

УДК 630.187.1:630.425

Д. С. Владыкина, магистр биологических наук, аспирант (БГТУ);**С. А. Ламоткин**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ
PICEA NIGRA И *PICEA ABIES* К.**

Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие выход всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Методом гидродистилляции получены эфирные масла двух видов елей, произрастающих в одинаковых климатических и природных условиях. Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано 44 компонента. Полученные данные могут быть использованы при определении фальсифицированной продукции.

Conditions of the chromatography analysis of essential oils, providing an exit of all components with the contents over 0.01% are selected up. Essential oil from two kinds of the spruces growing in identical climatic and an environment is received by the method of hydrodistillation. The qualitative and quantitative analysis of essential oils is carried out. In the structure of essential oils 44 components are identified. Also the obtained data can be used as the indicator at definition of udelteration of production.

Введение. Эфирные масла имеют широкое и разнообразное применение в промышленности. Кроме того, в последние 20 лет появился огромный интерес к их терапевтическому использованию. Практически в каждой аптеке можно столкнуться с ситуацией, когда откровенная подделка, где во флакончиках даже уровень жидкости не дотягивает до нужного (конечно, никаких колец первого вскрытия нет и в помине), продается как 100%-ное натуральное эфирное масло.

Известно, что доля фальсифицированных масел на отечественном рынке составляет более 90%. Применение поддельных эфирных масел повышает их опасность для человека.

Для контроля качества эфирномасличной продукции необходимо использовать хроматографические методы в сочетании с наличием стандартных (или, иначе говоря, типовых) хроматограмм и данными по химическому составу типовых промышленных эфирных масел. Это такие масла, химический состав которых из года в год хорошо воспроизводится и является стандартным как в классическом понимании, так в практическом использовании. Наряду с этим желательно иметь данные по химическому составу различных хемотипов, форм и разновидностей растений, которые относятся к так называемым перспективным и малоиспользуемым источникам эфирных масел. Эти данные позволяют с достоверностью устанавливать различные виды фальсификаций и отбирать для продажи или использования только типовые эфирные масла. В случае предложения нестандартной, но натуральной продукции (например, эфирного масла, полученного из хемотипа) по данным химического состава можно вывести возможные направления для применения такого масла [1].

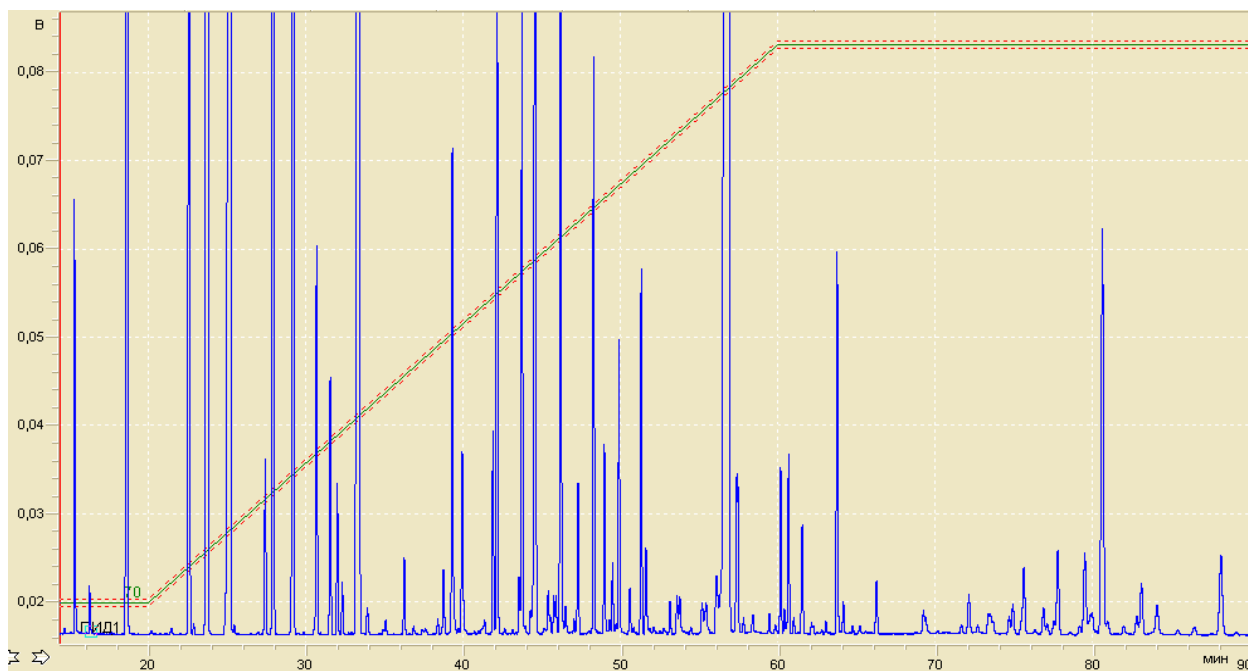
В связи с вышесказанным целью данной работы являлось исследование особенностей состава эфирных масел ели европейской (*P. abies* К.) и ели черной (*P. nigra*).

