

С. И. Шпак, ассистент; С. А. Ламоткин, доцент; А. И. Ламоткин, доцент;  
 Е. Д. Скаковский, доцент ИФОХ НАН Беларуси;  
 О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник ИФОХ НАН Беларуси,  
 А. А. Котов, науч. сотрудник ГНУ ЦБС НАН Беларуси

### ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОИ В РОДУ PINUS

The componental structure of essence of needles of 11 kinds of the pines growing in territory of Central botanical garden of Belarus is investigated.

It is established, that between structures monoterpenes essence of separate kinds it is not observed qualitative distinction, their quantitative structure, structures oxygen-containing is distinguished only and sesquiterpenes differ not only quantitatively, but also is qualitative.

It is shown, that for the analysis of a chemical compound of essence of needles of pines along with chromatographic a method probably use of a method of spectroscopy of a nuclear magnetic resonance  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ .

**Введение.** Эфирные масла у хвойных являются специфичными для древесных растений, и по их составу можно установить принадлежность растения к данному семейству, роду или даже виду [1]. Такая особенность представляет несомненный интерес с биогенетической и таксономической точкам зрения, позволяя устанавливать механизмы биосинтеза компонентов древесины, классифицировать древесные породы и разрабатывать диагностические признаки для их определения. Значительный интерес проявляется к эфирным маслам хвойных пород при разработке санитарно-гигиенического значения лесных насаждений, а также в процессе поиска новых веществ, необходимых для парфюмерии, медицины и т. д.

В тоже время на количество и компонентный состав эфирных масел также существенно влияют климатические условия [2] и загрязнение окружающей среды [3]. По мнению Зауралова, эфирные масла выполняют защитную роль в физиологических процессах, происходящих в растении в различных стрессовых ситуациях [4].

Леса Республики Беларусь состоят на 59,8% из хвойных [5]; вместе с тем эти хвойные представлены ограниченным числом видов. Естественно здесь произрастают только сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), ель обыкновенная (*Picea abies* (L.) Karst.), можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis* L.) и пихта белая, или европейская (*Abies alba* Mill.) [6].

Ботанические сады располагают разнообразными аборигенными и интродуцированными видами и формами древесно-кустарниковых растений. В Республике Беларусь наиболее богатая коллекция древесно-кустарниковых растений сосредоточена в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси. Род *Pinus* представлен следующими видами: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), сосна жесткая (*Pinus rigida* Mill.), сосна горная (*Pinus mugo* Turra), сосна желтая горная (*Pinus scopulorum* Lemm.), сосна веймутова (*Pinus strobus* L.), сосна румелийская×сосна веймутова (*Pinus peuce* Gris.×*Pinus strobus* L.), кедровый

стланник (*Pinus pumila* (Pall.) Rgl.), сосна кедровая корейская (*Pinus koraiensis* Sieb et Zucc.), сосна румелийская (*Pinus peuce* Gris.), сосна Муррея (*Pinus murrayana* Balf.), сосна крымская (*Pinus pallasiana* Lamb.) [7].

Цель работы – изучить состав эфирных масел интродуцированных деревьев рода *Pinus* в условиях Беларуси, произрастающих в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси.

**Основная часть.** Образцы хвои отбирали в сентябре – октябре, когда выход масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [8].

Выделение эфирных масел из хвои проводили методом гидродистилляции. Анализ эфирного масла осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [9, 10]. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом использовали метод спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Запись спектров ЯМР проводилась на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер  $^1\text{H}$  – 80, 100 и 500 МГц соответственно и для ядер  $^{13}\text{C}$  – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовились растворы эфирных масел определенной концентрации в  $\text{CDCl}_3$  (1–10%). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7,27$  м. д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Этот же сигнал использовали для количественного анализа компонентов смеси. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров  $^{13}\text{C}$  в качестве реперного также использовали сигнал растворителя ( $\delta = 77,7$  м. д.). Поскольку релаксант незначительно изменяет химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  компонентов эфирных масел, для контроля были записаны спектры доступных соединений, присутствующих в этих маслах:  $\alpha$ -пинена, 3-карена,  $\beta$ -пинена,  $\beta$ -мирцена, лимонена. Отнесение сигналов проводилось с использованием методик записи спектров с переносом поляризации (DEPT, GATED).

