.70
Кумина альдегид	18.21	1241	0.073	0.13	0.09	0.10	0.17	0.05	0.08	0.02
Карвон	18.35	1245	0.043	0.18	0.17	0.10	0.13	0.13	0.09	0.05
Кар-3-ен-2-он	18.62	1253	0.103	0.22	0.35	0.41	0.05	0.07	0.16	0.04
Фелландраль	19.41	1276	0.17	0.35	0.42	0.88	0.60	0.31	0.24	0.18
Борнилацетат	19.81	1287	0.39	0.64	0.06	0.05	1.27	0.86	0.65	0.50
Карвакрол	20.29	1302			0.16	0.03				
Кар-3-ен-5-он	20.63	1315		0.22		2.08				
α-терпинеола ацетат	21.91	1351		1.32	3.42			0.72	1.00	0.55
α-лонгипинен	21.94	1352	1.36		0.16	0.03	0.75			
Циклосативен	22.5	1368	0.036		0.33	0.16	0.04	0.02		
Лонгииклен	22.61	1370	0.14	0.089	0.23	0.28	0.22	0.1	0.08	0.06
α-копаен	22.78	1378	0.22	0.24		0.23	0.14	0.36	0.28	0.16
β-бурбонен	23.07	1387	0.042	0.25	0.41	0.18	0.08	0.19	0.28	0.06
Сативен	23.24	1390	0.12	0.099	0.05	0.24	0.14	0.10	0.1	
β-элемен	23.3	1392	0.24	0.22	0.17		0.13	0.45	0.49	0.42
β-лонгипинен	23.54	1401			4.39	1.82				
Лонгифолен	23.73	1408	1.38	1.01	0.62	1.13	3.04	1.18	1.18	0.65
Кариофиллен	24.18	1422	1.40	0.45	0.07	0.12	0.34	0.87	0.77	0.64
β-копаен	24.48	1432	0.064	0.10	0.11	0.16	0.06	0.12	0.16	0.06
Аромадендрин	24.77	1440	0.10	0.12	0.87	0.90	0.10	0.13	0.13	0.08
Гуайа-6,9-диен	24.91	1445	0.45	0.46	0.08	0.15	1.03	0.74		0.77
цис-муурола-3,5-диен	25.14	1448	0.12	0.15	0.16	0.20	0.04	0.27	0.18	0.16
Гумулен	25.24	1456	0.23	0.10	0.17		0.06	0.17	0.13	0.12
(E)-, β-фарнезен	25.3	1458				0.05				
цис-муурола-4(14),5-диен	25.53	1465			0.11	0.21			0.13	0.03
транс-кадина-1(6),4-диен	25.85	1476	0.15	0.21	0.20	0.43		0.28	0.40	0.14
γ-мууролен	25.94	1480	0.25	0.38	0.2	0.41	0.10	0.41	0.73	0.20
Гермакрен D	26.09	1484	0.46	0.31	0.11		0.16	0.77	0.29	0.47
γ-гумулен	26.16	1484			0.10	0.35				
β-селинен	26.24	1488	0.21	0.35	0.18	0.31	0.11	0.22	0.08	0.16
Бициклосесквифелландрен	26.42	1494	0.16	0.26	0.19	0.34	0.12	0.33	0.42	0.19
γ-аморфен	26.5	1496	0.19	0.30	0.10	0.23	0.13	0.38	0.24	0.18
Бициклогермацекрен	26.56	1500	0.33	0.15	0.37	0.80	0.06	0.19	0.82	0.34
α-мууролен	26.66	1502	0.57	0.74	0.20	0.11	0.25	0.93		0.59
β-бисаболен	26.9	1511			0.51	1.06	0.36	0.05		0.04
γ-кадинен	27.08	1517	0.68	1.02	1.41	2.55	0.24	1.33	1.43	0.69
Δ-кадинен	27.35	1527	1.99	2.55	0.08	0.13	0.61	3.11	2.26	1.83
Зонарен	27.42	1528			0.08	0.15				0.07
транс-кадина-1,4-диен	27.62	1536	0.087	0.17	0.04	0.09	0.06	0.18	0.11	0.07
α-кадинен	27.77	1541	0.06	0.10	0.2	0.23	0.02	0.13	0.13	0.06
α-калакорен	27.93	1546	0.10	0.24		0.11	0.03	0.11	0.16	0.04
Сальвиядиенол	28.24	1555	0.05	0.07	0.49	0.17	0.05	0.07	0.05	0.01
Лонгикамфенилон	28.49	1567	0.10	0.15	0.50	1.71	0.08	0.09	0.08	0.01
Спатуленол	28.94	1580	1.15	1.61	0.77	0.84	0.51	1.21	1.97	0.83
Кариофиллен оксид	29.11	1586	0.63	0.48	0.23	0.11	0.17	0.45	0.61	0.23
Лонгиборнеол	29.5	1600	0.066		0.08	0.10	0.13			0.04
Кобаборнеол	29.72	1605	0.068	0.08	0.17	0.13			0.04	0.04
Селин-6-ен-4-ол	30.12	1620				0.07	0.05		0.06	0.04
α-корокален	30.22	1624			0.47	0.37				
1-эпи-кубенол	30.39	1632	0.24	0.30	0.69	1.09	0.11	0.36	0.28	0.18
таи-муурол	30.76		0.67	0.94	0.21	0.29	0.22	1.15	1.04	0.90
Δ-кадинол	30.88	1649	0.14	0.17	0.44	0.81	0.06	0.31	0.17	0.18
α-кадинол	31.12	1658	0.62	0.72			0.19	1.06	0.94	0.80

