

УДК 582.477:547.913

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ХВОИ И ШИШЕК РАЗЛИЧНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА КИПАРИСОВЫХ

Н.Ю. МАРЧУК, А.Е. ПАЛИЙ, В.Н. ЕЖОВ, Б.А. ВИНОГРАДОВ

*Никитский ботанический сад — Национальный научный центр Национальной академии аграрных наук Украины
98648 Ялта, пгт Никита, Автономная Республика Крым
e-mail: marchuk_n@i.ua*

Приведена сравнительная характеристика состава эфирных масел двух видов можжевельника и четырех видов кипариса. На основании данных о количественном выходе и составе эфирного масла в хвое и шишках установлено, что наиболее перспективными для дальнейшего изучения являются шишки кипарисов аризонского и Макнаба, так как в них содержится минимальное количество сесквитерпеноидов и отсутствует Δ^3 -карен.

Ключевые слова: *Cupressus L., Juniperus L., эфирное масло, терпеноиды.*

Терпеноиды играют большую роль в жизни растений, участвуют в синтезе хлорофилла, каротиноидов и других жизненно важных соединений [6]. С летучими терпеноидами (основными компонентами эфирных масел) связан широкий спектр физиологического влияния на организм человека. Они обладают стимулирующим, транквилизирующим, седативным действием на нервную систему, нормализуют артериальное давление, стабилизируют коронарное и церебральное кровообращение [7].

Семейство кипарисовых (Cupressaceae Bartleg) — одно из самых больших семейств голосеменных растений. Его представители — роды кипарис (*Cupressus L.*) и можжевельник (*Juniperus L.*) характеризуются довольно высоким содержанием эфирных масел (ЭМ). Ранее сотрудники НБС — ННЦ НААН Украины изучали содержание и состав летучих терпеноидов ряда хвойных растений, в том числе кипарисов и можжевельников. Установлено, что у всех видов сильно выражена индивидуальная изменчивость содержания ЭМ, их максимальное накопление наблюдалось в зимне-весенний период [2].

Летучие вещества и пары ЭМ кипарисов в концентрациях, характерных для их насаждений, положительно влияют на людей, больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких [4]. ЭМ можжевельника обладают антимикробной активностью в отношении грамположительной, грамотрицательной, грибковой и дрожжевой микрофлоры, поэтому их успешно применяют в насаждениях для общего оздоровления человека [1].

Данные о составе ЭМ можжевельников и кипарисов, произрастающих в условиях Южного берега Крыма, получены в основном в 1980-е годы и носят фрагментарный характер. В связи с усовершенствованием методик и возросшей потребностью населения в природных лечебных

вещества актуальными стали более глубокие исследования летучих терпеноидов кипариса и можжевельника. Приняв во внимание аллергическое действие Δ^3 -карена, сесквитерпеноидов на организм человека [3, 9, 10] и бактерицидное — α - и β -пиненов [11], интересно сравнить составы ЭМ некоторых представителей семейства кипарисовых.

Цель настоящей работы — исследование состава ЭМ представителей рода *Cupressus* L. и рода *Juniperus* L., произрастающих на Южном берегу Крыма, для оценки их возможного влияния на организм человека.

Методика

Объектами исследований были виды: можжевельник высокий (*J. excelsa* Vieb.), можжевельник колючий (*J. oxycedrus* L.), кипарис вечнозеленый (*C. sempervirens* L.), кипарис аризонский (*C. arizonica* Green), кипарис лузитанский (*C. lusitanica* Mill.), кипарис Макнаба (*C. macnabiana* A. Murr). Образцы отбирали на территории НБС—ННЦ НААН Украины в декабре 2009 — январе 2010 гг. Эфирное масло выделяли из веток, шишек и шишкочкогод перегонкой с водяным паром. После окончания процесса и охлаждения смеси объемно-массовую долю отстоявшегося слоя эфирного масла выражали в процентах по отношению к воздушно-сырому сырому [8].

Состав эфирных масел определяли на хроматографе Agilent Technology 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973. Колонка НР-1 имела длину 30 м и внутренний диаметр — 0,25 мм. Температура термостата программировалась от 50 до 250 °С со скоростью 4 град/мин, температура инжектора — 250 °С. Газ-носитель — гелий, скорость потока — 1 см³/мин. Переход от газового хроматографа к масс-спектрометрическому детектору прогревался до 230 °С. Температура источника поддерживалась на уровне 200 °С. Электронная ионизация проводилась при 70 эВ в ранжировке масс m/z от 29 до 450. Идентификация выполнялась сравнением полученных масс-спектров с данными библиотеки NIST05-WILEY (около 500 000 масс-спектров).

Результаты и обсуждение

Нами установлено, что хвоя и шишки изученных видов содержат ЭМ в различных концентрациях (табл. 1). Высоким содержанием ЭМ отличались шишки кипарисов Макнаба (0,73 %) и аризонского (0,75 %), а также хвоя можжевельника высокого (1,31 %). В шишкочкогодах можжевельника колючего и хвое кипариса лузитанского количество ЭМ было минимальным.