Естественный ареал произрастания выбранных видов сосен представлен в табл. 1 [7].

Как видно из табл. 1, естественный ареал произрастания выбранных деревьев рода *Pinus* охватывает различные континенты и климатические пояса. В Центральном ботаническом саду все эти виды деревьев произрастают в одинаковых климатических и экологических условиях.

В составе эфирных масел идентифицировано 29 компонентов. Основными среди них являются  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, камфен, лимонен, 3-карен, терпинолен, мирцен борнилацетат, кариофиллен. Различия по их содержанию в эфирных маслах колеблется в широких пределах, достигая в некоторых случаях 30%, и относятся к различным фракциям эфирного масла. Так  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, камфен, лимонен, 3-карен, терпинолен, мирцен относятся к монотерпенам, борнилацетат – к кислородсодержащим терпеноидам, кариофиллен – к сесквитерпенам.

Для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом использовали метод спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

На рисунке представлены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  эфирного масла сосны веймутовой и жесткой.

Как видно, в спектрах были идентифицированы сигналы основных компонентов  $\alpha$ -пинена (I), 3-карена (II),  $\beta$ -пинена (III),  $\beta$ -мирцена (IV), лимонена (V). Анализ интегральных интенсивностей пиков отдельных компонентов показывает, что их количество существенно отличается. Так, для эфирного масла сосны жесткой основными компонентами являются III и IV, а для веймутовой – I, II, III.

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. В табл. 2 представлен состав фракций эфирных масел следующих сосен: сосна обыкновенная (1), сосна жесткая (2), сосна горная (3), сосна желтая горная (4), сосна веймутова (5), сосна румелийская  $\times$  сосна веймутова (6), кедровый стланик (7), сосна кедровая корейская (8), сосна румелийская (9), сосна Муррея (10), сосна крымская (11).

Анализ данных табл. 2 показывает, что вклад монотерпеновых, кислородсодержащих и сесквитерпеновых компонентов в анализируемые эфирные масла различен, расхождение между их суммарным содержанием в некоторых случаях составляет 14–43%. Больше всего в составе всех эфирных масел монотерпеновых углеводородов: на их долю приходится 44,3–88,0%, на долю кислородсодержащих производных – 1,3–15,5%, сесквитерпенов – 7,0–44,3%. Наибольшее содержание монотерпенов (88,0%) наблюдается у эфирного масла сосны жесткой, наименьшее – у сосны желтой горной (44,3%).

Таблица 1

### География естественного произрастания сосен

Вид сосны	Естественный ареал произрастания
Сосна обыкновенная ( <i>Pinus silvestris</i> L.)	Европа, Сибирь
Сосна жесткая ( <i>Pinus rigida</i> Mill.)	Восток Северной Америки
Сосна горная ( <i>Pinus mugo Turra</i> )	Карпаты, горы Западной Европы
Сосна желтая горная ( <i>Pinus scopulorum</i> Lemm.)	Запад Северной Америки
Сосна веймутова ( <i>Pinus strobus</i> L.)	Восток Северной Америки
Сосна румелийская $\times$ сосна веймутова ( <i>Pinus peuce Gris. \times Pinus strobus</i> L.)	Собственная гибридизация Ботанического сада
Кедровый стланик ( <i>Pinus pumila</i> (Pall.) ш.)	Восточная Сибирь, Дальний Восток, Северо-Восточный Китай, Корея, Япония (Хондо, Хоккайдо)
Сосна кедровая корейская ( <i>Pinus koraiensis</i> Sieb. et Zucc.)	Приморье, Япония (Хонсю), Северо-Восточная Корея, Северный Китай
Сосна румелийская ( <i>Pinus peuce Gris.</i> )	Горы Балканского полуострова
Сосна Муррея ( <i>Pinus murrayana</i> Balf.)	Запад Северной Америки
Сосна крымская ( <i>Pinus pallasiana</i> Lamb.)	Крым, Западное Закавказье

