

БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЕЩЕСТВ СМОЛЫ *BOSWELLIA SACRA*

И. М. ЯШИН, МУКСИН АЛЬ-АМЕРИ

(Кафедра экологии)

С помощью метода капиллярной газовой хроматографии изучен компонентный состав разных по качеству образцов смолы ладанного дерева, произрастающего в провинции Дофар Султаната Оман (южная часть Аравийского полуострова). Охарактеризованы некоторые функции органических соединений, входящих в состав компонентов смолы ладана: гормональная, аллелопатическая, защитная.

Смола ладанного дерева издавна использовалась в медицине, парфюмерии (от лат. — *perfumare* — «окуривать») и культовых обрядах на территории Индии, Аравии, Эфиопии, стран Средиземноморья, Китая. В Султанате Оман сбор ладана происходит главным образом в провинции Дофар. Здесь, в условиях аридных тропиков, получают лучший по качеству в мире ладан; здесь же сосредоточены его основные источники и запасы. До сих пор качество собираемой смолы ладана в основном оценивается эмпирически — путем учета ландшафтно-экологических факторов произрастания *Boswellia Sacra*. Эти све-

дения передаются арабами из поколения в поколение. Качество смолы определяют также по ее цвету и чистоте. Ладан высшего качества (образец «лакат») имеет белый цвет с голубым оттенком [2, 3].

В условиях конкурентной рыночной экономики производители ладана должны иметь точные биохимические сведения о компонентном составе и свойствах веществ разных образцов смолы. Подобная информация позволяет решить ряд эколого-экономических задач: 1-я — обосновать критерии физико-химической диагностики качества образцов смолы; 2-я — более успешно бороться с

конкурентами; 3-я — рационально регулировать цены на мировом рынке; 4-я — более целенаправленно использовать смолу в медицине, парфюмерии и на иные цели.

Оценке биохимического состава смолы ладана, а также характеристике экологических функций веществ и посвящена данная работа.

Методика

Для исследования были выбраны три образца смолы ладана: 1-й — «неджд» — хорошего качества, 2-й — «шаеби» — плохого качества и 3-й — образец смолы, купленный на базаре для сравнения с двумя предыдущими. Хроматографическое разделение органических веществ эфирного масла, выделенного из смолы ладанного дерева, проводили на кафедре органической химии МСХА. Данный этап работы выполнен доц. Л. Б. Дмитриевым.

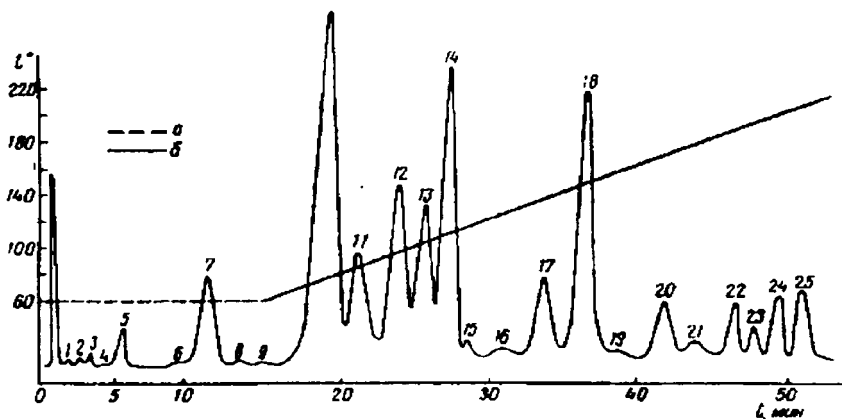
Исходный образец смолы (100 г) готовился к анализу по стандартной методике [2, 11]: растирался в агатовой ступке, смешивался с бензолом в соотношении 1:1 в течение 2 ч, переносился в делительную воронку; после чего экс-

тракт¹ упаривался (бензол удалялся), очищался и высушивался над безводным сульфатом натрия. Аликвот образца вносился в капиллярный газовый хроматограф Varian Aerograph модель 1240 с колонкой (Ø 3 мм и 12000 мм), содержащей НФ-силикон OV-101, который предварительно наносился на хромосорб G AW (100–200 меш) в количестве 1,5%. Скорость прохождения газоносителя (гелия) — 20 мл/мин. Температура испарителя 290°C. Программа термостатирования приведена на рисунке. Ввод образца пробы (обычно 0,1 мкл) осуществлялся непосредственно при набивке колонки. Получаемая схема колоночного капиллярного разделения сложной смеси природных веществ представлена на рисунке.

Результаты

Смола ладанного дерева — это высокомолекулярное, биоорганическое соединение, состав и свойства которого изучены пока явно недостаточно. Известно, что природные высокомолекулярные соединения могут находиться

¹ Эфирные масла из смол или тканей растений могут быть выделены различными способами: 1) путем отгонки с водяным паром (самый простой и давний прием); 2) экстракцией с помощью низкокипящих растворителей (бензол и др.); 3) путем отжима и т. д. Выделенные вещества затем очищают и фракционируют по молекулярным массам и иным параметрам.



Хроматограмма эфирного масла *Pogostemon plectrantoides*:
 а — изотермический режим; б — режим линейного программирования температуры, °С/мин [11].