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кадален	31.68	1677		0.19	0.22		0.05			
α -бисаболол	31.96	1688				0.12				
Еудезм-4(15),7-диен-1- β -ол	31.99	1688		0.07	0.04	0.07		0.05	0.04	0.01
Хамазулен	33.18	1730			0.56	0.08				
Цембрен	38.32	1937				0.08	0.06			
Пимара-8(14),15-диен	38.62	1945		0.07	0.15		0.10	0.03		0.02
Изоцембрен	38.65	1950				0.05				
<i>m</i> -камфорен	38.79	1953			0.42	0.16				
Неоцембрен	39.04	1965	0.24	0.16	0.78	0.36	0.13	0.15	0.22	0.08
пог-дегидроабиеган (изомер 1)	39.46	1983	0.38	0.64	0.50	0.24	0.18	0.19	0.32	0.10
Изопимара-7,15-диен	39.77		0.26	0.15	1	0.32	0.42	0.23	0.27	0.15
пог- (4-метилен-)дегидроабиеган	39.97	2004	0.31	0.46	2.66	1.24	0.17	0.13	0.24	0.08
пог-дегидроабиеган (изомер 2)	40.33	2020	1.37	1.71	0.38		0.89	0.79	1.39	0.45
Изоцембрал	41.15	2058			1.17	0.30				
Дегидроабиеган	41.25	2060	0.28	0.28	0.12	0.09	0.17	0.16	0.22	0.1
Абиетадиен	41.84	2083	0.15	0.05	0.19	0.18	0.10	0.08	0.08	0.09
Пимаринал	43.7	2167	0.14	0.09	0.53	0.60	0.18	0.12	0.11	0.07
Палюстраль	45.24	2238	1.58	0.31	1.10	0.38	0.82	0.56	0.56	0.64
Дегидроабиегал	45.93	2272	0.58	0.29	0.30	0.11	0.28	0.29	0.39	0.21
Абиетал	46.73	2308	0.25	0.05	0.10		0.15	0.10	0.08	0.09
Ламбертиановой кислоты метиловый эфир	47.08	2325			0.54	0.06				
Дегидроабиегиновой кислоты метиловый эфир	47.42	2343		0.04	0.19					
Дегидроабиегал	47.86	2363			0.11	0.09				
Неоабиегал	48.06	2372	0.28	0.04	0.42	0.12				

В нашем исследовании, так же как и в работах некоторых других авторов [9, 14–19], отмечено перераспределение доли α -пинена в составе фракции монотерпенов в образцах из разных с экологической точки зрения мест сбора. По мере увеличения загрязнения доля α -пинена в составе монотерпеновой фракции увеличивается по сравнению с образцами из фонового района. Доля α -пинена в общей сумме всех фракций эфирного масла снижается по мере увеличения загрязнения. Что касается доли других монотерпенов (3-карена, мирцена, терпинолена) в составе монотерпеновой фракции и в общей сумме всех фракций эфирного масла, то нами отмечается их снижение по мере увеличения загрязнения. Так, доля 3-карена значительно снижается в образцах с повышенной техногенной нагрузкой (тео 2, 7, 8, 20) по сравнению с фоновыми и условно чистыми образцами (тео1, 5, 10, 18). В нашем исследовании не подтверждаются данные некоторых исследователей о снижении уровня α -пинена при одновременном увеличении содержания 3-карена [15, 17, 20].

