

УДК 630:181.351.57.045

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В КОРЕ ЛИСТВЕННИЦЫ

© Н.В. Иванова, А.А. Левчук, В.А. Бабкин*

Иркутский институт химии СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
(Россия), e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Исследовано влияние техногенных факторов на изменение в течение года количественного содержания в коре лиственниц сибирской и даурской фенольных соединений, воска, танинов и пектиновых веществ. Установлено, что количество фенольных соединений в образцах, заготовленных на территории г. Иркутска, значительно превышает таковое для образца, заготовленного в 5 км от города. В то же время содержание воска и пектиновых веществ в коре лиственницы, произрастающей в городе, несколько ниже, чем в образце, заготовленного за городом.

Ключевые слова: кора лиственницы, воск, фенольные соединения, пектиновые вещества.

Введение

Известно, что в Иркутске одним из самых красивых и экологически благоприятных районов считается Академгородок. Эта часть города по границам земель отведена Иркутскому научному центру СО РАН по Государственному акту на право собственности на землю, пожизненно наследуемого владения, бессрочного (постоянного) пользования землей (№73–36–000453). Это также форма организации территории с уникальной растительностью. В 60–70-х гг. здесь был высажен уникальный комплекс деревьев и кустарников, состоящий из 40 редких и экзотических видов. В составе арборифлоры много европейских, японо-китайских, североамериканских, центральноазиатских и других растений, не свойственных ландшафтам Байкальской Сибири. Но в настоящее время наблюдается гибель этих растений. Как показано [1], ответственным за это явление считается химическое загрязнение окружающей среды, вызванное техногенными условиями. В районе иркутского Академгородка крупные промышленные предприятия, котельные и другие источники загрязнения практически отсутствуют, не считая широко используемых автомобильных дорог.

Одним из доминирующих насаждений Академгородка является лиственница, которая, как известно, относится к породам деревьев, обладающих высокой биостойкостью и прочностью. Очевидным показателем состояния растения может служить кора. Являясь оболочкой ствола, она первой принимает на себя удар внешних негативных факторов.

В настоящей работе представлены результаты влияния техногенных факторов на содержание экстрактивных веществ в коре лиственницы, произрастающей в районе Академгородка, в сравнении с таковыми, заготовленными на лесном участке, расположеннем в 5 км от Иркутска.

Иванова Надежда Викторовна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: inv@irioch.irk.ru
Левчук Алексей Александрович – научный сотрудник, кандидат технических наук, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@irioch.irk.ru
Бабкин Василий Анатольевич – заведующий лабораторией химии древесины, доктор химических наук, профессор, тел./факс: (3952) 51-14-27, e-mail: babkin@irioch.irk.ru

Экспериментальная часть

Иркутский Академгородок расположен на левом берегу реки Ангары, в юго-восточной части города.

Образцы коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) (КЛС (Иркутск)) и коры лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) (КЛГ (Иркутск)) заготавливали, используя деревья, произра-

* Автор, с которым следует вести переписку.

стающие в районе Академгородка Иркутска на территории экспериментального ботанического сада Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН. В качестве сравнения использовали образцы коры лиственницы сибирской (КЛС), произрастающей на смешанном лесном участке, находящемся в 7 км в юго-восточном направлении от Академгородка, в том числе 2 км до и 5 км за чертой города. Выбор этой зоны обусловливался тем, что направление розы ветров по сезонам года [2] показывают, что в Иркутске преобладают ветры западного и северо-западного направления.

Заготовка образцов размером 20×20 мм осуществлялась с использованием 7–8 деревьев на уровне 1,3 м в первую декаду месяца в период с мая 2010 по апрель 2011 г. Полученное сырье измельчали, определяли влажность, и посредством применения исчерпывающей экстракционной обработки растворителями различной полярности в условиях двукратной аналитической повторности проводили анализ на количественное содержание комплекса фенольных соединений (КФС), воска, водорастворимых веществ (ВРВ) и пектиновых веществ (ПВ). Использовали схему, представленную в работе [3], в соответствии с которой планируется заготовка сырья – коры лиственницы сибирской – для создания технологии комплексного использования высокотоннажного отхода лесоперерабатывающей промышленности с целью получения продуктов пищевого, медицинского и технического назначения.