как в аморфном, так и в кристаллическом фазовом состоянии [1]. Аморфную (жидкостную) структуру при $t^{\circ} \sim 20^{\circ}\text{C}$ имеют натуральный и большинство синтетических каучуков, целлюлоза и ее эфиры, полиизобутилены. В кристаллических биополимерах 40–60% вещества остается в аморфном состоянии — объем их кристаллической фазы зависит от внешних факторов, в частности, от температуры и влажности воздуха. С изменением этих параметров смола ладана может находиться в **стеклообразном — застывшем** (экстрааридные условия горных ландшафтов), **высокоэластичном и вязкотекучем** (при истечении из флэзмы дерева и постепенном затвердении) состояниях. Температурные

области, характеризующие указанные выше состояния смолы, пока точно не установлены. Температура вязкотекучего состояния определяется интенсивностью межмолекулярных связей: чем они прочнее, тем выше температура, при которой начинается течение биополимера. Текучесть смолы в растениях ладана, очевидно, способствует получению молекулярных структур, определенным образом ориентированных в пространстве. Макромолекулы приобретают удобное расположение, при котором они наиболее сближены друг с другом. Создаются благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия полярных функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, ...) с образова-

нием водородных связей². Следствием подобной пространственной ориентации является **устойчивость стеклообразного состояния смолы ладана**, анизотропность свойств макромолекул биополимера и их жесткие цепи. С изменением формы макромолекулы связано изменение вязкости растворов, так как молекулы в развернутом состоянии (алифатические гидрофильные цепочки низкомолекулярных органических и аминокислот, входящих в состав гетероциклов смолы) оказывают **наибольшее сопротивление** потоку макромолекул и придают растворам биополимеров высокую вязкость. Наименьшее значение вязкости соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ), когда структура биополимера находится в наиболее плотном молекулярном клубке. С удалением от ИЭТ вязкость постепенно возрастает, так как алифатические (боковые) цепочки макроциклов распрямляются [3].

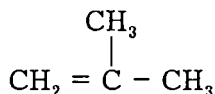
Поскольку ладанное дерево произрастает в **тропических аридных ландшафтах** (испытывающих периодический аэральный привнос легкорастворимых солей), не исключено воздействие нейтральных электролитов

(NaCl, Na₂SO₄) на состояние вещества смолы при ее заготовке. Это может вызвать изменение вязкости, осмотического давления и консистенции (помутнение вещества). Возникают явления, внешне сходные со скрытой коагуляцией типичных коллоидов. Наблюдается химическое взаимодействие отдельных компонентов смолы ладана с ионами солей. Последние способствуют ассоциации молекул различных классов и формированию более высокомолекулярных структур. Природные образцы смолы могут иметь явно неоднородные состав и свойства по слоям, так как возможные высокие концентрации солей NaCl, Na₂SO₄, ... могут вызвать **высаливание** (перераспределение макромолекул в массе заготавливаемого образца). Поэтому на экспресс-анализ следует брать **не только поверхностные, но и внутренние массы** веществ смолы ладана (а лучше образец целиком). Вообще, явление **высаливания** широко используется как простой и эффективный методический прием начального разделения гетеромолекулярных соединений по их молекулярным массам: вещества с высокими значениями масс

² Водородной связью называется связь между атомом водорода, соединенным ковалентной связью с атомом С одной молекулы, и наиболее электроотрицательными атомами F, O, N, Cl, S, ... другой молекулы.

активно выпадают в осадок вследствие изъятия молекул воды ионами натрия.

Зависимость свойств полимера от молекулярной массы можно проиллюстрировать на примере полиизобутилена. Известно, что это трудносжимаемый газ состава:



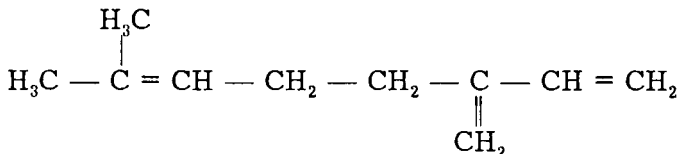
Его молярная масса (ММ) — 56,1 а. е. м., плотность жидкого вещества — 0,595 г/см³. При **полимеризации** ~500 молекул изобутилена и достижении ММ ~25000 получается **вязкотекучая медообразная масса**; ее плотность — 0,89 г/см³. Если в молекуле будет 1000 звеньев изобутилена, а ММ достигнет 50000, то получится **эластичное вещество**, слабо растекающееся при лежании. Таким образом, ММ является важным параметром биополимеров. Обычно с увеличением ММ возрастает вязкость и температура плавления и уменьшается растворимость. Натуральные биополимеры имеют гетерогенный молекулярно-массовый состав вследствие присутствия и **конденсации** веществ, относящихся к различным классам органических соединений [1, 10].

³ Всестороннее исследование даже одного биологически активного вещества представляет собой весьма длительную и дорогостоящую научную работу. Только ее экотоксикологическая часть, по некоторым оценкам [2, 6], требует 0,5–2 млн дол.