Основная часть. Объектами исследования служили эфирные масла, полученные из древесной зелени 14-летних деревьев *P. abies* К. и *P. nigra*. Образцы хвои были отобраны в ноябре 2010 г. на территории Брелевского лесничества. Отбор образцов проводили с трех деревьев с целью контроля однородности образцов в осенне-зимние месяцы, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [2].

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм и из нее методом гидродистилляции отгоняли эфирное масло, а количественный выход определяли вольюметрически.

Также для выделенных эфирных масел была проанализирована такая интегральная характеристика качества, как коэффициент рефракции при 20°C.

Качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течение 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C. Как видно из рис. 1, запись эфирного масла в таком режиме позволяет обеспечить наиболее полное разделение и выявить в составе эфирного масла все компоненты с содержанием выше 0,01%, что вполне достаточно для экспертной работы [3].

Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла *P. nigra*

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [4].

Эфирные масла, полученные из древесной зелени елей, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

По выходу эфирного масла наиболее продуктивным сырьем оказалась древесная зелень *P. nigra* (1,2 мл/100 г), в то время как для *P. abies* выход эфирного масла не превышал 0,2 мл/100 г.

Коэффициент рефракции при 20°C исследуемых образцов – 1,4731 и 1,4724 для ели европейской и ели черной соответственно. Как видно, достаточно близкие значения данной характеристики не позволяют в полной мере оценить принадлежность эфирного масла к типовому и сделать верные выводы о его возможной фальсификации.

Индивидуальный состав терпенов и их кислородсодержащих производных в эфирных маслах елей не отличался разнообразием и оставался стабильным (табл. 1). Количество идентифицированных соединений в проанализированных образцах эфирного масла составило 44 компонента, общий вклад которых около 92%. Как видно из табл. 1, основными компонентами эфирного масла ели являются: сантен, трициклен, α-пинен, камфен, мирцен, β-пинен, борнилацетат, лимонен, камфора, борнеол. Следует отметить, что количественный состав исследуемых эфирных масел существенно изменялся, в то время как качественный состав оставался постоянным. Так, для ели черной можно от-

метить увеличение содержания сантена, 3-карена и борнилацетата. В свою очередь для ели европейской необходимо отметить более высокое содержание лимонена (17 мас. %) и камфары (7 мас. %).

Таблица 1

**Содержание основных компонентов
в эфирном масле исследуемых объектов**

Соединение	Содержание, мас. %	
	<i>P. nigra</i>	<i>P. abies</i> К.
Сантен	6,33	0,62
Трициклен	1,74	2,20
α-Пинен	8,37	9,31
Камфен	20,09	23,29
β-Пинен	1,85	1,80
Мирцен	2,96	2,41
Лимонен	6,68	17,06
Камфора	0,07	7,23
Борнеол	1,13	5,18
α-Терпинеол	0,63	1,41
Борнилацетат	37,79	16,98
<i>Всего</i>	91,90	92,08

Как правило, при рассмотрении составов эфирных масел принято выделять фракции моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями. Вклад отдельных фракций в эфирное масло представлен на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что эфирное масло ели черной богаче кислородсодержащими соединениями и сесквитерпеновыми углеводородами.