КФС выделяли экстракцией коры этилацетатом в аппарате Сокслета. Полученный экстракт концентрировали под вакуумом и посредством его обработки гексаном извлекали воск. Полноту извлечения воска контролировали по качественной реакции. Навеску образца (0,01 г) растворяли в 20 мл этилового спирта в мерном цилиндре на 100 мл, добавляли 20 мл дистиллированной воды. Отсутствие воска подтверждалось истинностью раствора.

После полного извлечения восков оставшуюся часть этилацетатного экстракта высушивали под вакуумом и определяли выход КФС.

Водорастворимые вещества получали, обрабатывая остаток коры дистиллированной водой при температуре 80 °C и перемешивании.

Оставшуюся кору обрабатывали 0,5% раствором щавелевой кислоты при 70 °C в течение 2 ч, отфильтровывали и затем экстрагировали в течение 2 ч при температуре 70 °C 0,5% раствором оксалата аммония. Полученные экстракты объединяли, концентрировали, добавляли трехкратный объем этилового спирта. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, затем растворяли в дистиллированной воде, диализовали против дистиллированной воды, концентрировали и высушивали под вакуумом. Наличие 1,4- α -связанных остатков D-галактуроновой кислоты в выделенной фракции доказывали посредством использования ферментативного гидролиза и бумажной хроматографии [4].

Обсуждение результатов

Известно, что фенольные соединения – одна из самых многочисленных и широко распространенных групп природных соединений. Они участвуют в основных процессах жизнедеятельности растительных клеток: фотосинтезе, дыхании, а также их защите от действия стрессовых факторов, как абиотического, так и антропогенного характера.

В лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН исследован состав фенольных соединений коры лиственницы сибирской и коры лиственницы Гмелина. Показано, что в коре присутствуют широкий набор фенолокислот и их эфиров и представители практически всех классов флавоноидов, начиная от флаванона нарингенина до бифлавоноидов, проантоксианидинов и конденсированных танинов [5]. На основе КФС запатентована БАД к пище Пикнолар, обладающая гепатопротекторным, антиоксидантным, капилляропротекторным и гастрозащитным действиями [6].

На рисунке *a* представлена динамика содержания фенольных соединений в образцах КЛГ (Иркутск), КЛС (Иркутск) и КЛС. Установлено, что в начальный период вегетации (май, июнь) количество фенольных соединений увеличивается с 16,4 до 20,5% в коре лиственницы Гмелина и с 15,8 до 18,4% в коре лиственницы сибирской. Далее в июле для обоих образцов характерно уменьшение количества КФС на 1,5%, в августе наблюдается их подъем до 20%, в сентябре–октябре равномерное снижение до 12%, и в ноябре они практически равнозначны по отношению к октябрьским значениям.

При сравнении динамики содержания фенольных соединений в образцах КЛГ (Иркутск) и КЛС (Иркутск) с таковой в образце КЛС установлено их резкое различие. С мая по август содержание фенольных соединений в КЛС изменяется в небольшом интервале: от 7,8 до 8,9%, но это практически в 2 раза ниже,