Рассмотрим экспериментальные данные (таблица) по группам основных органических соединений³. При экстракции летучих компонентов (**эфирных масел**) **бензолом** их общий выход составляет 1,5–6,0% (или 1,5–6,0 г на 100 г смолы). Смола перед экстракцией бензолом **не высушивалась ацетоном**, т. е. в ней содержалась некоторая масса конституционных молекул воды. Среди летучих веществ, сорбционно закрепленных на матрице смолы (нелетучих политерпеновых производных), заметно преобладают **терпеноиды** (87–88% к общей массе летучих соединений), а в их составе — **монотерпеноиды** (45–72%). Среди последних в образцах смолы хорошего качества отмечено доминирование α -пинена (72,2%), в худших образцах (купленных для сравнения на базаре) его содержание резко уменьшается до 49%, а концентрация β -пинена, лимонена, сабинена и γ -цимена заметно выше, чем в качественных образцах ладана. Как отмечается в [3], терпеноиды не так давно наряду с алкалоидами и фенольными соединениями рассматривались биохимиками и физиологами в качестве **вторичных** растительных веществ. Счи-

талось, что эти группы соединений являются примером чрезмерной биосинтетической «расточительности» растений. Однако в последние годы было установлено, что такие терпеноиды, как **каротиноиды, хлорофиллы**, играют существенную роль при фотосинтезе.

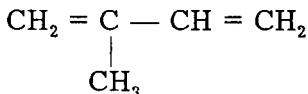
Монотерпеноиды подразделяются на 3 основные группы: 1) ациклические (алифатические); 2) циклогексаноидные, дифференцированные на **моно-, би- и трициклические**



В плохих образцах смолы ладанного дерева его содержание составляет 7%, а в хороших — 0,72%. В эфирном масле хмеля мирцена содержится от 30 до 50% [6].

Наиболее важными и распространенными представителями **кислородных производных** алифатических терпенов являются **спирты и альдегиды**. Представителем первых может служить **линалоол**. Индивидуальный препарат — это жидкость с запахом **ландыша**, температура кипения — 198°C. Аромат цитрусовых, например, обусловлен различными сложными эфирами линалола — уксуснокислым, муравьинокислым, валериановокислым.

соединения; 3) циклопентаноидные. Алифатические терпены связаны взаимными переходами с циклическими аналогами. Их участие в составе эфирных масел незначительное. Напомним, что в основе строения алифатических терпенов лежит молекула **изопрена**



Типичным представителем ациклических терпеноидов является **мирцен**

Среди **моноциклических терпенов** растений наиболее распространен **лимонен**. Он содержится не только в **смоле ладана**, но и в тминном масле, скипидаре, масле укропа. Среди кислородных производных данной группы терпенов следует отметить вторичный спирт — **ментол**, составляющий до 70% эфирного масла мяты перечной.

Бициклические терпены (**α, β-пинены и камфен**) имеют наибольшее значение при оценке качества смолы ладана. Их вторичные спирты — **борнеол и камфора** — твердые тела. В изучении этой группы терпенов особую роль сыграли работы отечественных химиков — Е. Е. Ваг-

нера, Л. А. Чугаева, Ф. М. Флавицкого, А. Е. Арбузова и др. [2, 6]. Показано, в частности, что молекула пинена состоит из комбинации 6- и 4-членных колец, а у **камфена** — из двух 5-членных колец. **Пинен** обладает характерным скипидарным запахом, легко окисляется на воздухе, превращаясь в смолоподобное вещество. Камфен также содержится в пихтовом, лавандовом, кипарисовом и иных эфирных маслах [8].

В эфирных маслах растений наряду с терпенами и их кислородсодержащими производными находятся вещества более сложного состава — $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ и т. д., называемые политерпеноидами. Среди них лучше всего изучена группа **сесквитерпеноидов** с эмпирической формулой $C_{15}H_{24}$. В смоле ладана (хороший образец) преобладают β -кариофиллен и бурбонен; доля последнего в плохом образце увеличивается с 0,5 до 1,22%.

В смоле ладана (и в иных высших растениях) присутствуют **дитерпены**, которые представлены небольшим числом соединений. Особенно широко в смолах распространены циклические кислоты, являющиеся производны-

ми дитерпенов. Эти вещества почти **нелетучи** с водяным паром. Кроме **смоляных кислот**, в смоле растений идентифицируются смоляные спирты, фенолы, дубильные вещества и углеводороды, подобные трициклическим терпенам [10]. Методика их выделения будет рассмотрена позже. А сейчас попытаемся уточнить, почему у отдельных видов растений (в том числе и у *Boswellia Sacra*) образуются и запасаются душистые смолистые вещества и в чем заключаются их экологические функции?

Смола ладанного дерева, по мнению ботаников и физиологов, формируется в растении в больших количествах вследствие особых экологических условий среды⁴. Вещества смолы позволяют эффективно адаптироваться растениям к экстремальным условиям как экстрааридных, так и гумидных холодных ландшафтов. Формирование смол у растений может быть и своеобразной реакцией на **стрессовую** почвенно-биоклиматическую ситуацию: ярко выраженный дефицит воды, длительное иссушение почв (при их частичном засолении) и продолжительный период

Многие пустынные виды растений имеют зеленые стебли, богатые хлорофиллом и способные фотосинтезировать (это характерно и для ладанного дерева). Причем углекислота поглощается только ночью, т. к. днем устьица закрыты. В засушливых и жарких местообитаниях у растений выражен C_4 -фотосинтез.