Состав фракций эфирных масел, %

Компонент	№ образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Трициклен	1,2	0,2	–	0,7	1,0	1,4	1,5	0,6	0,8	0,1	0,4
$\alpha$ -Пинен	57,9	19,5	29,9	41,6	45,2	61,5	25,5	15,7	43,7	5,8	68,2
Камфен	3,6	0,6	10,8	7,9	8,1	18,8	10,0	7,6	10,9	0,6	2,1
Фенхен	0,1	0,1	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Сабинен	0,7	0,1	1,1	0,3	0,3	–	1,3	0,4	0,2	0,6	0,4
$\beta$ -Пинен	1,9	36,8	16,4	17,8	24,2	9,5	2,0	1,3	26,1	32,6	19,5
Мирцен	3,1	22,9	10,9	8,5	5,3	1,5	3,6	2,8	4,7	12,9	1,8
$\alpha$ -Фелландрен	0,1	0,4	1,0	4,0	2,1	–	0,2	0,1	2,3	0,2	0,1
3-Карен	21,9	0,1	9,9	0,2	5,1	0,5	18,3	18,8	0,1	3,8	0,3
$\alpha$ -Терпинен	0,2	0,1	0,3	1,0	0,1	–	19,1	–	0,1	0,1	0,2
p-Цимол	0,1	0,1	–	9,1	0,3	–	0,2	–	0,1	1,1	0,1
Лимонен	2	17,9	7,4	6,2	2,1	5,4	9,0	26,3	6,4	38,5	3,1
$\gamma$ -Терпинен	3,5	0,1	0,8	0,2	0,1	–	0,6	0,3	0,1	0,1	1,4
Терпинолен	2,8	0,4	5,0	2,0	1,0	1,2	7,7	25,6	1,5	0,4	1,4
<i>Всего монотерпеноидов</i>	64,0	88,0	55,4	44,3	75,3	75	77,1	68,7	75,8	85,0	51,9
Камфора	0,1	1,5	–	1,8	–	–	–	–	1,9	1,1	–
Борнеол	2,5	1,7	0,6	2,6	–	0,8	2,3	1,0	8,2	1,0	0,6
Терпинен-4-ол	3,3	3,7	4,2	4,8	2,6	–	9,8	3,7	3,6	5,8	3,2
$\alpha$ -Терпинеол	1,0	28,1	2,8	15,0	3,1	1,4	2,1	3,5	12,5	12,6	6,4
Борнилацетат	37,1	2,2	81,8	4,6	21,0	85,2	61,7	81,9	57,4	12,9	11,6
<i>Всего кислородсодержащих соединений</i>	3,7	3,0	15,5	4,5	1,3	12,9	3,1	4,5	2,8	8,0	6,2
Кариофиллен	14,6	18,5	22,7	8,5	–	28,1	16,6	23,4	31,8	2,0	13,4
<i>Всего сесквитерпеноидов</i>	32,3	8,0	29,0	44,3	23,4	12,0	19,7	26,7	21,2	7,0	41,9