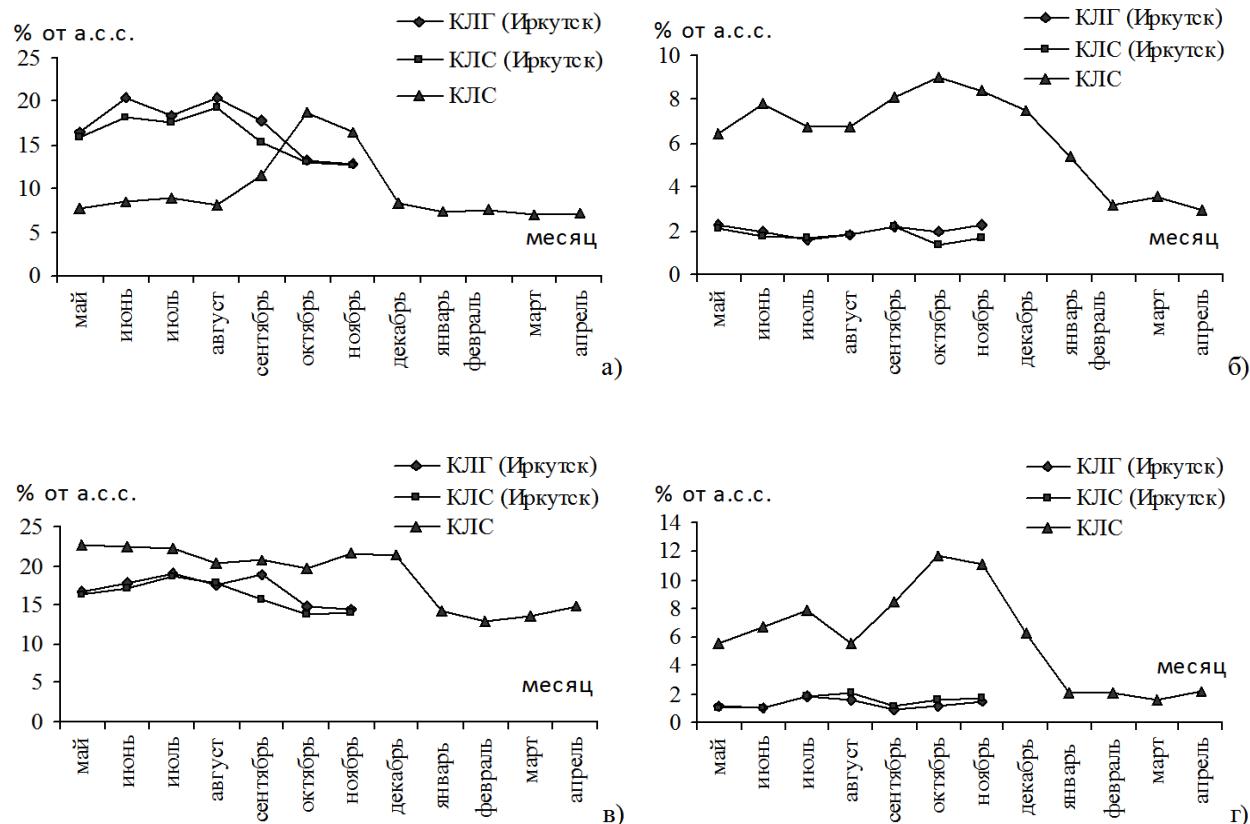
чем в образцах КЛГ (Иркутск) и КЛС (Иркутск). Как правило, это объясняется корреляцией устойчивости растений к поражению теми или иными патогенами, вызванными условиями произрастания [7]. С сентября начинается активный рост содержания КФС в КЛС, который достигает максимума (18,8%) в октябре. Высокий подъем в конце вегетационного периода, вероятно, свидетельствует о реакции лиственницы к понижению температуры воздуха и ее подготовки к периоду покоя, поскольку уже в начале декабря возвращается к обычному значению.

Известно, что биологическая функция растительных восков относится к защитно-покровным свойствам тканей растений. Они играют важную роль в регуляции водного баланса, в защите от ультрафиолетового излучения и механических повреждений, от патогенов и т. п.

Выделяемый нами из коры лиственницы воск представляет собой твердый жироподобный продукт, имеющий белокремовый цвет и обладающий смолистым запахом без горечи. Ему свойственны биоцидные и выраженно гидрофобные свойства [8], согласно которым он может быть применен в косметической и деревообрабатывающей промышленности.

На рисунке б представлено изменение содержания воска в образцах КЛГ (Иркутск) и КЛС (Иркутск), которое не превышает 2,5%, в то время как в образце КЛС составляет 6–10%. Это может свидетельствовать о малой защите лиственничных деревьев, произрастающих на территории города.

Основным компонентом водорастворимых веществ в коре лиственницы являются конденсированные танины, биологическая роль которых к настоящему моменту окончательно не выяснена. Их содержание в коре высоко (до 20%), в связи с чем, их выделяют и применяют в медицине как вяжущее, противовоспалительное, антибактериальное, антисептическое и кровоостанавливающее средство [9], а также разработаны технологии для использования их в кожевенной промышленности в качестве дубителя кож [10]. Интересно отметить, что в содержании ВРВ как в образцах КЛГ (Иркутск) и КЛС (Иркутск), так и КЛС в мае–июле изменений практически не наблюдается, в августе несколько снижается, в сентябре – увеличивается (~2%), далее снижается до 15%. Также можно отметить, что изменение содержания ВРВ в период покоя не наблюдается, значительное их увеличение происходит в апреле.