**Компонентный состав и содержание летучих веществ⁵,
экстрагированных бензолом из очищенной смолы ладанного
дерева (*Boswellia Sacra*)**

Диагностированные классы органических веществ и их представители	Содержание летучих ком- понентов, % общей массы экстрагированного эфир- ного масла по образцам		
	«нед- жед»	«шаеби»	куплен- ного на базаре
1	2	3	4

А. Терпеноиды*а) монотерпеноиды (всего).*

Интегральное действие на высшие
живые организмы — возбуждающее

87,12 83,24 88,33

В том числе:

1. α -Pinene (α -Пинен)	72,10	67,13	48,97
2. β -Pinene (β -Пинен)	1,84	1,79	2,37
3. Camphene (Камфен)	1,73	1,62	0,81
4. Myrcene (Миrcен)	0,72	0,64	7,03
5. d-3-Carene (d-3-Карен)	0,36	3,71	1,41
6. Limonene (Лимонен)	5,52	4,41	10,06
7. Cis- β -Ocimene (Цис- β -Оцимен)	0,24	0,39	Не обн.
8. α -Phellandrene (α -Фелландрен)	Не обн.	0,52	Не обн.
9. Sabinene (Сабинен)	2,70	0,61	3,82
10. Trans- β -Ocimene (Транс- β -Оцимен)	0,11	0,28	0,48
11. α -Terpinene (α -Терпинен)	0,10	0,29	0,62
12. γ -Terpinene (γ -Терпинен)	0,01	Не обн.	Не обн.
13. p-Cymene (p-Цимен)	1,54	1,73	6,46
14. α -Terpinolene (α -Терпинолен)	0,01	0,08	Не обн.

б) сесквитерпеноиды (всего).

Действие — противовоспалительное

3,33 3,57 5,68

В том числе:

1. α -Ylangene (α -Иланген)	0,07	0,05	Не обн.
2. α -Soraene (α -Кобаен)	0,11	0,30	0,71
3. α -Bourbonene (α -Бурбонен)	0,49	1,22	0,09
4. α -Gurjunene (α -Гурюнен)	0,04	0,01	Не обн.
5. β -Ylangene (β -Иланген)	0,10	0,09	Не обн.
6. β -Caryophyllene (β -Кариофиллен)	1,91	1,09	0,46
7. Thuyrsene (Тиопсен)	0,18	0,26	Не обн.
8. α -Caryophyllene (α -Кариофиллен)	0,14	0,11	0,76
9. β -Elemene (β -Элемен)	0,29	0,44	3,66

⁵ Выход эфирных масел из смолы ладана 1,5–6%.

1	2	3	4
Б. Кетоны (всего). Растворяющие сли- зи, смутки	1,11	2,35	2,47
В том числе:			
1. α -Thujone (α -Туён)	0,12	0,13	Не обн.
2. β -Thujone (β -Туён)	0,18	0,15	0,32
3. Chrysanthenone (Хризантенон)	0,34	0,43	Не обн.
4. Pinacamphone-1 (Пинакамфон-1)	0,23	0,44	Не обн.
5. Pinacamphone-2 (Пинакамфон-2)	0,01	0,10	Не обн.
6. Verbenone (Вербенон)	0,02	0,68	0,12
7. Piperitone (Пиперитон)	0,14	0,32	1,72
8. Carvone (Карвон)	0,07	0,10	0,31
В. Оксисоединения: спирты, фенолы и их эфиры (всего).			
Действие — тонизирующее, раздра- жающее, спазмолитическое, стиму- лирующее	5,65	8,81	2,79
В том числе:			
1. 1,8 Cineol (1,8-Цинеол)	0,81	0,79	0,58
2. Octanol-3 (Октанол-3)	0,55	0,20	Не обн.
3. Oxi-Linalool (Окси-Линалоол)	0,14	0,18	Не обн.
4. Terpinen-4-ol (Терпинен-4-ол)	0,12	0,50	0,36
5. Trans-Pinocarveol (Транс-Пинокарвеол)	0,60	1,13	0,21
6. α -Terpineol (α -Терпинеол)	1,33	2,25	0,39
7. Linalool (Линалоол)	0,12	0,16	Не обн.
8. Borneol (Борнеол)	0,06	0,34	Не обн.
9. Anethole (Анетол)	0,19	0,19	0,13
10. p-Cymenol (p-Цименол)	0,19	0,33	0,21
11. β -Bisabolol (β -Бисаболол)	0,17	0,35	0,21
12. Octen-3-ol (Октен-3-ол)	0,07	0,06	0,22
13. Carvocrol (Карвокрол)	0,05	0,33	0,05
14. Tymol (Тимол)	0,44	0,39	0,42
15. Bornylacetate (Борнилацетат)	0,80	1,60	Не обн.
Г. Альдегиды (всего).			
Действие — успокаивающее	0,64	1,26	0,48
В том числе:			
1. Decanal (Деканаль)	0,02	0,40	Не обн.
2. Myrtenal (Миртеналь)	0,05	0,11	0,11
3. Geranial (Гераниаль)	0,45	0,54	0,37
4. Cminaldehyde (Кминальдегид)	0,12	0,21	Не обн.
Итого	97,85	99,57	99,75
Неопределенные компоненты	2,15	0,43	0,25
Всего	100	100	100

