

УДК 630.187.1+630.551.52

**СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ
(ОБЫКНОВЕННОЙ) *PICEA ABIES L. KARST*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В
ОДИНАКОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ПОЧВЕННО-
КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Ламоткин Сергей Александрович

*кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов
сертификации продукции*

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: jossby@rambler.ru

Будковская Дарья Александровна

*Студент кафедры физико-химических методов сертификации продукции
Белорусский государственный технологический университет, Минск*

E-mail: dbudkovskaya@gmail.com

**COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE ESSENTIAL OIL OF THE
EUROPEAN (ORDINARY) *PICEA ABIES L. KARST* GROWING IN THE
SAME ECOLOGICAL AND SOIL-CLIMATIC CONDITIONS OF THE
REPUBLIC OF BELARUS**

Lamotkin Sergey Alexandrovich

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical
and Chemical Methods of Product Certification*

Belarusian State Technological University, Minsk

E-mail: jossby@rambler.ru

Daria A. Budkovskaya

*Student of the Department of Physical and Chemical Methods of Product
Certification*

Belarusian State Technological University, Minsk

Аннотация. Цель работы исследование показателей качества эфирного масла ели, произрастающей в одинаковых почвенно-климатических и экологических условиях Республики Беларусь, и оценка его стабильности в пределах изучаемого региона, для прогнозирования промышленного использования. Отобраны образцы древесной зелени ели европейской и проведено выделение эфирного масла. Определены показатели его качества, а также измерено содержание 64 компонентов. Проведено исследование антимикробной активности выделенных эфирных масел в отношении ряда культур бактерий. На основании статистического анализа показало, что состав и свойства эфирных масел практически не изменяется и может использоваться для производства фармакологической продукции.

Summary. The purpose of the work is to study the quality indicators of the essential oil of spruce growing in the same soil-climatic and ecological conditions of the Republic of Belarus, and to assess its stability within the studied region, to predict industrial use. Samples of woody greenery of European spruce were selected and the isolation of essential oil was carried out. Indicators of its quality were determined, and the content of 64 components was measured. The study of the antimicrobial activity of

the isolated essential oils against a number of test cultures of bacteria was carried out. Based on statistical analysis, it has shown that the composition and properties of essential oils practically do not change and can be used for the production of pharmacological products.

Ключевые слова: ель европейская, эфирное масло, терпены, антимикробная активность.

Key words: European spruce, essential oil, terpenes, antimicrobial activity.

Ель (лат. *Picea*) — род хвойных вечнозелёных деревьев семейства сосновые (*Pinaceae*). Около 40 видов вечнозелёных высоких деревьев (до 96,7 м высотой) с красивой кроной [1].



Рисунок 1. Территории национальных парков

Еловые насаждения *Picea abies* L. Karst занимают 9,6% от лесов республики, что составляет 669,9 тыс.га [2], ель европейская является второй по значимости хвойной породой в видовом составе лесов Республики Беларусь. Одним из направлений комплексной переработки биомассы растений и в частности еловых насаждений является получение широкого спектра экстрактивных веществ, имеющих важное практическое назначение для различных отраслей промышленности. Среди экстрактивных веществ, имеющих важное значение для фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности являются эфирные масла. Хорошо известно, что состав и свойства эфирных масел существенно зависят от территориальных, климатических и экологических условий произрастания эфиромасличных растений [3].

Таблица 1 – Содержание токсичных элементов в хвое ели европейской

Место отбора образцов древесной зелени	Содержание элементов в хвое, мг/ 100 г абсолютно сухой массы.			
	Pb	Ni	Zn	S
1	0,006	0,356	11,6	88,1
2	0,006	0,346	14,8	84,1
3	0,004	0,268	9,3	86,4
4	0,006	0,431	9,07	86,7
5	0,005	0,211	9,87	87,1
Среднее значение	0,005±0,001	0,322±0,118	10,9±3,3	86,5±2,0

Поэтому целью данной работы было исследование показателей качества эфирного масла ели, произрастающей в одинаковых почвенно-климатических и экологических условиях Республики Беларусь, и оценка их стабильности в пределах изучаемого региона, для прогнозирования промышленного использования.