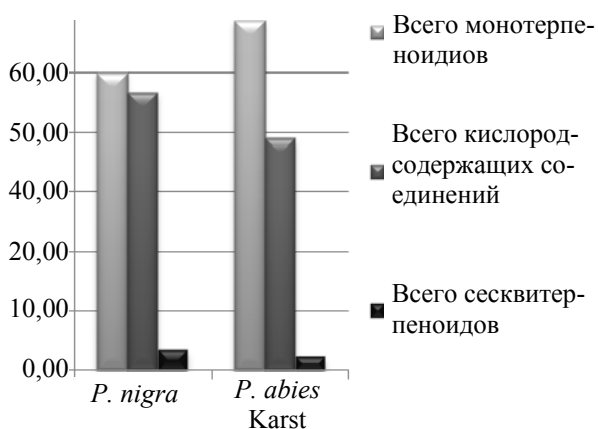


Рис. 2. Вклад отдельных фракций в эфирное масло

Вклад кислородсодержащей фракции в ели черной увеличился на 7%. Кроме того, необходимо отметить, что в данной фракции борнил-ацетат составляет порядка 80%, а он является ценным сырьем для производства синтетической камфары.

Нужно подчеркнуть, что особое значение для идентификации натуральности часто имеют компоненты, содержащиеся в очень небольшом количестве, а также сесквитерпеновые углеводороды, состав и количество которых хорошо отражает как видовую, так и географическую принадлежность эфирного масла.

Таблица 2

Состав сесквитерпеновой фракции

Наименование компонента	Содержание, % от фракции	
	<i>P. nigra</i>	<i>P. abies K.</i>
α -Кубебен	0,34	0,55
β -Элемен	0,36	0,56
α -Илаген	2,45	1,64
Лонгифолен	0,09	4,22
β -Кариофиллен	1,34	4,55
α -Гумулен	0,67	6,00
γ -Мууролен	4,75	1,92
β -Селинен	0,42	0,28
α -Селинен	1,70	1,17
α -Мууролен	5,27	3,82
β -Бисаболен	0,22	0,73
γ -Кадинен	5,95	4,36
δ -Кадинен	26,83	18,13
Неидентифицированные	49,62	52,09
Всего сесквитерпеноидов	3,15	2,09

Для масел, исследуемых в данной работе, вклад сесквитерпеновой фракции в общее количество масла был незначительным – 2–3%. Компонентный состав данной фракции эфирного масла еще не достаточно полно изучен (доля неидентифицированных соединений составляет ~50%), однако следует отметить изменение содержания основных компонентов данной фракции: β -кариофиллена, γ -мууролена, γ - и δ -кадинена. Как видно из табл. 2, содержание β -кариофиллена у ели европейской выше более чем в 2 раза, в то время как ель черная существенно богаче γ -мууролоном (на 2,8%) и δ -кадином (на 8,7%).

Заключение. Получено эфирное масло двух видов елей, произрастающих в естественных условиях.

Произведена оценка продуктивности данных видов по эфирным маслам и установлено, что наиболее эффективным является вид *P. nigra*. Выход эфирного масла для данного вида ели существенно превышает выход эфирного масла для ели европейской, что дает возможность рекомендовать дальнейшие исследования данного образца в качестве перспективного источника сырья для получения эфирного масла.

Исследован качественный и количественный состав полученных эфирных масел. Установлено, что качественный состав остается постоянным, количественный же претерпевает существенные изменения. В свою очередь, значительный вклад в эфирное масло *P. nigra* ценных биологически активных веществ позволяет также рекомендовать данное сырье для последующего получения синтетической камфары на территории республики.

Литература

1. Определение состава эфирного масла с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии при использовании колонки с программируемой температурой / S. A. Socaci [et al.] // Bul. Univ. Agr. Sci. and Vet. Med., Cluj-Napoca. Agr. – 2008. – Vol. 65, No. 2. – С. 486–488.

2. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.

3. Oil of fir needle, Siberian (*Abies sibirica* Ledeb.): ISO 10869:2010 (E) [Электронный ресурс]. – Минск, 2011. – Режим доступа: <http://www.iso.org>. – Дата доступа: 25.01.2011.

4. Хейфтман, Э. Хроматография. Практическое приложение метода. В 2 ч. Ч. 1. / Э. Хейфтман, Т. Кастер, А. Нидервизер. – М.: Мир, 1986. – 336 с.

Поступила 25.02.2011