Изменение содержания КФС (а), воска (б), ВРВ (в) и пектиновых веществ (г) в образцах КЛГ (Иркутск), КЛС (Иркутск) и КЛС

Пектиновые вещества, как известно, вместе с другими компонентами клеточных стенок растений обеспечивают их прочность и растяжимость, предохраняют растения от высыхания, обеспечивая засухоустойчивость и морозостойкость, выполняют защитную роль во взаимоотношениях растений с фитопатогенами, способствуют ликвидации повреждений и выходу растения из состояния стресса [11]. Кроме того, в пищевом рационе человека они составляют основу «пищевых волокон», которые обладают бактерицидным, сорбционным, иммуномодулирующим, стимулирующим моторику кишечника и репаративным действием [12].

При изучении годовой динамики пектиновых веществ в образце КЛС (рисунок 2) установлено, что максимальное их содержание приходится на июль и октябрь, в ноябре–декабре наблюдается их снижение до 6%, и в январе–марте растение переходит полностью в период покоя. Это объясняется тем, что у хвойных накопление углеводов в период середины периода вегетации является свидетельством тесной связи углеводного обмена с ростовыми процессами [13]. Увеличение количества углеводов в период затухания ростовых процессов свидетельствует о подготовке растений к периоду покоя, при наступлении которого их содержание является минимальным и не изменяется в течение всего периода.

Сравнивая динамику пектиновых веществ в образцах КЛГ (Иркутск) и КЛС (Иркутск) с таковой для образца КЛС, мы отметили их резкое отличие в количественном составе – снижение практически в 4 раза. Основываясь на том, что выбор образцов опирался на действие ориентировано одинаковых абиотических факторов, понижение количества пектиновых веществ объясняется действием антропогенных обстоятельств.

Выходы

Таким образом, исследовано влияние техногенных факторов на изменение количественного содержания в коре лиственницы сибирской и коре лиственницы даурской фенольных соединений, восков, танидов, пектиновых веществ.

Установлено, что количество фенольных соединений в образцах, заготовленных на территории Иркутска, значительно превышает таковое для образца, заготовленного в 5 км от города, что, как известно, является свидетельством проявления защитных механизмов растений от условий произрастания.

Обнаружено, что низкое содержание в коре восков и пектиновых веществ свидетельствует о малой защите лиственничных деревьев, произрастающих на территории города.

Список литературы

1. Шергина О.В., Михайлова Т.В. Состояние древесных растений и почвенного покрова парковых и лесопарковых зон г.Иркутска. Иркутск, 2007. 200 с.
2. Аргучинцева А.В., Аргучинцев В.К., Сирина Н.В. Моделирование распространения атмосферных загрязнений от опасных производств Южного Прибайкалья // География и природные ресурсы. 2005. №4. С. 31–35.
3. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н. Биомасса лиственницы от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск, 2011. 235 с.
4. Иванова Н.В., Оводова Р.Г., Бабкин В.А. Общая характеристика полисахаридов коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 15–20.
5. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Остроухова С.В., Малков Ю.А., Бабкин В.А. ФлавонOIDНЫЕ соединения коры лиственницы сибирской и коры лиственницы Гмелина // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 5–13.
6. Патент 2252028 (РФ). Новый комплекс биологически активных соединений из коры лиственницы – Пикнолар / В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Н.В. Иванова. 2005.
7. Запрометов М.Н. Специализированные функции фенольных соединений // Физиология растений. 1993. Т. 40, №6. С. 921–931.
8. Гигиеническое заключение Министерства здравоохранения РФ, Центрального Государственного санитарно-эпидемиологического надзора на продукцию № 77.01.12915 П 308553.10.0 от 19.10.2000.
9. Зайнуллин Р.А., Хисамов Р.Р., Абдуллин Р.Р., Сагитов Б.Н. Танииды: свойства и применение. Уфа, 2006. 101 с.
10. Ток М.В., Михайлова Е.И., Гончарова Н.В., Рязанова Т.В. Экстракти коры лиственницы как импортозамещающие дубильные материалы // Химия растительного сырья. 1998. №2. С. 67–68.
11. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганическая химия. 2009. Т. 35, №3. С. 293–310.
12. Alphons G. J. Voragen, Gerd-Jan Coenen, Rene' P. Verhoeven, Henk A. Schols Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls // Struct. Chem. 2009. Vol. 20. Pp. 263–275.
13. Судачкова Н.Е., Милютина И.Л., Кожевникова Н.Н., Семенова Г.П. Изменение метabolизма деревьев сосны обыкновенной в процессе естественного изреживания древостоя // Лесоведение. 1993. №4. С. 11–18.