Для того чтобы минимизировать влияние различных естественных факторов образцы древесной зелени отбирали в декабре месяце с деревьев 50-60 летнего возраста. С целью исключения влияния техногенных факторов на ель европейскую отбор проб древесной зелени производили на территориях национальных парков [рис.1], Березенский биосферный заповедник (1), ГПУ НП «Браславские озера» Витебская область (2), ГПУ «Национальный парк «Нарочанский» Минской области (3), Ландшафтный заказник Налибокский (4), ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща» Гродненская область (5). Температурный режим зимой в местах отбора образцов отличался незначительно в пределах 2⁰С [2]. Предположительно, экологическая обстановка в данных регионах наиболее благоприятна для произрастания растений, а техногенная нагрузка минимальна.

Поскольку многие лесные массивы Республики Беларусь расположены на территориях с высоким уровнем загрязнений промышленными поллютантами, а также радиоактивными элементами, начальным этапом отбора проб являлась проверка однородности хвои путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов с помощью дозиметра РКСБ-104. Отобранные образцы считались однородными по содержанию в них гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений различались не более чем на 50% [4]. Так измеренные значения мощности дозы гамма излучения не превышали 0,10±0,05мкЗв/час (10 мкР/час), что является фоновым значением для Республики Беларусь.

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷. Содержание Cs¹³⁷ в образцах хвои ели контролировалось по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr⁹⁰ определяли на радиометре РУБ-91 [5]. Удельная активность радионуклидов Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷ составляла 15±0,5и 10±0,5Бк/кг соответственно.

Кроме того, во всех образцах хвои было определено содержание токсичных элементов Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cr методом атомно-абсорбционного анализа [6]. Минерализацию образцов хвои выполняли на приборе микроволновой подготовки МС-6 по методике, описанной в инструкции к прибору. Содержание S определяли методом нефелометрии по стандартной методике [7].

Отсутствие в данных регионах больших промышленных объектов привело к весьма низкому содержанию токсичных элементов в хвое. [см. таблица 1] Кроме представленных в таблице элементов, в хвое были обнаружены следовые количества Cr, и Cd. Содержание Cu, Co, Mn не превышает фоновых значений для аналогичных территорий. Полученные результаты по содержанию токсичных и радиоактивных элементов хорошо согласуются как с литературными данными, так и с полученными ранее результатами [8,9].

Влажность отобранной хвои определялась высушиванием, а также отгонкой воды с толуолом [10]. В среднем содержание влаги в древесной зелени не превышало $60 \pm 2\%$.

Эфирное масло выделяли из древесной зелени методом гидродистилляции, а выход определяли вольюметрически [11]. Содержание эфирного масла, при данной влажности, в древесной зелени елей различных образцов оказался достаточно стабильным, в пределах $0,2 \pm 0,1\%$ или $0,4 \pm 0,1\%$ на а.с.м. Выделенное еловое масло представляло собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом.

Таблица 2 – Состав эфирных масел хвои ели европейской, произрастающей в условиях национальных парков Беларуси

Компонент	Место отбора образцов					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Выход эфирного масла % на а.с.м.						
	0,2	0,2	0,2	0,19	0,21	$0,2 \pm 0,1$
$n(D)^{20}$						
	1,4854	1,4849	1,4850	1,4848	1,4852	$1,4851 \pm 0,0003$
плотность, г/см ³						
	0,8714	0,8722	0,8709	0,8698	0,8707	$0,8710 \pm 0,0012$
Содержание основных компонентов, %						
трициклен	1,5	1,5	1,6	1,4	0,9	$1,4 \pm 0,4$
α -пинен	8,5	9,1	7,9	8,7	8,1	$8,5 \pm 0,7$
камфен	15,6	16,0	14,8	15,9	16,1	$15,7 \pm 0,7$
сабинен	0,4	0,4	0,7	0,5	0,6	$0,5 \pm 0,2$
β -пинен	1,4	2,0	1,5	1,3	1,7	$1,6 \pm 0,4$
мирцен	4,7	4,7	3,4	4,8	4,0	$4,3 \pm 0,8$
Δ^3 -карен	0,4	0,4	0,2	0,4	0,6	$0,4 \pm 0,2$
α -терпинен	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	$0,3 \pm 0,1$
<i>p</i> -цимен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	$0,3 \pm 0,2$