Анализ доли кислородсодержащих монотерпенов показал, что по мере увеличения загрязнения происходит ее увеличение как в целом в составе эфирного масла, так и в составе монотерпеновой фракции, что соотносится с данными других авторов [14–20] и, вероятно, связано с увеличением интенсивности окислительных реакций, катализируемых тяжелыми металлами.

Согласно данным литературы, в зависимости от содержания в эфирном масле пинена и карена выделяют два хемотипа эфирного масла – «пиненовый», с преобладающим содержанием в составе эфирного масла α -пинена (до 60%), и «кареновый» – 3-карена до 11%. Результаты ГЖХ показывают, что доля α -пинена в 4 исследованных образцах составляла диапазон 5.2–7.0%, в 3 образцах 10.3–11.3% и только в 1-ом образце составила 18.59%. Доля 3-карена в исследованных образцах составила диапазон 13.3–35.4%. Таким образом, эфирные масла почек сосны, заготовленные на территории Томского района Томской области, можно отнести к «кареновому» хемотипу. Полученные нами данные представляют практический интерес, поскольку еще в конце 60-х годов прошлого века было показано, что 3-карен обладает выраженным аллергенным действием на организм человека, вызывает дерматиты, что предполагает ограничение применения эфирных масел с высоким содержанием этого компонента [21, 22].

Выводы

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в почках сосны в условиях техногенного загрязнения происходит уменьшение количества эфирного масла и изменение его компонентного состава, что может являться индикатором качества сырья, состояния древостоя сосны и окружающей среды в целом.

Данные о доминировании 3-карена в составе эфирных масел почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в урбоусловиях Томского района, позволяет говорить об ограниченном применении в медицинской практике почек и эфирного масла на их основе.

Список литературы

1. Губанов И.А. и др. *Pinus sylvestris* L. – Сосна обыкновенная. Иллюстрированный определитель растений Средней России. Т. 1. Папоротники, хвощи, плауны, голосеменные, покрытосеменные (однодольные). М., 2002. С. 120.
2. Carlisle A., Brown A.H.F. Biological Flora of the British Isles: *Pinus sylvestris* L. // J. Ecol. 1968. Vol. 56. Pp. 269–307.
3. Буданцев А.Л., Лесиовская Е.Е. Дикорастущие полезные растения России. СПб., 2001. 663 с.
4. Мясников А.Г., Данченко М.А. Анализ состояния лесного фонда региона на основе лесоэкономического районирования Томской области // Современные проблемы науки и образования. 2013. №6. С. 709.
5. Нарчуганов А.Н., Струкова Е.Г., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла сосны сибирской (*Pinus sibirica*) // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 103–108.
6. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Т. 3. [Электронный ресурс]: URL: http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_3_html/HTML/#5/z
7. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., 2017. 1216 с.
8. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. №4. С. 335–350.
9. Акимов Ю.А. Состав и изменчивость эфирного масла сосен юга Украины и перспективы его применения: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1972. 13 с.
10. Терешкина О.И., Рудакова И.П., Самылина И.А. Оценка риска радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья // Фармация. 2011. №7. С. 1–14.
11. Терешкина О.И., Самылина И.А., Рудакова И.П., Гравель И.В. Гармонизация подходов к оценке безопасности состава лекарственных растительных препаратов // Биомедицина. 2011. №3. С. 80–86.
12. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Т. 2. [Электронный ресурс]: URL: http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_2_html/HTML/#5/z
13. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
14. Сотникова О.В., Степень Р.А. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 79–84.
15. Judzentiene A., Stikliene A., Kupcinskiene E. Changes in the essential oil composition in the needles of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) under anthropogenic stress // The Scientific World Journal. 2007. Vol. 7(S1). Pp. 141–150.
16. Цандекова О.Л., Неверова О.А. Анализ содержания эфирных масел и пигментов в хвое *Pinus sylvestris* в условиях породного отвала угольного разреза // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015. Т. 17. №4. С. 226–231.
17. Рунова Е.М. Влияние техногенного загрязнения на состояние хвойных древостоев. Красноярск, 1999. 56 с.
18. Чжан С.А. Особенности влияния техногенного загрязнения на хвойные древостои. Братск, 2010. 67 с.
19. Neverova O.A., Tsandeeva O.L., Domrachev D.V. Study of the composition of ether oils from Pine needles of *Pinus sylvestris* L. growing in various edaphic conditions of Kuzbass surface coal mines dumps // Global journal of pharmacology. 2014. Vol. 8(3). Pp. 415–419.
20. Тихонова И.В., Анискина А.А., Мухортова Л.В., Лоскутова С.Р. Индивидуальная изменчивость состава летучих выделений хвои сосны обыкновенной в популяциях Хакасии и Тувы // Сибирский экологический журнал. 2012. №3. С. 397–405.
21. Smelyanets V.P., Chursin L.A. Effect of terpenoids on the distribution of insect pests in young pine stands // Anz. Schaedlingsk. Pflanzenschutz. 1972. Vol. 9. Pp. 134–140.
22. Полтавченко Ю.А. Эфирные масла хвойных деревьев Прибайкалья и генезис монотерпенов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1974. 24 с.

