
**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
РАСТЕНИЙ**

УДК 582.475.7-145:581.135.51(470.13-924.82)

**ОЦЕНКА ГОДОВОЙ ДИНАМИКИ ВЫХОДА ЭФИРНОГО МАСЛА ХВОИ
ABIES SIBIRICA В СРЕДНЕТАЕЖНОЙ ПОДЗОНЕ РЕСПУБЛИКИ КОМИ**© 2019 г. Н. В. Герлинг¹, *, С. И. Тарасов¹, В. В. Пунегов¹, И. В. Груздев¹¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
г. Сыктывкар, Россия

*e-mail: Gerling@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 04.10.2018 г.

После доработки 22.11.2018 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

В ходе исследования динамики выхода эфирного масла хвои второго года пихты сибирской *Abies sibirica* установлено, что годовая динамика общего выхода эфирного масла и его компонентов адекватно описывается статистической моделью $X_t = \mu + \varepsilon_t$, $t = 1, \dots, n$, где μ – тренд, равный постоянной величине, ε_t – случайный стационарный процесс. Согласно полученной модели, среднемесячный выход эфирного масла хвои пихты в течение года остается постоянным и составляет 6.6% а. с. м. Качественный состав эфирного масла варьирует в течение года случайным образом. Среднемесячное содержание идентифицированных компонентов – постоянно, содержание преобладающих компонентов эфирного масла, таких как борнилацетат, камфен, α -пинен, составляет 28.2; 29.0 и 11.0% соответственно.

Ключевые слова: *Abies sibirica*, хвоя, эфирное масло, временные ряды

DOI: 10.1134/S0033994619020043

Эфирные масла – многокомпонентные секреторные выделения, являющиеся продуктами вторичного метаболизма, в жизни хвойных растений играют важную роль. В первую очередь – это защита вегетативных и генеративных органов от воздействия факторов абиотической и биотической природы. Во-вторых, это “средство общения и взаимоотношения между растительными организмами” [1]. В составе эфирного масла хвойных выделяют терпены (моно- и сесквитерпены), альдегиды, спирты, кетоны, кислоты, простые и сложные эфиры и т.д. [2]. По содержанию эфирного масла пихта сибирская превосходит другие хвойные бореальной зоны.

Секреторные структуры растений выделяют терпеновые соединения в межклетники – особые резервуары, имеющие вид каналов, ходов, сферических полостей и др. У хвойных растений смоляные ходы располагаются в хвое, первичной коре, во вторичной флоэме, древесине стебля, корня и репродуктивных органах [3]. У видов рода *Abies* смоляные ходы в ксилеме отсутствуют и основными местами эфирного масла являются смоляные каналы хвои и вздутия коры (желваки).

Количество эфирного масла в хвое зависит от линейных размеров хвои, которые естественным образом ограничивают величину смоляного канала и количество секреторных клеток. Размеры хвои определяются рядом биоценотических факторов: положением побега в кроне, сексуализацией побега, индивидуальными особенностями дерева, условиями его произрастания [4, 5]. Изменение содержания эфирного масла в хвое связано со стадией ее развития, по мере роста хвои происходит изменение размеров

смоляного канала и его содержимого. После выхода хвои из почки *Picea abies* (L.) Karst. наблюдается увеличение количества монотерпенов и сесквитерпенов в течение месяца, количества кислородсодержащих терпенов в течение двух месяцев, что характерно и для других хвойных [6]. Сформировавшаяся хвоя не меняет свою анатомическую структуру во времени, например, размер смолоносной системы сформировавшейся хвои можжевельника обыкновенного остается постоянным в течение всей ее жизни [7]. Размеры поперечного сечения хвои сосны обыкновенной, ее длина, число смоляных каналов имеют низкий уровень хронологической изменчивости [8].

Воздействие абиотических и биотических факторов также приводит к изменению содержания эфирного масла в хвое. К наиболее важным факторам абиотической природы относятся температура и влажность воздуха и почвы, освещенность, загрязнение воздуха, механические повреждения. Проявление действия абиотических факторов связано с образованием активных форм кислорода (например, перекись водорода, синглетный кислород и супероксид) и реактивных форм азота (например, оксид азота, пероксинитрит). Ответной реакцией растения является синтез летучих компонентов эфирного масла, которые выступают в качестве антиоксидантов [9]. В целом суточное изменение содержания летучих монотерпенов в эфирном масле хвои незначительно [9, 10].

Защитные функции эфирного масла, как ответ растения на биотический стресс (атака насекомых-вредителей, грибов патогенов и бактерий), широко освещены в литературе [11–13]. При нарушении целостности растения в результате атаки в нем запускается синтез некоторых компонентов эфирных масел. У *Abies grandis*, например, наблюдалось трехкратное увеличение количества ферментов синтеза монотерпенов на месте повреждения в течение двух дней после ранения, которое возростало до 10 кратного за последующую неделю [14].

