

УДК 543.42:581.19:668.531:582.475.4

АНАЛИЗ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ХВОИ СОСЕН РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ

Ламоткин С.А., Шпак С.И., Скаковский Е.Д.,
Гайдукевич О.А., Котов А.А., Шешко А.П.

ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова, 13;
spektr@ifoch.bas-net.by

Эфирные масла специфичны для древесных растений, по их составу можно установить принадлежность растения к данному семейству, роду или даже виду [1]. Такая особенность представляет несомненный интерес с биогенетической и таксономической точек зрения, позволяя устанавливать механизмы биосинтеза компонентов древесины, классифицировать древесные породы и разрабатывать диагностические признаки для их определения. Особенный интерес проявляется к эфирным маслам хвойных пород со стороны парфюмерно-косметической промышленности и медицины.

Цель работы – изучить состав эфирных масел хвои, интродуцированной деревьями рода *Pinus*, произрастающими в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси (г. Минск).

Были проанализированы эфирные масла хвои следующих сортов: веймутова (1), веймутовахрумелийская (2), горная (3), желтая (4), жесткая (5), кедровая корейская (6), кедровая стланниковая (7), обыкновенная (8), румелийская (9), скрюченная (10). Образцы хвои отбирали в сентябре-октябре, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [2]. Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции, а количественный выход определяли волюметрически. Он составил 0.5 – 1.2 %. Анализ состава масел осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Цвет-800 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 70 м с жидкими фазами ПЭГ-2000 и SE-70. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [3].

Наряду с хроматографическим методом использовали метод спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР. Запись спектров проводилась на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой для ^1H – 500 МГц, ^{13}C – 125 МГц. Анализировались 10 % растворы в CDCl_3 . Химические сдвиги

в протонных спектрах определяли по сигналу хлороформа (CHCl_3 , $\delta=7.27$ м.д.), который присутствует в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений.

При записи спектров ^{13}C в качестве реферного также использовали сигнал растворителя ($\delta=77.7$ м.д.). Для количественного анализа спектры записывали с подавлением взаимодействия с протонами с использованием импульсных последовательностей, исключающих проявление эффекта Оверхаузера, и с задержками между импульсами $> 5T_1$, где T_1 – время спин-решеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации в растворы добавляли релаксант – трис.-ацетилацетонат хрома. Для идентификации были записаны спектры доступных соединений, присущих в эфирных маслах: борнилацетата, камфена, Δ^3 -карена, лимонена, мирцена, α -пинена, β -пинена, терпинолена, α -фелландрена и β -фелландрена [4].

На основании проведенного анализа в составе эфирных масел идентифицировано и количественно измерено содержание 30 компонентов. Из них 15 монотерпеноидов: камfen, Δ^3 -карен, лимонен, мирцен, α -пинен, β -пинен, сабинен, α -терпинен, γ -терпинен, терпинолен, трициклен, α -фелландрен, β -фелландрен, фенхен и р-цимол, 5 кислородсодержащих соединений: борнеол, борнилацетат, камфора, тепинен-4-ол и α -терpineол, 10 сексвитерпеноидов: β -бизаболен, α -гумулен, α -иланген, γ -кадинен, δ -кадинен, карифиллен, лонгифолен, α -муролен, γ -муролен и эвгенол.

В таблице приведен состав эфирных масел хвои различных видов сосен, определенный методами ГЖХ и ЯМР.

Необходимо отметить, что в условиях наших экспериментов времена удерживания лимонена и β -фелландрена совпали. Однако методом ЯМР мы смогли идентифицировать эти соединения.

Таблица. Состав эфирных масел хвои сосен различных видов

Соединение	# образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание, %									
Трициклен	0.8	0.9	–	0.3	0.2	0.4	1.2	0.8	0.6	1.5
α -Пинен	34.0	37.8	16.6	18.4	17.2	10.8	19.7	37.0	33.1	23.9
Камfen	6.1	11.6	6.0	3.5	0.5	5.2	7.7	2.3	8.3	8.2
Фенхен	–	–	0.1	–	0.1	–	–	0.1	–	0.1
Сабинен	0.2	–	0.6	0.1	0.1	0.3	1.0	0.5	0.2	0.5
β -Пинен	18.2	5.8	9.1	7.9	32.4	0.9	1.5	1.2	19.8	2.0

Таблица. Состав эфирных масел хвои сосен различных видов(продолжение)