Поступила в редакцию 6 августа 2018 г.

После переработки 16 октября 2018 г.

Принята к публикации 18 октября 2018 г.

Для цитирования: Коломиец Н.Э., Абрамец Н.Ю., Бондарчук Р.А., Шириеторова В.Г., Тыхеев Ж.А., Агеева Л.Д. Компонентный состав эфирного масла почек *Pinus sylvestris* L., произрастающей в урбоусловиях Томского района // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 181–190. DOI: 10.14258/jcrpm.2019014293.

Kolomiets N.E.^{1*}, Shirietorova V.G.², Abramets N.Y.¹, Tyheev Zh.A.², Bondarchuk R.A.¹, Ageeva L.D.³ COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF PINE BUDS (*PINUS SYLVESTRIS* L.), GROWING IN THE URBAN ENVIRONMENT OF TOMSK REGION

¹ Siberian State Medical University, Moskovskiy trakt, 2/7, Tomsk, 634050, (Russia), e-mail: borkol47@mail.ru

² Baikal Institute of Nature Management SB RAS, ul. Sakhyanova, 6, Ulan-Ude, 670047 (Russia)

³ Seversky Institute of Technology – a branch of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Nuclear University"MEPhI", pr. Kommunistichesky, 65, Seversk, 636036 (Russia)

The component composition of pine buds essential oil, growing in the area of active economic activity in Tomsk region, has been studied. Essential oil from pine buds obtained by the method of distillation with the water steam.

The component composition of the essential oil was studied by gas-liquid-chromatography-mass spectrometry on the gas chromatograph Agilent 6890 with quadrupole mass spectrometer (HP MSD 5973N). Chromatography conditions: 30-meter long quartz column HP-5MS with internal diameter 0.25 mm, film thickness of 0.25 μm (copolymer 5% diphenyl 95% dimethylsiloxane), carrier gas – helium (constant flow 1 ml/min), column temperature – 50 °C (2 min isotherm), 50–200 °C (40 °C, min), 200–280 °C (20 °C/min), 280 °C (5 min isotherm), the temperature of the ion source 170 °C, the interface between the gas chromatograph and mass selective detector 280 °C. The energy of ionizing electrons is 70 eV. The volume of injected sample of 1 μl. The component composition was determined by comparing the times and linear retention indices, mass spectra values, the database of the chromatographic-mass spectrometric library of volatile substances of plant origin. About 163 individual components were found. It is established that with the increase of technogenic pollution, the amount of essential oil decreases, the component composition changes, which can serve as an indicator of the quality of raw materials, the state of the forest stand of pine and the environment as a whole.

Data on the dominant content of 3-carene in the composition of essential oils of the pine buds, growing in the Tomsk region, suggests a limited use of this raw material and essential oil on its basis in medical practice.

Keywords: Scots pine, *Pinus sylvestris* L., essential oil chemotype, pinene, carene, technogenic pollution.