Учитывая незначительность влияния на динамику выхода эфирного масла абиотических факторов и нерегулярность воздействия биотических факторов, можно полагать, что при заготовке сырья для экстракции эфирного масла содержание его в сырье главным образом будет зависеть от технологии сбора. Сырьем для производства эфирного масла пихты являются охвоенные побеги (так называемая “лапка”). При отборе сырья в виде охвоенного побега выход эфирного масла будет определяться отмеченными выше биоценоотическими факторами. Невозможность отбора идентичных образцов охвоенных побегов вносит дополнительную вариабельность в сезонную динамику выхода эфирного масла [15]. Сроки хранения сырья от момента сбора до его переработки также оказывают влияние на выход эфирного масла [16]. Принимая во внимание вышесказанное, минимальной вариабельности выхода масла в сезонной динамике следует ожидать при отборе сырья в виде хвои определенного возраста.

Необходимость изучения годовой динамики содержания эфирного масла в органах и тканях хвойных, в частности пихты, связана с оптимизацией сроков сбора сырья с целью получения наибольшего количества ценных компонентов эфирного масла, таких как борнилацетат, камфен, α -пинен. У пихты сибирской выход эфирного масла из хвои выше по сравнению с корой [17]. Поэтому изучение годовой динамики выхода эфирного масла пихты целесообразно проводить на сырье хвои.

Актуальность рассматриваемой проблемы для Республики Коми непосредственно связана с концепцией рационального природопользования. Являясь ценным природным ресурсом, эфирное масло пихты сибирской находит широкое применение: компоненты пихтового масла востребованы в фармацевтической, косметической и лакокрасочной промышленности [18]. В то же время сырье для его выгонки является отходами лесной промышленности и на территории Республики Коми не вовлечено в производство, качественный и количественный состав эфирного масла пихты сибирской не изучен.

Цель настоящей работы заключалась в определении количественных изменений эфирного масла в течение года и идентификации его компонентного состава у двухлетней хвои пихты сибирской, произрастающей в подзоне средней тайги Республики Коми.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Сбор сырья для исследования динамики выхода эфирного масла пихты сибирской проводили в 2016 и 2017 гг. в ельнике чернично-сфагновом, расположенном в подзоне средней тайги (62°16'03" с. ш., 50°41'07" в. д.). Усредненная проба была получена из образцов хвои второго года развития, из средней части кроны 10 здоровых деревьев первого яруса древостоя. Таким образом, минимизировалось влияние внутривидовой изменчивости и возрастной изменчивости, а также изменений качественного и количественного состава эфирного масла, связанных с влиянием биотических факторов. Эфирное масло из хвои выделяли методом гидродистилляции, изложенном в Государственной фармакопее СССР [19]. Гидродистилляцию проводили в течение 22 ч в три этапа: первый этап – 6 ч, второй и третий по 8 ч. Компонентный состав эфирного масла определяли на хромато-масс-спектрометре TRACE DSQ (Thermo) в режиме полного ионного тока (ионизация электронами 70 эВ). Для интерпретации масс-спектров использовали программное обеспечение Xcalibur Data System (ver. 1.4 SR1) и библиотеку масс-спектров NIST 05 (220 тыс. соединений).

Определение количественного содержания компонентов эфирного масла проводили на газовом хроматографе “Кристалл 2000М” (Хроматэк) с пламенно-ионизационным детектором, совмещенным с системой сбора и обработки хроматографической информации “Хроматэк Аналитик 2.5”. Условия хромато-масс-спектрометрического и газохроматографического определения компонентов эфирных масел были одинаковы: программирование температуры термостата колонок 40 °С (4 мин) – 4 °С/мин – 300 °С (10 мин); кварцевая капиллярная колонка TR-5MS (Thermo): 30 м × 0.25 мм, толщина пленки (полифенилметилсиликсан, 5% фенильных групп) – 0.25 мкм; газ-носитель – гелий (99.99%), скорость потока через колонку – 0.6 см³/мин, деление потока – 1 : 50; температура испарителя 280 °С, интерфейса – 250 °С, детектора – 265 °С. Количественное содержание компонентов эфирного масла оценивали методом внутренней нормализации, измерения проводили в четырехкратной повторности. Хроматографические индексы удерживания компонентов рассчитывали по методике [2].

Количественные изменения каждого компонента эфирного масла в течение всего периода исследования образуют последовательность значений X_1, X_2, \dots, X_n , упорядоченную через регулярные промежутки времени $t = 1, 2, \dots, n$, т.е. представляют собой временной ряд, поэтому для обработки полученных последовательностей использовали методы анализа временных рядов (Time Series Analysis).