лимонен	15,6	15,4	16,6	15,9	17,0	16,1±0,9
1,8-цинеол	9,6	8,6	10,5	9,2	8,8	9,3±1,0
γ-терпинен	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5±0,1
терпинолен	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,7±0,2
линалоол	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5±0,2
камфора	2,0	2,0	1,8	2,1	2,6	2,1±0,4
борнеол	3,9	2,9	4,6	3,5	3,4	3,7±0,9
терпинен-4-ол	0,8	0,8	0,9	0,9	1,2	0,9±0,2
α-терпинеол	2,5	2,2	2,9	2,4	2,7	2,5±0,4
борнилацетат	19,5	19,1	21,0	19,1	17,4	19,2±1,8
α-гумулен	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3±0,1
γ-мууролен	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2±0,1
γ-гумулен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2±0,1
α-селинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1±0,0
α-мууролен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2±0,0
γ-кадинен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2±0,0
δ-кадинен	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0±0,2
Всего	96,5	96,0	97,2	96,5	95,8	96,4±0,8

Традиционно, суммарными характеристиками эфирного масла являются плотность и показатель преломления $n(D)^{20}$. Как видно из таблицы 2, величина этих показателей практически не изменяется для различных образцов, что косвенным образом указывает на стабильность состава эфирного масла.

В настоящее время для контроля состава и качества эфирных масел преимущественно используются хроматографические методы. Однако, наряду с газо-жидкостной хроматографией для анализа терпеноидов хвойных пород в последнее время используют метод спектроскопии ЯМР [12].

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно, и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Образцы эфирного масла (0,1 мл) растворяли в 0,4 мл CDCl_3 .

Спектр ^{13}C ЯМР содержат большое количество линий, но они, как правило, проявляются индивидуально и приемлемы для анализа состава основных компонентов эфирных масел. Поскольку детальный анализ спектров ЯМР проводился ранее [12] в спектре были рассмотрены характеристические сигналы основных компонентов эфирного масла (δ, м. д.): борнилацетат – 172,0 и 80,5; камфен – 166,9 и 99,6; лимонен – 150,7 и 109,0; 1,8-цинеол – 74,3 и 70,5; α-пинен – 121,3, β-пинен – 106,7 и 152,7; борнеол – 77,9.

Хроматографический анализ выполняли 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 °С в течение 20 минут, затем программированный подъем температуры со скоростью 2 °С/мин до 150 °С с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250 °С. Идентификацию отдельных компонентов осуществляли с использованием эталонных

соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [13].

Совместный анализ спектров ЯМР и хроматограмм позволил идентифицировать и количественно измерить порядка 64 компонентов суммарное содержание которых составило 95,6–97,2 % от общего содержания компонентов [таблица 2]. Основными компонентами (содержание более 1%) являются трициклен, α -пинен, камфен, β -пинен, мирцен, лимонен, 1,8-цинеол, камфора, борнеол, α -терпинеол, борнилацетат, δ -кадинен. Качественный состав масла хорошо согласуется с данными ряда авторов [14,15]. Кроме представленных в таблице соединений были обнаружены следовые