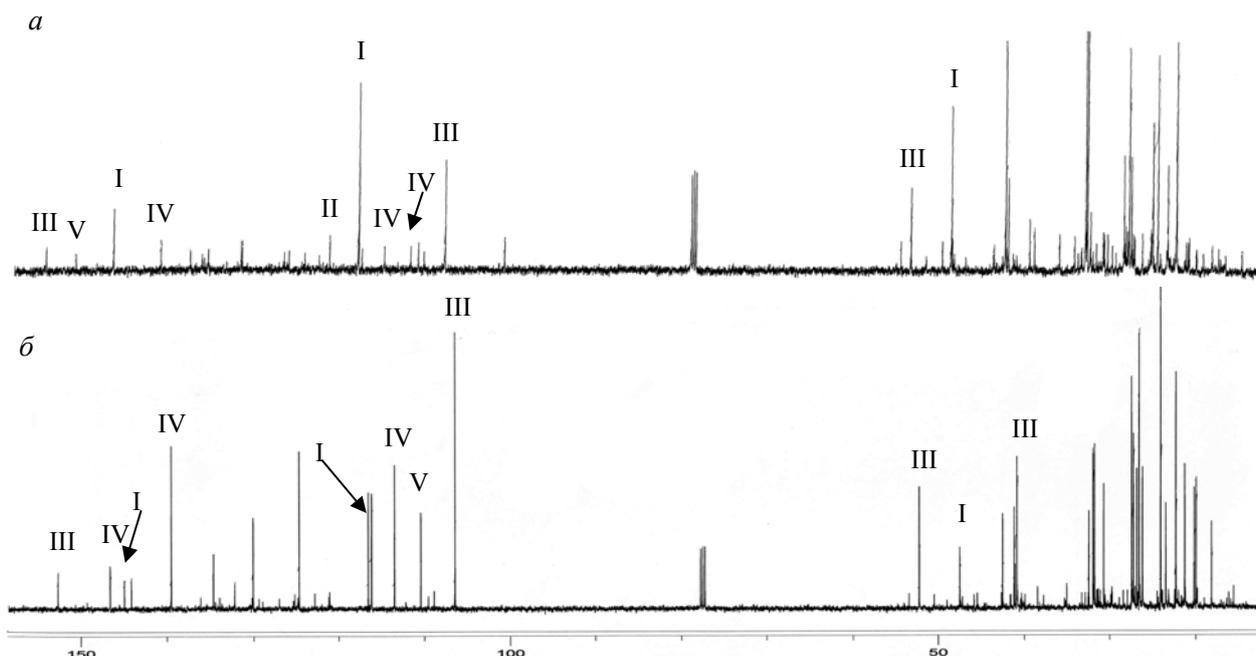


Рисунок. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  эфирных масел сосны веймутовой (а) и сосны жесткой (б) в  $\text{CDCl}_3$ :  
 I –  $\alpha$ -пинен; II – 3-карен; III –  $\beta$ -пинен; IV – мирцен; V – лимонен

В тоже время в эфирном масле сосны желтой горной наблюдается максимальное количество сесквитерпеноидов 44,3%. Кислородсодержащих производных терпеноидов больше всего (15,5%) содержится в эфирном масле сосны горной, меньше всего (1,3%) – в эфирном масле сосны веймутовой.

Внутри фракций эфирного масла также наблюдаются значительные расхождения в содержании отдельных компонентов. Среди монотерпеновых углеводородов оно наиболее значительно в случае  $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена, камфена, лимонена, 3-карена, терпинолена, мирцена. Так, основным представителем монотерпенов эфирного масла сосны жесткой является  $\beta$ -пинен (36,8% от фракции), сосны кедровой корейской – терпинолен (25,6% от фракции), сосны Муррея – лимонен (38,5% от фракции), остальных видов сосен –  $\alpha$ -пинен. Некоторые компоненты, такие как фенхен, сабинен, трициклен, *p*-цимол,  $\gamma$ -терпинен,  $\alpha$ -терпинен, присутствуют в некоторых эфирных маслах только в следовых количествах.

В фракции кислородсодержащих производных основным компонентом у шести видов сосен из 11 является борнилацетат, содержание которого составляет 57,4–88,1% от фракции.

Компонентой состав фракции сесквитерпенов наиболее сложен из-за большого количества составляющих и трудности их идентификации. Именно во фракции сесквитерпенов наблюдаются существенные различия компонентного состава, что требует дальнейших исследований.

В табл. 3 представлены для сравнения данные по составу эфирного масла сосны крымской,

произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси и на юге Украины (Нижнеднепропетровские пески, г. Цюрупинск [11]).

Таблица 3  
**Состав эфирного масла хвои сосны крымской**

Компонент	Содержание, %	
	ЦБС НАН Беларуси	[11]
$\alpha$ -Пинен	$\frac{35,2}{68,2}$	$\frac{36,7}{55,6}$
Камфен	$\frac{1,1}{2,1}$	$\frac{2,2}{3,3}$
$\beta$ -Пинен	$\frac{10,1}{19,5}$	$\frac{16,1}{24,4}$
3-карен	$\frac{0,13}{0,3}$	$\frac{5,6}{8,5}$
Лимонен	$\frac{1,6}{3,1}$	$\frac{1,9}{2,9}$
$\alpha$ -Фелландрен	$\frac{0,1}{0,2}$	$\frac{1,3}{2,0}$
Сумма монотерпеновых углеводородов	51,9	66,0
Сумма кислородсодержащих моно- и сесквитерпеновых соединений	48,1	34,0

*Примечание.* В числителе – содержание в эфирном масле, в знаменателе – в фракции.