Отбор образцов в декабре не проводили. Пропущенные значения восстанавливали следующим образом. Для каждого компонента определяли среднее значение ряда динамики, ряд центрировали. За пропущенное значение принимали среднее значение ряда, к которому прибавляли/отнимали среднеквадратическое отклонение центрированного ряда. Знак операции определяли в зависимости от вероятности того, превысит прогнозируемое значение центрированного ряда нулевой уровень или нет [20]. Если вероятность превышала 0.5, то среднеквадратическое отклонение прибавляли, если оказывалась меньше либо равной 0.5 – отнимали. Восстановленные таким образом ряды использовали для дальнейшего анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстрагированное эфирное масло пихты сибирской представляло собой маслянистую жидкость, в первые 6 ч выгонки – бесцветную, в последующие часы – бледно-желтого цвета. За все время исследования в эфирном масле было обнаружено 105 компонентов, из них идентифицировано 27, которые составляют 83% от общего выхода эфирного масла в среднем за год (табл. 1).

В естественных условиях изменения значений каждого компонента (X_t) во времени происходят под воздействием большого числа факторов. Их действие, как правило,

является интегральным, что приводит к невозможности выделения влияния отдельного фактора. Взаимосвязь влияющих факторов с динамикой эфирного масла не описывается простыми аналитическими выражениями и, как правило, трудно выявляема. Слабая теоретическая обоснованность (или ее отсутствие) взаимосвязи влияющих факторов с наблюдаемой переменной X , а также сложность измерения параметров, описывающих динамику процесса, наряду с их многочисленностью ограничивают возможность подбора адекватной многофакторной модели классического типа для описания исследуемого процесса. В данном случае целесообразно рассматривать совместное влияние факторов как внутренние закономерности развития процесса и для его аппроксимации использовать модель из класса моделей временных рядов.

Одной из общих моделей, в которой влияние временного параметра проявляется в случайной составляющей, является стационарный случайный процесс

$$X_t = q_t + \varphi_t, \quad t = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где систематическая (детерминированная) составляющая q_t является трендом во времени, а случайная составляющая φ_t образует стационарный случайный процесс.

Аппроксимация имеющихся рядов динамики компонентов эфирного масла регрессией линейного типа $y = a + bt$ показала, что коэффициент b во всех рассмотренных случаях статистически незначим, что приводит к модели тренда типа $y = \text{const}$. Таким образом, оценкой основной тенденции ряда (или его тренда) является оценка математического ожидания ряда, определяемая как $\mu = n^{-1} \sum_1^n X_t$. Тогда модель (1) можно переписать в виде

$$X_t = \mu + \varepsilon_t, \quad t = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где μ – тренд, равный постоянной величине; ε_t – случайный процесс, имеющий нулевое математическое ожидание и дисперсию σ_ε^2 . В качестве базовой модели случайной компоненты ε_t обычно принимают нормальный белый шум, т.е. случайный процесс, значения которого в различные моменты времени статистически независимы и имеют нормальное распределение [21]. Примеры центрированного временного ряда для некоторых компонентов, находящихся в составе эфирного масла пихты сибирской, приведены на рис. 1.

Расчет выборочных автокорреляционных функций (АКФ) для центрированных последовательностей показал, что автокорреляционные функции являются экспоненциально убывающими (или осциллирующе убывающими), что характерно для стационарных временных рядов [21]. Значения АКФ не превышают 95% доверительных границ белого шума, т.е. не являются значимыми. Это не противоречит выдвинутой модели (2). Тестирование значений случайной составляющей модели ε_t на автокоррелированность (тест Льюнга–Бокса (Ljung–Box)) и нормальность (тест Харке–Бера (Jarque–Bera)) показало, что случайная компонента с доверительной вероятностью 0.95 адекватно моделируется гауссовским белым шумом. Таким образом, модель (2) соответствует имеющимся статистическим данным. Расчет среднего содержания компонентов эфирного масла пихты сибирской, согласно модели (2), представлен в табл. 2.

Общее содержание монотерпенов, сесквитерпенов и кислородсодержащих производных фракций эфирного масла пихты сибирской было получено суммированием содержания отдельных компонентов масла, относящихся к соответствующим группам. Центрированные временные ряды, описывающие их годовую динамику, представлены на рис. 2. Учитывая поведение АКФ данных рядов и принимая во внимание годовую динамику компонентов эфирного масла, для описания рядов была выбрана та же самая модель. Тестирование модели подтвердило ее адекватность.

Полученная модель хорошо описывает динамику общего выхода эфирного масла пихты в течение года, средний годовой выход масла составляет 6.6% на абсолютно сухую массу (а. с. м.). Суммарное содержание монотерпенов составило 48.2%, сескви-

Таблица 1. Годовая динамика идентифицированных компонентов эфирного масла двухлетней хвои *Abies sibirica***Table 1.** Annual dynamics of identified components in essential oil from two-year-old needles of *Abies sibirica*