Соединение	№ образца									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание, %									
Мирцен	4.0	0.9	6.0	3.8	20.2	1.9	2.8	2.0	3.6	4.8
α -Фелландрен	1.6	—	0.6	1.8	0.4	0.7	0.2	0.1	1.7	0.3
Δ^3 -Карен	3.8	0.3	5.5	0.1	0.1	12.9	14.1	14.0	0.1	10.4
α -Терпинен	0.1	—	0.2	0.4	0.1	—	14.7	0.1	0.1	1.0
p-Цимол	0.2	—	—	4.0	0.1	—	0.2	0.1	0.1	0.2
Лимонен	3.0	3.3	3.0	6.0	3.0	18.1	9.4	6.0	2.0	4.9
β -Фелландрен	3.0	2.0	3.0	4.0	10.0	1.7	1.7	1.0	2.0	0.7
γ -Терпинен	0.1	—	0.4	0.1	0.1	0.2	0.5	2.2	0.1	0.2
Терпинолен	0.8	0.7	2.8	0.9	0.4	17.6	5.9	1.8	1.1	5.7
Камфора	—	—	—	0.1	0.1	—	—	—	—	0.1
Борнеол	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Терпинен-4-ол	—	—	0.7	0.2	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2
α -Терpineол	—	0.2	0.4	0.7	0.8	0.2	—	—	0.4	0.1
Борнилацетат	0.3	11.0	12.7	0.2	0.1	3.7	1.9	1.4	1.6	6.5
Эвгенол	—	—	0.2	0.3	0.6	—	—	0.3	—	—
α -Иланген	—	—	—	—	—	0.1	—	1.6	—	0.1
Кариофиллен	—	3.4	6.7	3.8	1.5	6.3	3.3	4.7	6.7	7.1
Лонгифолен	0.1	0.1	2.5	—	0.4	—	—	0.1	—	—
α -Гумулен	1.7	0.6	1.0	0.6	0.2	1.1	1.1	0.6	1.1	0.1
γ -Муролен	—	—	0.2	—	0.1	—	—	0.8	—	—
α -Муролен	10.8	6.8	2.9	—	1.3	3.3	—	3.2	—	8.4
β -Бизаболен	0.2	—	0.3	—	—	7.6	5.1	1.1	7.9	0.1
γ -Кадинен	2.1	—	1.0	4.5	1.2	0.2	0.2	4.0	1.2	0.5
δ -Кадинен	0.6	—	1.5	1.9	0.2	2.0	2.2	1.0	0.3	0.1
Всего	91.7	85.5	84.1	63.7	91.6	95.5	94.8	88.2	92.3	87.8

Данные количественного состава эфирных масел показывают, что вклад монотерпеноидов, кислородсодержащих соединений и сексвитерпеновых компонентов в анализируемых эфирных маслах различается. Наибольшее количество в них монотерпеноидов: 1 – 75.9 %, 2 – 63.3 %, 3 – 53.9 %, 4 – 51.3 %, 5 – 84.9 %, 6 – 70.7 %, 7 – 80.6 %, 8 – 69.2 %, 9 – 72.8 % и 10 – 64.4 %. На долю сексвитерпеноидов приходится: 1 – 15.5 %, 2 – 10.9 %, 3 – 16.3 %, 4 – 11.1 %, 5 – 5.5 %, 6 – 20.6 %, 7 – 11.9 %, 8 – 17.4 %, 9 – 17.2 % и 10 – 16.4 %. Менее всего представлены кислородсодержащие соединения: 1 – 0.3 %, 2 – 11.3 %, 3 – 13.9 %, 4 – 1.3 %, 5 – 1.3 %, 6 – 4.2 %, 7 – 2.3 %, 8 – 1.6 %, 9 – 2.3 % и 10 – 7.0 %. Из всех монотерпеноидов содержание α -пинена наибольшее (10.8 – 37.8 %), β -пинена изменяется от 0.9 % до 32.4 %, Δ^3 -карена – от 0.1 % до 14.1 %. Среди сексвитерпеноидов наиболее представлены кариофиллен

(в 10 – 7.1 %) и α -муролен (в 1 – 10.8 %). В составе кислородсодержащих соединений преобладает борнилацетат, содержание которого достигает 12.7 % в образце 3.

Необходимо отметить, что фенхен, камфора и борнеол во всех образцах присутствовали только в следовых количествах. Компонентный состав фракции сесквитерпеноидов наиболее сложен для анализа из-за большого количества составляющих и трудности их идентификации методом ГЖХ. Именно в этой фракции наблюдаются существенные различия в составе, что требует дальнейших исследований с применением метода ЯМР, дающего более однозначные результаты.

Таким образом, состав эфирных масел хвои сосен, произрастающих на территории Центрального ботанического сада НАН Б, качественно подобен и отличается только количественным содержанием компонентов.

Литература

1. Чернодубов А.И., Колесникова Р.Д., Дерюжкин Р.И.// Лесной журнал. – 1976. – № 5. – с. 93 – 97.
2. Степень Р.А.// Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – с. 125 – 129.
3. Хефтман Э. Хроматография. М.: Мир, 1986. – с. 229 – 250.
4. Скаковский Е.Д., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ламоткин А.И.// Ж. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73. – № 2. – с. 246 – 249.