с высокими (или низкими) температурами воздуха. Наряду с этим смолоподобные вещества выполняют очень важные **защитные функции**: а) с их помощью растения регулируют как потребление, так и расход воды путем транспирации; б) смолы защищают клетки растений от интенсивного УФ-излучения (опасного для РНК и белков), особенно активного в горных аридных тропиках; в) смолы защищают растения от вредителей, болезней и животных, стремящихся использовать вегетативные органы растений в качестве корма; г) являются веществами с ярко выраженными аллелопатическими свойствами [9]. Например, открывание и закрытие устьиц контролируется изменением **тургора** замыкающих клеток, которое тесно коррелирует с варьированием концентрации ионов K^+ . В движении устьиц заметную роль играют также **абсцизовая кислота и синий свет**. Устьища открываются, когда в замыкающих клетках возрастает тургор, и закрываются, когда он снижается.

Интересные данные приводятся в [8]: «...когда заяц-беляк сильно обгладывает, например, березу (*Betula papyrifera*), растения образуют

новые побеги, в которых содержание **смола и фенольных соединений** гораздо выше, чем до повреждения...» (с. 260). И здесь же отмечается: «...сходные данные были получены Д. Родсом из Вашингтонского университета для **ив и ольхи**». Последний автор, в частности, наблюдал, что при нападении на деревья гусениц шелкопряда ива и ольха выделяли неизвестное, очевидно, терпеноподобное (И.Я.)⁶ летучее вещество, отпугивающее гусениц. Наряду с этим в листьях и побегах отмечалось повышенное содержание **фенольных веществ и таннидов**, заметно снижавших их съедобность для фитофагов в течение 36 ч с начала поражения.

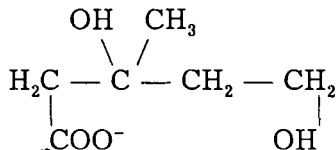
Многие терпеноиды обладают **гормональной активностью**. У растений различают 5 основных гормонов (от греч. *hormao* — возбуждаю): 1) ауксины, 2) гиббереллины, 3) цитокинины, 4) абсцизовая кислота у лишайников и водорослей и 5) этилен. Последние два соединения — ингибиторы роста, а первые три — стимуляторы. Наряду с ними у растений (высших и низших — грибы, мхи, папоротники) образуется много различных веществ, которые об-

⁶ Смолы в растениях формируются в так называемых смоляных ходах — трубчатых межклеточных полостях, выстланных эпителиальными клетками, секретирующими компоненты смолы и заполненные ими.

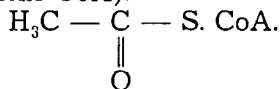
ладают выраженными стимулирующими и ингибирующими действиями на рост и функции высших растений, когда их вводят экзогенно в очень низких концентрациях. Физиологически активные соединения продуцируются также **микроорганизмами**. Здесь следует отметить такое соединение, как **фузикокин**, образуемый мицелием гриба *Fusicoccum amygdali*. Это вещество поражает деревья персика и миндаля. Ряд исследователей рассматривают это соединение в качестве ингибитора нитрификации [3].

Поскольку **терпеноиды** являются не только основными компонентами эфирных масел смолы ладанного дерева, но и играют ведущую роль среди ароматизаторов, уместно кратко рассмотреть схему биосинтеза этих веществ в растениях. Внимание специалистов к терпенам и терпеноидам появилось давно: в 1887 г. Валлах (Wallach) сформулировал «**изопреновое правило**», согласно которому многие природные терпеноиды построены из изопреновых углеродных единиц. Затем Ружичка (Ruzicka) предложил «**биогенетическое изопреновое правило**», предполагая, что все терпеноиды

синтезируются из предшественника, названного «активным изопреном». Линен (Lunen) данное предположение подтвердил, идентифицировав это вещество как изопентилпирофосфат (ИПФ). В 1956 г. Фолкерс (Folkers) показал, что основным предшественником ИПФ является C_6 -гидроксикислота — (3R) — **мевалонная кислота**:



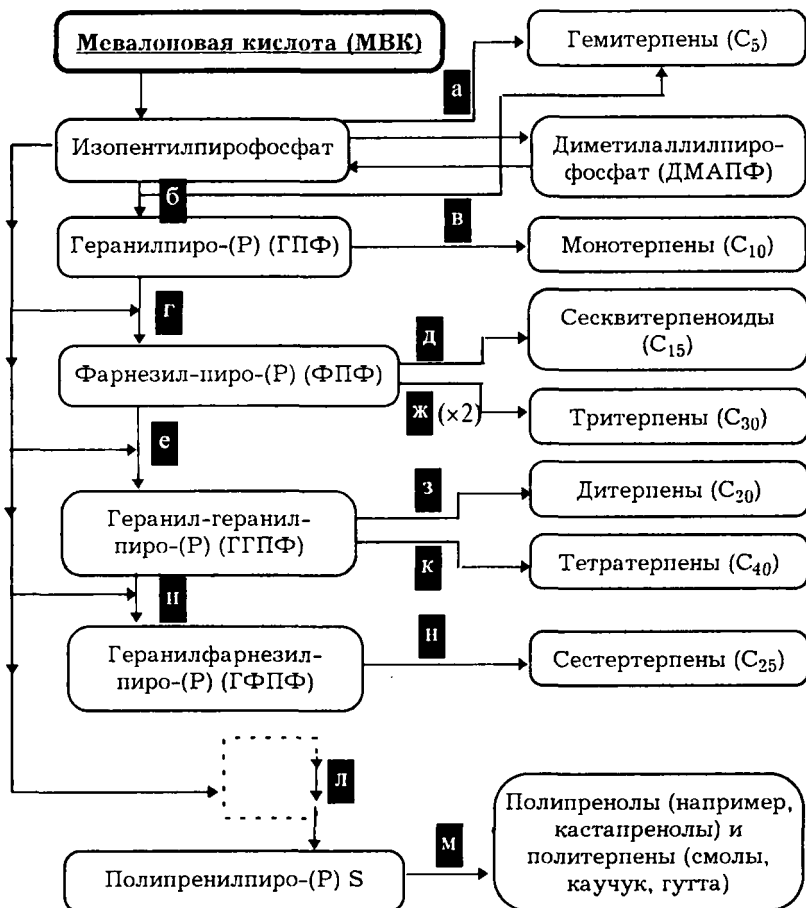
Важную роль в биосинтезе терпеноидов играют молекулы ацетилкофермента А (ацетил-СоА):