Наименование компонента Component		Месяц Month											
		III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II
1	Сантен Santen	3.0*	4.8	3.2	3.9	4.5	4.3	4.2	4.2	4.5	4.6	4.5	5.1
2	Трициклен Tricyclene	3.0	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.6	3.0	3.0	2.6
3	Альфа-пинен α -Pinene	12.2	11.2	11.7	11.3	11.1	11.1	10.4	10.1	9.0	11.8	11.2	10.8
4	Камфен Camphene	30.0	28.4	29.1	29.3	29.3	29.3	28.7	28.0	29.6	29.7	29.9	27.2
5	Бета-пинен β -Pinene	—	—	0.01	—	0.39	—	—	—	0.4	—	—	0.05
6	Бета-мирцен β -Mircene	0.01	—	—	0.3	0.4	0.4	0.5	—	0.2	0.2	0.3	0.4
7	Дельта-3-карен δ -3-Carene	8.4	6.6	7.8	6.6	6.5	7.4	7.7	6.5	8.2	7.9	7.0	7.6
8	Лимонен Limonene	2.4	1.9	2.1	2.1	1.9	2.4	2.9	2.8	2.7	2.7	4.0	3.3
9	Бета-фелландрен β -Phellandrene	1.3	1.3	1.4	1.0	0.9	0.9	0.8	—	—	—	1.0	0.2
10	Гамма-терпинен γ -Terpinene	0.1	0.1	0.1	0.04	0.04	0.04	tr.	—	—	—	—	0.02
11	Пара-мента-1,4(8)-диен p-Menta-1,4(8)-diene	1.0	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.3	0.4	0.8	0.6	0.6
12	Транс-алло-оцимен trans-allo-ocimene	0.02	0.02	0.03	0.02	0.07	0.03	0.01	tr.	—	—	0.01	0.07
13	Камфора Camphora	0.01	—	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	—	—	—	tr.	0.03
14	Плинол С Plinol C	0.1	0.09	0.05	0.05	0.1	0.05	0.03	—	—	—	0.05	0.05
15	Изоборнеол Isoborneol	5.6	1.1	1.6	2.3	2.2	1.6	1.8	1.7	2.6	1.0	4.2	3.0
16	Борнилацетат Bornyl acetate	25.2	26.7	30.5	28.9	30.0	30.3	28.0	27.7	26.8	26.5	29.1	28.2
17	Нерил ацетат Neryl acetate	0.02	0.02	0.03	0.02	0.1	0.1	0.02	0.02	—	0.01	0.01	0.04
18	Гераниол ацетат Geraniol acetate	0.01	—	0.2	0.01	0.4	0.03	0.01	0.01	—	—	0.01	0.02
19	Изоледен (Isolene)	0.1	0.3	0.03	0.2	0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.3	0.18	0.4
20	Додеканаль (Dodecanal)	0.1	0.8	0.1	0.4	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.02	0.1	0.2
21	Кариофиллен (Caryophyllene)	0.6	0.5	1.0	0.8	1.7	1.9	0.9	1.1	0.6	0.5	0.9	1.9

Таблица 1. Окончание

Наименование компонента Component	Месяц Month											
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II
22 Альфа-гимачален α -Himachalene	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.04	0.06	0.2	0.2
23 Альфа-гумулен α -Humulene	0.3	0.7	0.6	0.6	0.8	0.9	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	1.0
24 Бета-бизаболен β -Bisabolene	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.7	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.6
25 Неролидол Nerolidol	0.04	0.03	—	0.01	0.01	0.02	0.01	—	—	—	—	0.02
26 Селина-6-ен-4-ол Selina-6-en-4-ol	0.4	0.5	0.2	0.4	0.5	0.3	0.3	—	0.3	0.4	0.2	0.5
27 Альфа-бизаболол α -Bisabolol	0.6	0.4	0.5	0.4	1.1	0.9	0.7	0.2	0.6	0.3	0.9	1.5
Общее число компонентов Total components	71	52	66	58	67	64	73	41	39	...	69	82

Примечание. * – выход компонента в % от цельного масла, “—” – компонент отсутствовал, ... – выход компонента составляет $\leq 0.001\%$.

Note. * – yield of the component, % of total oil, “—” – component was not found, ... – component yield is $\leq 0.001\%$.

терпенов – 2.3% и кислородсодержащих компонентов – 32.8% от цельного эфирного масла. В годовой динамике выхода эфирного масла пихты сибирской наиболее обогащенное масло отмечено в сентябре, когда количество компонентов составляло 73, а минимальное число компонентов – 39 в ноябре (табл. 1).

Сравнение полученных данных с данными других авторов некорректно. Большинство авторов в качестве сырья использует охвоенные побеги, которые представляют собой совокупность стволика, коры и разновозрастной хвои [17, 22–26]. Однако следует отметить, что все авторы единодушны во мнении об изменении качественного состава эфирного масла пихты в течение года.