Ivanova N.V., Levchuk A.A., Babkin V.A.* STUDY OF INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC FACTORS ON THE CONTENT OF EXTRACTIVES IN LARCH BARK

Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, ул. Favorskogo st., 1, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: babkin@irioch.irk.ru

The influence of anthropogenic factors on the quantitative content variation of phenolic compounds, waxes, tannins and pectins in the Siberian and Daurian larch bark during one year is studied. It's found that the amount of phenolic compounds in the samples, prepared from Larch trees on territorial domain of Irkutsk city, is significantly greater than the other one, prepared from Larch trees of this city in 5 km. At the same time the pectin and wax content in larch bark, growing in the city domain, is slightly lower than in the sample, prepared from countryside trees.

Keywords: bark of larch, wax, phenolic compounds, pectin.

References

1. Shergina O.V., Mikhailova T.V. *Sostoianie drevesnykh rastenii i pochvennogo pokrova parkovykh i lesoparkovykh zon Irkutska*. [Condition of woody plants and soil park and forest parks Irkutsk]. Irkutsk, 2007. 200 p. (in Russ.).
2. Arguchintseva A.V. Arguchintsev V.K., Sirina N.V. *Geografiia i prirodnye resursy*, 2005, no. 4, pp. 31–35. (in Russ.).
3. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Trofimova N.N. *Biomassa listvennitsy ot khimicheskogo sostava do innovatsionnykh produktov*. [Larch biomass to the chemical composition of innovative products]. Novosibirsk, 2011, 235 p. (in Russ.).
4. Ivanova N.V., Ovodova R.G., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ya*, 2006, no. 1, pp. 15–20. (in Russ.).
5. Ivanova S.Z., Fedorova T.E., Ivanova N.V., Fedorov S.V., Ostroukhova S.V., Malkov Iu.A., Babkin V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 4, pp. 5–13. (in Russ.).
6. Patent 2252028 (RU). 2005. (in Russ.).
7. Zaprometov M.N. *Fiziologiya rastenii*, 1993, vol. 40, no. 6, pp. 921–931. (in Russ.).
8. *Gigienicheskoe zakluchenie Ministerstva zdravookhraneniia RF, Tsentral'nogo Gosudarstvennogo sanitarno-epidemiologicheskogo nadzora na produktsii № 77.01.12915 P 308553.10.0 ot 19.10.2000*. [Hygienic conclusion of the Ministry of Health, the Central State Sanitary and Epidemiological Surveillance product № 77.01.12915. T 308553.10.0 of 19.10.2000]. (in Russ.).
9. Zainullin R.A., Khisamov R.R., Abdullin R.R., Sagitov B.N. *Tannidy svoistva i primenenie*. [Tannins properties and applications]. Ufa, 2006, 101 p. (in Russ.).
10. Tok M.V., Mikhailova E.I., Goncharova N.V., Riazanova T.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ya*, 1998, no. 2, pp. 67–68. (in Russ.).
11. Ovodov Iu.S. *Bioorganicheskaiia khimiia*, 2009, vol. 35, no. 3, pp. 293–310. (in Russ.).
12. Alphons G. J. Voragen, Gerd-Jan Coenen, Rene' P. Verhoeft, Henk A. *Struct. Chem.*, 2009, vol. 20, pp. 263–275.
13. Sudachkova N.E., Miliutina I.L., Kozhevnikova N.N., Semenova G.P. *Lesovedenie*, 1993, no. 4, pp. 11–18. (in Russ.).

Received July 15, 2013

* Corresponding author.