Примечательно, что (3R) — **мевалонная кислота** превращается в растениях во все известные природные терпеноиды, претерпевая определенные стадийные превращения⁷ (см. схему, цит. по [3]).

Естественно, все указанные реакции протекают с непосредственным участием разнообразных **ферментативных систем**: ацетил-СоА-С-трансферазы, гидроксиметилглутарил-Со-редуктазы (NADPH), мевалонаткиназы,

⁷ Именно поэтому в каждый конкретный период вегетации можно диагностировать любые соотношения и набор терпеноидов. Опытным путем следует установить наиболее благоприятный период функционирования ладанного дерева и накопления в смоле терпеноидов.



дифосфомевалонат-декарбокксилазы и многих других [2, 3, 6, 9].

Продолжим рассмотрение экологических функций некоторых веществ смолы ладанного дерева.

Функции терпеноидов.

Многие из них, по мнению биохимиков, являются вторичными растительными веществами. Несмотря на то,

что их диагностировано свыше 10000, функции терпеноидов изучены весьма слабо. Все еще неизвестно, чем объясняется синтез столь большого количества родственных им и как бы «бесполезных» соединений. Мы уже отмечали ранее, что многие терпеноиды обладают гормональной активностью: это цитокинины, гиббереллины,

абсцизовая кислота, этилен и, вероятно, ксантоксины. Моно- и сесквитерпеноидам часто приписывают аллелопатическую роль. Так, авторы [15, 16] сообщают, что методом газовой хроматографии в вытяжках из шалфея было идентифицировано 6 терпеноидов: α - и β -пинен, камфен, камфора, цинеол и дипентен. При биотестировании указанных терпеноидов в отношении роста корней огурца отмечено, что все они были **ингибиторами**, а камфора — в наибольшей степени. Эти же авторы на опытных участках отбирали пробы воздуха и обнаружили в них терпены — **цинеол и камфору**. Исследователи предположили, что терпены могут осаждаться с росой на листьях проростков и поглощаться маслами и воском кутикулы. Кроме того, терпены растворяются в жирных кислотах и липидах, находящихся на открытых поверхностях клеточных стенок. Авторы [16] предположили 3-й способ сорбции летучих терпенов — почвами, в результате чего с их помощью растения могли воздействовать на чувствительные к ним растения. В дальнейшем они подтвердили свою гипотезу, установив особенности поглощения летучих терпенов в зависимости от гранулометрического состава, времени сорбции и влажности почв. Авторы, в

частности, констатировали: 1) максимальное выделение терпенов в воздух происходит в жаркие периоды, и в это время они максимально сорбируются почвой (вблизи крон деревьев); 2) терпены сохраняются в почвах практически до начала следующего периода вегетации; 3) соприкасаясь с почвой, содержащей терпены, семена и проростки растений поглощают их некоторое количество, растворяя в кутине; 4) затем терпены транспортируются **внутри** клеток при участии фосфолипидов и оказывают ингибирующее воздействие на биохимические и иные функции растений.

Стеро́лы локализируются в клеточных мембранах, стабилизируя и контролируя их проницаемость. Цитокинины защищают клетки от увеличения проницаемости и предотвращают потерю стеролов. В то же время у биохимиков нет полных доказательств, что эндогенные стеролы выполняют какую-то гормональную функцию у высших растений.

Смешанные терпеноиды играют также ключевую роль в обмене веществ у растений [13, 14].

Функции фенольных соединений. Многие фенольные вещества являются **антиоксидантами**, поэтому они находят широкое применение в пищевой промышленности

для стабилизации жиров. Антиоксидантная активность фенолов объясняется, по крайней мере, двумя обстоятельствами: 1) эти вещества, например, салициловая кислота, связывают ионы тяжелых металлов в устойчивые металлорганические комплексы, тем самым лишая последних их каталитического действия и 2) они являются **акцепторами** химически активных свободных радикалов (т. е. фенолы гасят свободно-радикальные реакции).