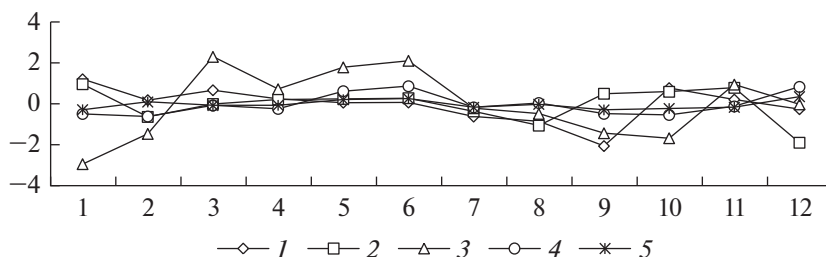


Рис. 1. Центрированные ряды годовой динамики отдельных компонентов эфирного масла пихты сибирской. 1 – α -пинен, 2 – камфен, 3 – борнилацетат, 4 – кариофиллен, 5 – α -гумулен. По горизонтали – время, месяц; по вертикали – содержание компонента в масле, %.

Fig. 1. Zero-centered line graphs of the annual dynamics of Siberian fir essential oil components. 1 – α -pinene, 2 – camphene, 3 – bornyl acetate, 4 – caryophyllene, 5 – α -humulene. X-axis – time, month; y-axis – the proportion of component in the whole oil, %.

Таблица 2. Идентифицированные компоненты эфирного масла двухлетней хвои *Abies sibirica*
Table 2. Identified components in essential oil from two-year-old needles of *Abies sibirica*

№	Индекс удерживания Retention index	Наименование компонента Component	Средняя массовая доля в эфирном масле, % Mean weight fraction in essential oil, %	Стандартное отклонение, % Standard deviation, %
1	874	Сантен Santen	4.3	0.6
2	917	Трициклен Tricyclene	2.9	0.1
3	929	Альфа-пинен α -Pinene	11.0	0.8
4	949	Камфен Camphene	29.0	0.8
5	983	Бета-пинен β -Pinene*	0.07	
6	994	Бета -мирцен β -Mircene*	0.21	
7	1013	Дельта-3-карен δ -3-Carene	7.4	0.7
8	1036	Лимонен Limonene	2.6	0.6
9	1042	Бета-фелландрен β -Phellandrene*	0.71	
10	1065	Гамма-терпинен γ -Terpinene*	0.03	
11	1093	Пара-мента-1,4(8)-диен p-Menta-1,4(8)-diene	0.6	0.2
12	1165	Транс-алло-оцимен trans-allo-ocimene*	0.02	
13	1172	Камфора Camphora*	0.01	
14	1175	Плинол С Plinol C*	0.05	
15	1190	Изоборнеол Isoborneol	2.4	1.3
16	1298	Борнилацетат Bornyl acetate	28.2	1.6
17	1360	Нерилацетат Neryl acetate	0.03	0.02
18	1388	Гераниолацетат Geraniol acetate	0.1	0.1
19	1413	Изоледен Isolodene	0.2	0.1
20	1422	Додеканаль Dodecanal	0.2	0.2
21	1432	Кариофиллен Caruophyllene	1.0	0.5

Таблица 2. Окончание

№	Индекс удерживания Retention index	Наименование компонента Component	Средняя массовая доля в эфирном масле, % Mean weight fraction in essential oil, %	Стандартное отклонение, % Standard deviation, %
22	1463	Альфа-гимачален α -Himachalene	0.1	0.06
23	1470	Альфа-гумулен α -Humulene	0.6	0.2
24	1519	Бета-бизаболен β -Bisabolene	0.3	0.2
25	1572	Неролидол* Nerolidol*	0.01	
26	1647	Селина-6-ен-4-ол Selina-6-en-4-ol	0.3	0.2
27	1710	Альфа-бизаболол α -Bisabolol	0.7	0.4

Примечание: * – компоненты выявлены на хроматограмме не каждый месяц: среднее значение компонента определялось по имеющемуся количеству наблюдений, дисперсию не вычисляли.
 Note: * – the components were not identified on each monthly chromatogram: average value of the component was determined based on the available number of observations, dispersion not calculated.

Таким образом, показано, что годовая динамика общего выхода эфирного масла и его компонентов хвои второго года пихты сибирской адекватно описывается статистической моделью $X_t = \mu + \epsilon_t, t = 1, \dots, n$. Согласно этой модели, выход эфирного масла хвои пихты в течение года не меняется, среднемесячный выход его составляет

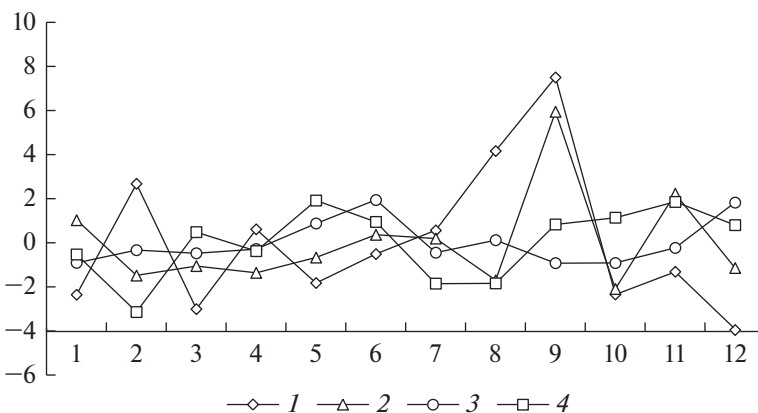


Рис. 2. Центрированные ряды годовой динамики.