References

- Gubanov I.A. i dr. *Pinus sylvestris* L. – *Sosna obyknovennaya. Illyustrirovannyi opredelitel' rasteniy Sredney Rossii. T. 1. Paporotniki, khvoshchi, plauny, golosemennyye, pokrytosemennyye (odnodol'nyye)*. [Pinus sylvestris L. – Pine. Illustrated determinant of plants in Central Russia. Vol. 1. Ferns, tails, moss, gymnosperms, angiosperms (monocots)]. Moscow, 2002, p. 120. (in Russ.).
- Carlisle A., Brown A.H.F. *J. Ecol.*, 1968, vol. 56, pp. 269–307.
- Budantsev A.L., Lesiovskaya Ye.Ye. *Dikorastushchiye poleznyye rasteniya Rossii*. [Wild useful plants of Russia]. St. Petersburg, 2001, 663 p. (in Russ.).
- Myasnikov A.G., Danchenko M.A. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 6, p. 709. (in Russ.).
- Narchuganov A.N., Strukova Ye.G., Yefremov A.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 4, pp. 103–108. (in Russ.).
- Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIII izdaniye. T. 3*. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIII edition. Vol. 3.] [Electronic resource], URL: http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_3_html/HTML/#5/z (in Russ.).
- Mashkovskiy M.D. *Lekarstvennyye sredstva*. [Medicines]. Moscow, 2017, 1216 p. (in Russ.).
- Yefremov A.A., Strukova Ye.G., Narchuganov A.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2009, no. 4, pp. 335–350. (in Russ.).
- Akimov Yu.A. *Sostav i izmenchivost' efirnogo masla sosen yuga Ukrainy i perspektivy yego primeneniya: av-toref. dis. ... kand. biol. nauk*. [The composition and variability of the essential oil of the pines of the south of Ukraine and the prospects for its use: av-toref. dis. ... Cand. biol. sciences]. Moscow, 1972, 13 p. (in Russ.).
- Tereshkina O.I., Rudakova I.P., Samylina I.A. *Farmatsiya*, 2011, no. 7, pp. 1–14. (in Russ.).
- Tereshkina O.I., Samylina I.A., Rudakova I.P., Gravel' I.V. *Biomeditsina*, 2011, no. 3, pp. 80–86. (in Russ.).
- Gosudarstvennaya Farmakopeya Rossiyskoy Federatsii XIII izdaniye. T. 2*. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation XIII edition. Vol. 2.] [Electronic resource], URL: http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_2_html/HTML/#5/z (in Russ.).
- Tkachev A.V. *Issledovaniye letuchikh veshchestv rasteniy*. [Research on plant volatiles]. Novosibirsk, 2008, 969 p. (in Russ.).
- Sotnikova O.V., Stepen' R.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 1, pp. 79–84. (in Russ.).
- Judzentiene A., Stikliene A., Kupcinskiene E. *The Scientific World Journal*, 2007, vol. 7(S1), pp. 141–150.
- Tsandekova O.L., Neverova O.A. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 226–231. (in Russ.).
- Runova Ye.M. *Vliyaniye tekhnogenogo zagryazneniya na sostoyaniye khvoynykh drevostoyev*. [Influence of anthropogenic pollution on the state of coniferous stands]. Krasnoyarsk, 1999, 56 p. (in Russ.).
- Chzhan S.A. *Osobennosti vliyaniya tekhnogenogo zagryazneniya na khvoynnye drevostoi*. [Features of the impact of man-made pollution on coniferous stands]. Bratsk, 2010, 67 p. (in Russ.).
- Neverova O.A., Tsandekova O.L., Domrachev D.V. *Global journal of pharmacology*, 2014, vol. 8(3), pp. 415–419.
- Tikhonova I.V., Aniskina A.A., Mukhortova L.V., Loskutova S.R. *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal*, 2012, no. 3, pp. 397–405. (in Russ.).
- Smelyanets V.P., Chursin L.A. *Anz. Schaedlingsk. Pflanzenschutz*, 1972, vol. 9, pp. 134–140.

* Corresponding author.

22. Poltavchenko Yu.A. *Efirnyye masla khvoynykh derev'yev Pribaykal'ya i genezis monoterpenov: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Essential oils of coniferous trees of the Baikal region and the genesis of monoterpenes: author. dis. ... Cand. chemical sciences]. Irkutsk, 1974, 24 p. (in Russ.).

Received August 6, 2018

Revised October 16, 2018

Accepted October 18, 2018

For citing: Kolomiets N.E., Shirietorova V.G., Abramets N.Y., Tyheev Zh.A., Bondarchuk R.A., Ageeva L.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 181–190. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019014293.