Важное место отводится фенолам в так называемых защитных функциях организма. Так, при механическом повреждении растительных тканей в них наблюдается интенсивное новообразование фенольных компонентов, которые конденсируются в поверхностных слоях. Эти продукты и образуют защитный слой.

Наличие в клетках растительной системы «полифенол-полифенолоксидаза» позволяет живому организму **неферментативным** путем окислять ряд соединений: аминокислоты, аскорбиновую, яблочную и лимонную кислоты, цитохром С и т. д. Эти реакции могут иметь важное значение. Например, окисление аминокислоты (триптофана) хиноном приводит к образованию такого стимулятора роста растений, как индолилуксусная кислота.

Изучено участие фенольных соединений в **процессах роста растений**. В частности, установлено их наиболее интенсивное образование в молодых, энергично растущих тканях (опыты с культурой чая). При этом фенольные соединения сами по себе способны не только стимулировать ростовые процессы, но и на известной стадии развития подавлять их. Эти реакции в полной мере не изучены, хотя есть сведения об их взаимосвязи с ауксиновым обменом. Наиболее очевидная биохимическая функция фенолов — это образование этилена из метионина [13]. Здесь эфир *n*-кумаровой кислоты играет роль необходимого кофактора.

Танины могут выполнять функцию антимикробных «агентов», как, например, лютеон в люпине, или выступать в роли фитотоксинов, как орхинол у *Orchia militaris* [9].

По мнению Э. Райса [9], **простые фенолы, бензойная кислота и их производные** являются наиболее распространенными токсинами, синтезируемыми высшими растениями и принимающими участие в аллелопатическом воздействии. ***n*-Оксибензойная кислота и ванилин** — очень распространенные производные бензойной кислоты, с помощью которых реализуются аллелопатические и иные ингибиторные функции

растений. Указанные органические вещества обнаружены специалистами как в почвах (в том числе и в гумусовых соединениях), так и в пожнивных остатках кукурузы, сорго, пшеницы, овса [4, 5, 9, 16, 17]. В остатках растений, содержащих гидролизуемые танины, часто обнаруживают **галловую и эллаговую кислоты** (даже и дигалловую кислоту), являющиеся **мощными ингибиторами нитрификации в почве**. Конденсированные танины заметно уменьшают скорость минерализации органических веществ, мобилизующихся в раствор из растительного опада [9]. Очевидно, поэтому в почвенных растворах и лизиметрических водах почв подзолистого типа (особенно в слоях оторфованной лесной подстилки и в гумусово-аккумулятивном горизонте) нами (Яшин И. М., Кауричев И. С., 1973, 1978, 1986) в значительных количествах были диагностированы как индивидуальные (аминокислоты, низкомолекулярные органические и уроновые кислоты, а также полифенолы), так и специфические (фульвосоединения) продукты. В аридных почвах подобные соединения не накапливаются, а стремительно минерализуются до конечных продуктов — CO_2 , H_2O и минеральных солей.

Аллелопатические функции фенолкарбоновых и иных органических кислот.

Фенолкарбоновые и иные низкомолекулярные органические кислоты жирного ряда довольно широко распространены в высших и низших растительных организмах. Поэтому при трансформации растительного опада эти соединения легко обнаружить как в свободной форме, так и в виде солей (особенно в ландшафтах тайги) [Кауричев И. С., 1965; Яшин И. М., 1993]. Физиологи и биохимики давно обратили внимание на ингибирующее действие масляной, пропионовой, щавелевой, оксифензойной и других кислот [9]. Гуенци и Мак-Кала [14], например, идентифицировали в почвах и послеуборочных остатках штата Небраска 5 фенолкарбоновых кислот: *n*-кумаровую, сиреневую, ванилиновую, феруловую и *n*-оксифензойную. Для выделения данной группы кислот были использованы кислотный и щелочной гидролиз, экстракция диэтиловым эфиром и бумажная хроматография. Методом биотестирования установлено, что все 5 кислот подавляли рост проростков пшеницы. Авторы подсчитали, что в почвах после выращивания сорго остается $9,7 \text{ г/м}^2$ ***n*-кумаровой кислоты**, после кукурузы — $8,2 \text{ г/м}^2$, пшеницы — $0,9 \text{ г/м}^2$ и овса — $2,6 \text{ г/м}^2$. Особенно высокие концентрации фенолкарбоновых кислот формируются вблизи трансфор-

мирующихся остатков растений (стерни и корней). Ингибирующее действие кислот проявлялось в течение первых 4–8 нед. Кроме локального сосредоточения в почве органических кислот следует учитывать соотношение скоростей процессов их **мобилизации в раствор** из биополимеров опада и их **минерализацию (биodeградацию)**. Наряду с этим большое влияние оказывают степень азирации, характер растительного субстрата (свежий или гумифицирующийся) и его местоположение в профиле почвы, а также гранулометрический состав, гумусированность и степень насыщенности основаниями [9].

Активная биodeградация фитотоксинов (в частности, органических кислот) в почвах и их локальное местоположение в генетических горизонтах нередко является причиной неудачи у исследователей, пытавшихся выделить эту группу токсинов и изучить их влияние на культурные растения. Наиболее эффективным методическим приемом здесь может быть метод сорбционных лизиметров [12] с использованием специальных поглотителей.