1 – общий выход эфирного масла пихты сибирской, 2 – фракция монотерпенов, 3 – фракция сесквитерпенов, 4 – фракция кислородсодержащих производных. По горизонтали – время, месяц; по вертикали – фракции компонентов эфирного масла, %.

Fig. 2. Zero-centered line graphs of the annual dynamics.

1 – total yield of Siberian fir essential oil, 2 – monoterpenes fraction, 3 – sesquiterpenes fraction, 4 – fraction of oxygenated derivatives. X-axis – time, month; y-axis – fraction of component in whole oil, %.

6.6% а. с. м., отклонения от среднего уровня описываются случайной стационарной функцией.

Качественный состав эфирного масла варьирует в течение года, однако для компонентов, идентифицируемых каждый месяц, эти изменения носят случайный характер, среднемесячный выход данных компонентов постоянен. Среднемесячный выход преобладающих компонентов эфирного масла, таких как борнилацетат, камфен, α -пинен, составляет 28.2; 29.0 и 11.0% соответственно. Исходя из того, что выход эфирного масла максимален для сформировавшейся хвои, то можно рекомендовать сбор сырья пихты сибирской для выгонки эфирного масла проводить по окончании роста молодой хвои и до начала формирования молодой хвои следующего года. По нашим данным, в зависимости от климатических условий вегетационного периода внепочечный рост хвои пихты сибирской на Северо-Востоке европейской части России начинается в конце мая—начале июня и завершается в конце июля—начале августа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках бюджетной темы “Пространственно-временная динамика структуры и продуктивности фитоценозов лесных и болотных экосистем на европейском Северо-Востоке России”, номер гос. регистрации АААА-А17-117122090014-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Племенков В.В. 2001. Введение в химию природных соединений. Казань. 376 с.
2. Ефремов А.А., Зыкова И.Д. 2013. Компонентный состав эфирных масел хвойных растений Сибири. Красноярск. 132 с.
3. Васильев А.Е. 1977. Функциональная морфология секреторных клеток растений. Л. 208 с.
4. Мамаев С.А. 1973. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений: (на примере семейства на Урале). М. 284 с.
https://ipae.uran.ru/sites/default/files/publications/ipae/1047_1973_Mamaev.pdf
5. Бажина Е.В. 2016. Жизненное состояние и элементный состав хвои пихты сибирской *Abies sibirica* Ledeb. в различных условиях произрастания в Западном Саяне. — Сиб. лесн. журн. 6: 103–112.
<https://doi.org/10.15372/SJFS20160610>
6. Schönwitz R., Lohwasser K., Kloos M., Ziegler H. 1990. Seasonal variation in the monoterpenes in needles of *Picea abies* (L.) Karst. — Trees. 4(1): 34–40.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00226238>
7. Герлинг Н.В. 2010. Структура и фотосинтез хвои видов р. *Juniperus* на Северо-Востоке европейской части России: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Сыктывкар. 126 с.
8. Лебедев А.Г. 2014. Анализ изменчивости количественных признаков хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в связи с дифференциацией популяций: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Киров. 146 с.
9. Vickers C.E., Gershenson J., Lerdau M.T., Loreto F. 2009. A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress. — Nat. Chem. Biol. 5(5): 283–291.
<https://doi.org/10.1038/nchembio.158>
10. Tingey D.T., Manning M., Grothaus L.C., Burns W.F. 1980. Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine. — Plant Physiol. 65(5): 797–801.
<https://doi.org/10.1104/pp.65.5.797>
11. Karban R., Myers J.H. 1989. Induced plant responses to herbivory. — Annu. Rev. Ecol. Syst. 20: 331–348.
<https://doi.org/10.1146/annurev.es.20.110189.001555>
12. Trapp S., Croteau R. 2001. Defensive resin biosynthesis in conifers. — Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 52: 689–724.
<https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.52.1.689>
13. Erbilgin N., Krokene P., Christiansen E., Zeneli G., Gershenson J. 2006. Exogenous application methyl jasmonate elicits defenses in Norway spruce (*Picea abies*) and reduces host colonization by the bark beetle *Ips typographus*. — Oecologia. 148(3): 426–436.
<https://doi.org/10.1007/s00442-006-0394-3>
14. Lewinsohn E., Gijzen M., Croteau R. 1991. Defense Mechanisms of Conifers: Differences in Constitutive and Wound-Induced Monoterpene Biosynthesis Among Species. — Plant Physiol. 96(1): 44–49.
<https://doi.org/10.1104/pp.96.1.44>
15. Лобанов В.В., Степень Р.А. 2004. Влияние биоценологических факторов на содержание и состав пихтового масла. — Хвойные бореальной зоны. 2: 148–155.
16. Лобанов В.В., Степень Р.А. 2005. Влияние хранения древесной зелени на содержание и состав пихтового масла. — В сб.: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции. Барнаул. С. 632–636.