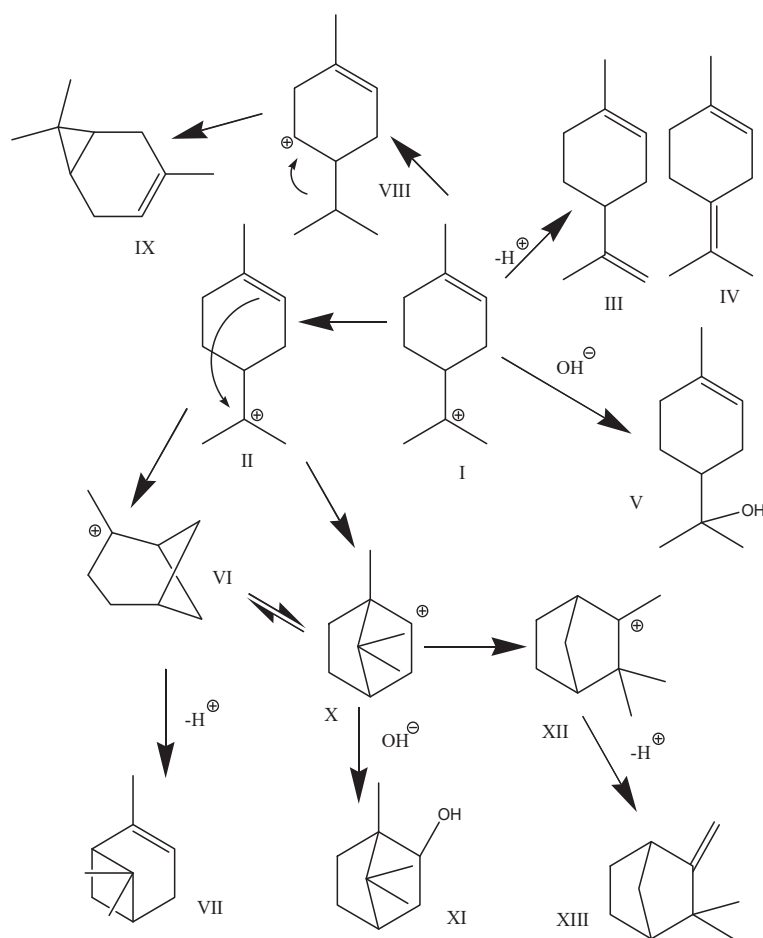


Рисунок 2. Схема биосинтеза основных монотерпеновых углеводородов эфирного масла ели европейской

количества цис-3-гексенол, сантен, α -туйен, α -фелландрен, цис-оцимен, транс-оцимен, α -фенхол, β -фенхол, терпинен-1-ол, цитронеллаль, изоборнеол, γ -терпинеол, вербенон, гераниол, линалилацетат α -терпенилацетат, лонгициклен, α -иланген, геранилацетат, β -лонгипинен, лонгифолен, β -кариофиллен, β -туйена, α -фенхена, Δ^2 -карена, 1,4-цинеола, вербенола, p -цимен-8-ола, метилтимола, цитраля, нерилацетата, изолонгифолена, β -элемена, цис- γ -элемена, γ -элемена, β -селинена, δ -селинена, β -бисаболена.

Как видно из таблицы 2, на основании результатов статистической обработки результатов количественный состав эфирного масла исследованных образцов изменяется незначительно и можно говорить о его стабильности в географическом и климатическом отношении на территории Республики Беларусь. Количественное содержание основных компонентов эфирного масла несколько отличается от приведенных в литературе, однако это лишнее указывает на сложный характер зависимости состава эфирного масла от многочисленных факторов.

При рассмотрении составов эфирных масел выделяют фракции моно-, сескви- и кислородпроизводных терпеновых углеводородов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями. Содержание фракций моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов в состав эфирного масла исследованных образцов изменяется незначительно. Основной фракцией является монотерпеновая фракция, на ее долю приходится 62,0–65,0%, наименьшее содержание сесквитерпеновой фракции (2,5–3,3%).

Исходя из качественного и количественного анализа компонентов эфирного масла ели, а также данных работы [16] общая схема биосинтеза основных терпенов ели может быть представлена следующим образом (рис. 2). Предшественником всех соединений является α -терпенил катион (I). Наиболее важными путями биосинтеза терпенов является образование α -пинена (VIII) через пинильный катион (VI) и камфена (XIII) через катион (I). Для ели европейской это скорее всего конкурирующее направление биосинтеза. Образование камфена через пинильный катион (VI) скорее всего маловероятно. Также α -терпенил катион активно участвует в образовании лимонена (III) и 1,8-цинеола как продукта окисления. Интересно отметить, что для елового масла практически не осуществляется биосинтез 3-карена (IX). Участие в биосинтезе α -терпенил катиона (I) также подтверждается образованием спиртов терпинеола (XII) и борнеола (XI).

Таблица 3 – Диаметр зон ингибирования роста тест-культур бактерий

Диаметр зоны ингибирования роста, мм (50% раствор эфирного масла в этаноле)						
Место отбора образцов древесной зелени	Тест-культуры бактерий					
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Clostridium</i> sp.	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
1	22	20	16	20	22	19
2	20	20	18	18	23	20
3	21	22	17	18	21	21
4	22	22	16	20	21	21

5	20	21	18	19	23	19
Среднее значение						
	21	21	17	19	22	20
Диаметр зоны ингибирования роста, мм (10% раствор эфирного масла в этаноле)						
1	18	15	12	16	17	15
2	16	15	14	14	18	16
3	17	17	13	14	16	17
4	18	17	12	16	16	17
5	16	16	14	15	18	15
Среднее значение						
	17	16	13	15	17	16

Антибактериальную активность эфирных масел определяли диффузионным методом (метод бумажных дисков). Принцип метода основан на диффузии антимикробных агентов в агар и определении диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий на агаризованной среде, формирующихся под действием диффундирующих в среде веществ, обладающих антимикробной активностью [17]. Определение антибактериальной активности эфирных масел проводили с использованием 6 санитарно-показательных микроорганизмов [таблица 3].