Известно, что **малоновая, фумаровая и лимонная кислоты**, подавляющие рост зооспор, активно мобилизуются в раствор из хвои ели, сосны и листьев дуба. Аль-

дегиды уксусной и пропионовой кислот, ацетон, метанол и этанол устойчиво выделяются листьями свеклы, томата, батата, редиса и корнями моркови. Эти соединения могут накапливаться в заметных количествах, в частности, в замкнутых экосистемах [9].

Механизмы действия ингибиторов и стимуляторов весьма разнообразны и недостаточно изучены. Специалисты выделяют следующие механизмы действия ингибиторов: 1) угнетение деления и растяжения клеток; 2) подавление роста, индуцированного гибберелловой или индолилуксусной кислотами; 3) влияние на поглощение катионов и анионов питательных веществ; 4) угнетение фотосинтеза; 5) подавление дыхания; 6) влияние на величину устьичной щели (и, как следствие, транспирацию и иные процессы); 7) подавление синтеза белка, а также изменения в метаболизме липидов и органических кислот; 8) подавление синтеза гемоглобина, необходимого для эффективной азотфиксации; 9) изменение проницаемости мембран; 10) ингибирование ферментов и другие [9, 13, 16].

Например, В. И. Кефели и Р. Х. Турецкая [5] показали, что природные фенольные ингибиторы роста из *Salix rubra* и яблони являются антагонистами гиббереллина и индолилуксусной кислоты.

Феруловая кислота [цит. по 9] подавляет включение ^{14}C в аминокислоты, белок и низкомолекулярные органические кислоты, а включение метки в липиды повышает.

Водный раствор **танина** сильно подавляет активность фермента **целлюлозы**. Танин замедляет разложение также гемицеллюлозы и целлюлозы микроорганизмами. Это в определенной мере объясняет накопление в таежных (лесных) ценозах грубогумусной лесной подстилки. Действие аллелопатически активных веществ почвенных растворов на трансформацию растительного опада и миграцию органических лигандов очень актуально с экологической точки зрения [12].

При аллелопатических взаимодействиях, кроме токсинов, ингибиторов и ферментов, немалую роль играют низкомолекулярные **алифатические органические кислоты**. Их значение обусловлено, например, тем, что токсичность многих вторичных метаболитов для грибов зависит от величины рН. Органические кислоты участвуют в формировании так называемой «**экологической кислотности**» [12], отражающей специфику (и динамику) функционирования экосистемы. При определенных значениях рН токсичность метаболитов грибов может быть понижена. Еще один способ защиты рас-

тений — **инактивация** токсинов грибов с помощью веществ, находящихся в корневых выделениях. В результате формируются новые продукты детоксикации, безопасные для растений.

Выводы

1. С помощью метода капиллярной газовой хроматографии изучен компонентный состав эфирного масла смолы *Boswellia Sacra*.

2. Среди терпеноидов преобладают монотерпеноиды, а в их составе α -пинен, лимонен, сабинен и р-цимен. В худших образцах содержание α -пинена уменьшается с 72–67 до 49%.

3. Охарактеризованы некоторые экологические функции веществ смолы ладанного дерева. Отмечено, в частности, что не только терпеноиды, но и полифенолы, органические кислоты могут играть важную аллелопатическую, защитную и гормональную роль при функционировании растений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. —
2. Братус И. Н. Химия душистых веществ. М.: Агропромиздат, 1992. —
3. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений. Пер. с англ. М.: Мир, 1986, т. 1, 2. —
4. Иванов В. П. Растительные

выделения и их значение в жизни фитоценозов. М.: Наука, 1973. — 5. Кефели В. И., Турецкая Р. Х. Сравнительное действие природных ингибиторов роста, наркотиков и антибиотиков на рост растений. — Физиол. растений, 1967, т. 14, вып. 5, с. 796–803. — 6. Летучие биологически активные соединения биогенного происхождения. Под ред. М. Телитченко и др., М.: МГУ, 1971. — 7. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. — 8. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. Пер. с англ. М.: Мир, 1990, т. 1, 2. — 9. Райс Э. Факторы, влияющие на количество ингибиторов, продуцируемых растениями. — В кн. Аллелопатия. М.: Мир, 1978. — 10. Рожков А. С., Массель Г. И. Смолистые вещества хвойных и насекомые-ксилофаги. Новосибирск: Наука, 1982. — 11. Эсванджия Г. А., Дмит-

риев Л. Б., Клюев Н. А., Грандберг И. И. Изучение состава эфирного масла *Pogostemon Plectrantoides* с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 5, с. 204–208. — 12. Яшин И. М. Водорастворимые органические вещества почв таежной зоны и их экологические функции. Докт. дис., М.: МСХА, 1993. — 13. Goodwin T. W. (ed.). The Biochemical Functions of Terpenoids in Plants. The Royal Society, London, 1978. — 14. Guenzi W. D., McCalla T. M. Agron. J., 1966a, vol. 58, p. 303–304. — 15. Lyman W., Reehl W., Rosenblatt D. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. N.V.: Mc Graw — Hill, 1982. — 16. Muller C. H., Muller W. H., Haines B. L. — Science, 1964, vol. 143, p. 471–473. — 17. Muller W. H., Muller C. H. Bull. Torrey Bot. Club, 1964, vol. 91, p. 327–330.

Статья поступила
20 октября 2001 г.