17. Chernyaeva G.N., Barakov T.V. 1983. Seasonal dynamics of the essential oil of *Abies sibirica*. – Chemistry of natural compounds. 19(6): 682–684. <https://doi.org/10.1007/BF00575168>
18. Крылов Г.В., Марадудин И.И., Михеев Н.И., Козакова Н.Ф. 1986. Пихта. М. 239 с.
19. Государственная фармакопея Российской Федерации. 2015. XIII изд. Т. 1. М. 1469 с. http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_1_html/HTML
20. Bendat J.S., Piersol A.G. 1993. Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis. 2nd ed. Wiley. New York. 472 p.
21. Kitagawa G. 2010. Introduction to Time Series Modeling. CRC Press. Boca Raton, London, New York. P. 296. <https://doi.org/10.1201/9781584889229>
22. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. 2010а. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края. – Химия раст. сырья. 2: 135–138.
23. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. 2010б. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края. – Химия растит. сырья. 3: 121–124.
24. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. 2009. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии. – Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Химия. 2(4): 335–350. http://elibr.sfu-kras.ru/bitstream/2311/1663/1/06_efremov.pdf
25. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. 2012. Компонентный состав эфирного масла зимней лапки пихты сибирской Красноярского края. – Химия растит. сырья. 4: 113–117.
26. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. 2013. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирного масла весенней лапки пихты сибирской – Химия растит. сырья. 4: 71–75.

Annual Variation in the Yield of Needle Essential Oil of *Abies sibirica* from the Middle Taiga Subzone of Komi Republic

N. V. Gerling^{a, *}, S. I. Tarasov^a, V. V. Punegov^a, I. V. Gruzdev^a

^aInstitute of Biology, Komi Science Centre, Syktyvkar, Russia

*e-mail: Gerling@ib.komisc.ru

Abstract—The study on the content of *Abies sibirica* essential oil from the second-year needles found that annual dynamics of the essential oil components and total yield is adequately described by the statistical model $X_t = \mu + \varepsilon_t$, $t = 1, \dots, n$, where μ is a trend equal to a constant value, ε_t is a random process having zero expectation and dispersion $\sigma\varepsilon^2$. According to the obtained model, the yield of fir needle essential oil remained unchanged throughout the year – the average monthly yield is 6.6% a. d. w. The qualitative composition of essential oil varies irregularly throughout the year. The average monthly yield of the identified essential oil compounds is constant, and for prevailing compounds such as bornil acetate, camphene, α -pinene is 28.2; 29.0 and 11.0% respectively.

Keywords: essential oil, needles, *Abies sibirica*, time series.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was performed within the framework of the state assignment “Spatial and temporal dynamics of the structure and productivity of plant communities in forest and wetland ecosystems of the European Northeast of Russia” (№ AAAA-A17-117122090014-8).

REFERENCES

1. Plemenkov V.V. 2001. Vvedeniye v khimiyu prirodnikh soyedineniy [Introduction to the chemistry of natural compounds]. Kazan. 376 p. (In Russian)
2. Efremov A.A., Zyкова I.D. 2013. Komponentnyy sostav efirnykh masel khvoynykh rasteniy Sibiri [Constituent composition of essential oils of Siberian conifers]. Krasnoyarsk. 132 p. (In Russian)
3. Vasilyev A.E. 1977. Funktsionalnaya morfologiya sekretornykh kletok rasteniy [Functional morphology of plant secretory cells]. Leningrad. 208 p. (In Russian).
4. Matayev S.A. 1973. Formy vnutrividovoy izmenchivosti drevesnykh rasteniy: (na primere semeystva Pinaceae na Urale) [The forms of intraspecific variation of woody plants: (by the example of the