Из табл. 3 видно, что в составе эфирного масла сосны крымской, произрастающей в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, наблюдаем снижение доли фракции монотерпеновых углеводов по сравнению с литературными данными. Подобная тенденция была обнаружена ранее и для сосны обыкновенной, произрастающей в различных экологических условиях [12, 13]. С ухудшением экологической обстановки уменьшается доля монотерпеновых углеводов и увеличивается доля кислородсодержащих монотерпеновых и сесквитерпеновых соединений в составе эфирного масла сосны обыкновенной. В случае с сосной крымской, кроме того, необходимо учитывать и изменение климатических условий. Одновременно наблюдается снижение содержания основных компонентов монотерпеновой фракции, таких как  $\alpha$ -пинен, камфен,  $\beta$ -пинен, 3-карен,  $\alpha$ -фелландрен. Однако в составе самой фракции наблюдается увеличение содержания  $\alpha$ -пинена и уменьшение камфена,  $\beta$ -пинена, 3-карена,  $\alpha$ -фелландрена. Данная тенденция характерна и для сосны обыкновенной в условиях техногенного воздействия [12, 13].

Среди изученных видов сосен по составу эфирного масла выделяются гибриды сосна румелийская  $\times$  сосна веймутова – бедностью компонентного состава, а также сосна желтая горная – высоким содержанием сесквитерпеноидов и низким монотерпеноидов.

**Заключение.** Изучен компонентный состав эфирных масел хвои 11 видов сосен, произрастающих на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Установлено, что между составами монотерпенов эфирных масел отдельных видов не наблюдается качественного различия, неодинаков лишь их количественный состав, составы кислородсодержащих и сесквитерпенов отличаются не только количественно, но и качественно.

Состав эфирных масел хвои сосен, произрастающих в условиях естественного ареала и в новых климатических и экологических условиях (ЦБС НАН Беларуси), различен. Отмечена тенденция уменьшения содержания монотерпеновой фракции и увеличения доли кислородсодержащих и сесквитерпенов, причем в составе монотерпенов отмечено увеличение количества  $\alpha$ -пинена.

Показано, что для анализа химического состава эфирных масел хвои сосен наряду с хроматографическим методом возможно использование метода спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

## Литература

1. Чернодубов, А. И. Некоторые особенности эфирного масла сосны обыкновенной / А. И. Чернодубов, Р. Д. Колесникова, Р. И. Дерюжкин // Лесной журнал. – № 5. – 1976. – С. 93–97.
2. Гут, Р. Т. Химический состав монотерпенов как показатель географической изменчивости сосны обыкновенной / Р. Т. Гут, Г. Т. Криницкий. // Лесной журнал. – 1989. – № 3. – С. 85–88.
3. Зависимость химического состава эфирного масла сосны от степени аэротехногенного загрязнения хвойных лесов / С. А. Ламоткин [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 1. – С. 101–107
4. Зауралов, О. А. О физиологическом значении эфирных масел в растении / О. А. Зауралов // Растительные ресурсы. – 1975. – Т. 11, вып. 2. – С. 289–304.
5. Охрана окружающей среды в Беларуси: статистический сборник / под ред. В. С. Мележа [и др.]. – Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. – 206 с.
6. Шкутко, Н. В. Хвойные Белоруссии. Эколого-биологические исследования / Н. В. Шкутко. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 264 с.
7. Древесные растения Центрального ботанического сада АН БССР / Н. З. Боборекко [и др.]; под ред. Н. Д. Нестеровича. – Минск: Наука и техника, 1982. – 293 с.
8. Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.
9. Хроматография. Практическое приложение метода: пер. с англ. / под ред. Э. Хефتمان. – М.: Мир, 1986. – 336 с.
10. Рудаков, Г. А. Химия и технология камфары / Г. А. Рудаков. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 207 с.
11. Акимов Ю. А. Количественное содержание компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и сосны крымской в течение вегетации / Ю. А. Акимов, Г. И. Нилов, Л. Н. Лиштванова // Растительные ресурсы. – 1973. – Т. IX, вып. 4. – С. 562–566.
12. Шпак, С. И. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Беларуси / С. И. Шпак, С. А. Ламоткин // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 272–277.
13. Сотникова, О. В. Эфирные масла как индикаторы загрязнения среды / О. В. Сотникова, Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 79–84.