Таким образом детальный анализ содержания токсичных элементов и радиотоксичных элементов в хвое показал сходность почвенно-климатических и экологических условий произрастания елей в местах отбора образцов древесной зелени. Количественное содержание эфирного масла, интегральные показатели его качества, а также групповой и фракционный состав и антимикробные свойства эфирного масла елей позволяют утверждать что в одинаковых почвенно-климатических и экологических условиях состав и свойства эфирные масла изменяются незначительно и могут использоваться в качестве стабильного источника сырья для различных предприятий в том числе и для производства фармацевтической продукции.

Литература.

1. Красильникова Л. А., Авксентьева О. А., Жмурко В. В., Садовниченко Ю. А. Биохимия растений/ под ред. Л.А.Красильниковой. Ростов н/д : Феникс; Харьков : Торсинг, 2004. 224 с.
2. Сарнацкий, В.В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси / В.В. Сарнацкий. – Минск: Тэхналогія, 2009. – 334с.
3. A. Cristina Figueiredo, José G. Barroso, Luis G. Pedro, Johannes J. C. Scheffer Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils // Flavour Fragr. J. 2008; №23: P. 213–226.
4. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования: СТБ 1053-2015. Введ. 07.10.2015. Минск: Госстандарт, 2015. 8 с.

5. Лобач Д. И., Тимощенко А. И., Штомпель В. П. Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии. Минск: Гидрометеиздат, 1999. 79 с.
6. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. С. 3–251.
7. Ринькис Г. Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 196 с.
8. С. А. Ламоткин, Е. Д. Скаковский, Е. В. Гиль. Влияние радиоактивного загрязнения древесной зелени *Picea abies* L. Karst на характеристики эфирного масла // Труды БГТУ. Режим доступа: <https://>
9. Н.А. Мельник, А.Н. Кизеев. Радиоэкологические исследования хвойных пород деревьев // Вестник МГТУ, том 9, №3, 2006 г. стр.429-433
10. А. В. Оболенская [и др.]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы М.: Лесная промышленность, 1965. 411 с.
11. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М.: Агропромиздат, 1985. 255 с.
12. Е. Д. Скаковский [и др.] ЯМР анализ состава эфирных масел хвои ели обыкновенной в зависимости от атмосферного загрязнения районов г. Минска // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 121–128.
13. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE / M. Mardarowicz [et al.] // A journal of biosciences. 2004. P. 641–648.
14. Горностаева, Л.И. О монотерпенах эфирных масел хвойных пород Сибири / Л.И. Горностаева, С.М. Репях, Э.Д. Левин // Химия природных соединений – 1977. – № 6. – С. 784–786.
15. Степень, Р.А. Содержание и состав терпеновых компонентов эфирного масла отдельных частей сосны обыкновенной / Р.А. Степень, Л.С. Климова // Химия древесины – 1985. – № 4. – С. 101–106.
16. . Племенков, В. В. Химия изопреноидов. Биосинтез изопреноидов / В. В. Племенков // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 91–108.
17. Jirovetz L. Analysis of the essential oil volatiles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) from Bulgaria // Chem. Soc. 2000. № 15. P. 434–437.

УДК 615.322

**ЭФИРОМАСЛИЧНЫЕ РАСТЕНИЯ В ПРОФИЛАКТИКЕ И ЛЕЧЕНИИ
ВИРУСНЫХ ИНФЕКЦИЙ**

Лесиовская Елена Евгеньевна

Доктор мед. наук, профессор, ведущий научный сотрудник

ФГБУ «Научно-клинический центр токсикологии имени академика

*С.Н.Голикова Федерального медико-биологического агентства», председатель
секции фитотерапии Санкт-Петербургского общества терапевтов имени*

С.П.Боткина, Санкт-Петербург

E-mail: helenles@mail.ru

Сивак Константин Владимирович