- Pinaceae family in the Urals]. Moscow. 284 p. (In Russian)
https://ipae.uran.ru/sites/default/files/publications/ipae/1047_1973_Mamaev.pdf
5. *Bazhina E.V.* 2016. Living status and element composition of the Siberian fir *Abies sibirica* Ledeb. needles at different conditions of growth in Western Sayan. — *Sibirskiy lesnoy zhurnal*. 6: 103–112 (In Russian)
<https://doi.org/10.15372/SJFS20160610>
 6. *Schönwitz R., Lohwasser K., Kloos M., Ziegler H.* 1990. Seasonal variation in the monoterpenes in needles of *Picea abies* (L.) Karst. — *Trees*. 4(1): 34–40.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00226238>
 7. *Gerling N.V.* 2010. Struktura i fotosintez xvoi vidov r. *Juniperus* na Severo-Vostoke evropejskoj chasti Rossii [Structure and photosynthesis of needles of species r. *Juniperus* in the North-East of the European part of Russia]. Diss. kand. biol. nauk. Syktyvkar. 126 p. (In Russian)
 8. *Lebedev A.G.* 2014. Analiz izmenchivosti kolichestvennykh priznakov khvoi sosny obyknovenny (Pinus sylvestris L.) v svyazi s differentsiatsiey populyatsiy [Analysis of variation in quantitative traits of pine (*Pinus sylvestris* L.) needles associated with population differentiation: Diss. Cand. (Biol.) Sci]. Kirov. 146 p. (In Russian)
 9. *Vickers C.E., Gershenzon J., Lerdau M.T., Loreto F.* 2009. A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress. — *Nat. Chem. Biol.* 5(5): 283–291.
<https://doi.org/10.1038/nchembio.158>
 10. *Tingey D.T., Manning M., Grothaus L.C., Burns W.F.* 1980. Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine. — *Plant Physiol.* 65(5): 797–801.
<https://doi.org/10.1104/pp.65.5.797>
 11. *Karban R., Myers J.H.* 1989. Induced plant responses to herbivory. — *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 20: 331–348.
<https://doi.org/10.1146/annurev.es.20.110189.001555>
 12. *Trapp S., Croteau R.* 2001. Defensive resin biosynthesis in conifers. — *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 52: 689–724.
<https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.52.1.689>
 13. *Erbilgin N., Krokene P., Christiansen E., Zeneli G., Gershenzon J.* 2006. Exogenous application methyl jasmonate elicits defenses in Norway spruce (*Picea abies*) and reduces host colonization by the bark beetle *Ips typographus*. — *Oecologia*. 148(3): 426–436.
<https://doi.org/10.1007/s00442-006-0394-3>
 14. *Lewinsohn E., Gijzen M., Croteau R.* 1991. Defense Mechanisms of Conifers: Differences in Constitutive and Wound-Induced Monoterpene Biosynthesis Among Species. — *Plant Physiol.* 96(1): 44–49.
<https://doi.org/10.1104/pp.96.1.44>
 15. *Lobanov V.V., Stepan R.A.* 2004. Vliyanie biotsenoticheskikh faktorov na sodержaniye i sostav pikhtovogo masla [The effect of biocoenotic factors on the content and composition of fir oil]. — *Khvoynyye borealnoy zony*. 2: 148–155. (In Russian).
 16. *Lobanov V.V., Stepan R.A.* 2005. Vliyanie khraneniya drevesnoy zeleni na sodержaniye i sostav pikhtovogo masla [The effect of the storage of needle-bearing twigs on the content and composition of fir oil]. — *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy II Vserossiysko konferentsii*. Barnaul. 632–636.
 17. *Chernyaeva G.N., Barakov T.V.* 1983. Seasonal dynamics of the essential oil of *Abies sibirica*. — *Chemistry of natural compounds*. 19(6): 682–684. <https://doi.org/10.1007/BF00575168>
 18. *Krylov G.V., Maradudin I.I., Mikheev N.I., Kozakova N.F.* 1986. *Pikhta [Fir]*. Moscow. 239 p. (In Russian)
 19. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii. XIII izd.* 2015. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIIIth ed.]. T. 1. Moscow. (In Russian)
http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_1_html/HTML
 20. *Bendat J.S., Piersol A.G.* 1993. *Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis*. 2nd ed. Wiley. New York. 472 p.
 21. *Kitagawa G.* 2010. *Introduction to Time Series Modeling*. CRC Press. Boca Raton, London, New York. P. 296.
<https://doi.org/10.1201/9781584889229>
 22. *Efremov E.A., Efremov A.A.* 2010a. Komponentnyy sostav efirnogo masla iyul'skoy lapki pikhty sibirskoy Krasnoyarskogo kraya [Component composition of the essential oil from July needle-bearing twigs of Siberian fir form Krasnoyarsk Territory]. — *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2: 135–138. (In Russian)
 23. *Efremov E.A., Efremov A.A.* 2010b. Komponentnyy sostav efirnogo masla oktyabr'skoy lapki pikhty sibirskoy Krasnoyarskogo kraya [Component composition of the essential oil from October needle-bearing twigs of Siberian fir form Krasnoyarsk Territory]. — *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 3: 121–124. (In Russian)
 24. *Efremov A.A., Strukova E.G., Nartchuganov A.N.* 2009. Chemical composition of essential oil of coniferous sprouts from Siberian region. — *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2(4): 335–350. (In Russian)
http://elibrary.sfu-kras.ru/bitstream/2311/1663/1/06_efremov.pdf
 25. *Efremov E.A., Efremov A.A.* 2012. Komponentnyy sostav efirnogo masla zimney lapki pikhty sibirskoy Krasnoyarskogo kraya [Component composition of the essential oil from winter needle-bearing twigs of Siberian fir form Krasnoyarsk Territory]. — *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 4: 113–117. (In Russian)
 26. *Efremov E.A., Efremov A.A.* 2013. Komponentnyy sostav i fiziko-khimicheskiye kharakteristiki efirnogo masla vesenney lapki pihy sibirskoy [Component composition and physicochemical characteristics of the essential oil from the spring needle-bearing twigs of Siberian fir]. — *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 4: 71–75. (In Russian)