ТАБЛИЦА 1. Выход эфирного масла из хвои и шишек можжевельника и кипариса

Вид	Содержание ЭМ, %	
	в хвое	в шишках
Можжевельник высокий	1,31	0,58
Можжевельник колючий	0,19	0,028
Кипарис вечнозеленый	0,12	0,08
Кипарис аризонский	0,28	0,75
Кипарис лузитанский	0,09	0,14
Кипарис Макнаба	0,14	0,73

ТАБЛИЦА 2. Основные компоненты эфирных масел из хвои можжевельника и кипариса

Компонент	Время удерживания, мин	Содержание компонента, см ³ /100 см ³ ЭМ							
		Можжевельник высокий	Можжевельник колючий	Кипарис вечнозеленый	Кипарис аризонский	Кипарис луситанский	Кипарис Макнаба		
α -Пинен	6,33	47,5	7,71	47,08	6,83	1,79	0,88		
Сабленен	7,33	—	—	1,01	3,08	2,71	8,4		
β -Пинен	7,42	0,88	0,47	1,95	0,21	—	0,17		
Мирцен	7,83	1,78	0,96	3,01	1,28	0,93	3,81		
Δ^3 -Карен	8,44	0,81	—	12,72	—	1,69	—		
Лимонен	8,99	2,24	28,04	3,96	—	3,18	7,41		
γ -Терпинен	9,94	0,78	—	0,35	1,27	1,68	3,71		
Терпинолен	10,92	0,95	0,3	3,3	0,94	0,95	1,61		
2,6,6-Триметилциклогепт-3-ен-1-он	13,26	—	—	—	—	—	13,89		
Умбеллулон	13,88	—	—	—	13,53	5,5	0,42		
Терпинен-4-ол	13,92	—	0,58	1,16	4,54	7,83	12,42		
2,4-Декадиен-1-ол	18,50	5,89	—	0,19	—	—	—		
α -Терпинилацетат	19,67	—	0,27	4,87	2,13	—	26,98		
δ -Кадинен	22,76	0,72	3,41	—	—	—	—		
Элибипилосексифеландрен	23,24	0,48	—	0,36	10,37	11,94	—		
Гермакрен D	23,80	1,71	0,69	2,1	—	—	—		
Элизонарен	24,32	—	—	0,25	2,51	4,64	—		
Диас-каламенен	25,06	—	—	0,46	1,96	3,92	—		
Кариофилленоксид	26,58	—	4,65	0,25	—	—	—		
α -Келдрол	27,04	23,36	2,02	6,70	2,33	4,01	0,55		

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

α-Кадинол	—	—	0,96	0,89	3,47	—
14-Норкадин-5-ен-4-он	—	—	—	2,49	3,01	—
Элиmanoлoксид	0,15	4,45	1,2	0,24	1,03	0,26
Общая сумма	—	—	—	—	—	—
монотерпенов	56,04	38,76	75,07	15,99	14,58	29,41
сесквитерпенов	32,4	23,28	13,33	18,48	30,19	0,55
дитерпенов	0,23	7,47	2,55	2,88	5,93	2,39
производных терпенов	1,06	7,33	7,15	23,97	16,67	45,79
нетерпеновых соединений	6,08	0,59	0,32	1,61	3,25	15,21
Содержание идентифицированных компонентов	95,81	77,43	98,42	62,93	70,62	93,35

Методом ГЖХ в ЭМ хвои можжевельников определено 36 компонентов терпеновой природы и 2 — нетерпеновой, в ЭМ хвои кипарисов — соответственно 39 и 5 компонентов (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, содержание монотерпенов максимальное у ЭМ кипариса вечнозеленого (75,0 %), у ЭМ кипариса лузитанского этот показатель составлял лишь 14,6 %. Среди бициклических монотерпенов во всех образцах преобладал α-пинен. В можжевельнике высоком и кипарисе вечнозеленом его концентрация превышала 47 %. Установлено высокое содержание в ЭМ хвои кипариса вечнозеленого Δ³-карена (12,72 %), в остальных образцах он либо не обнаружен, либо его концентрация составляла около 1 %.

Большим разнообразием отличался состав сесквитерпенов: выявлено 24 соединения этой группы, однако в ЭМ хвои кипариса Макнаба их было меньше 1 %. Максимальная концентрация сесквитерпенов в можжевельнике высоком (32,4 %) и кипарисе лузитанском (30,2 %).

Массовая доля дитерпенов не превышала 6 % (кипарис лузитанский).

В ЭМ хвои широко представлены производные терпенов, причем общее содержание терпеноидов в хвое кипариса Макнаба оказалось вдвое выше, чем у остальных исследованных можжевельников и кипарисов.

Компонентный состав ЭМ шишек менее разнообразный. По данным ГЖХ, в ЭМ шишкоягод можжевельника высокого содержится 25 компонентов, в ЭМ шишек кипарисов вечнозеленого — 26, аризонского — 29 компонентов терпеновой природы и 3 — нетерпеновой, кипарисов лузитанского и Макнаба — соответственно 30, 23 и по 1 (табл. 3).

Основным компонентом ЭМ всех видов является α-пинен. В

ТАБЛИЦА 3. Основные компоненты эфирных масел из шишкоягод можжевельника и шишек кипариса

Компонент	Время удерживания, мин	Содержание компонента, см ³ /100 см ³ ЭМ				
		Можжевельник высокий	Кипарис вечнозеленый	Кипарис аризонский	Кипарис лузитанский	Кипарис Макнаба
α -Пинен	6,33	71,87	61,31	57,38	58,68	62,73
β -Пинен	7,42	2,97	1,96	4,27	5,17	3,31
Мирицен	7,83	4,55	2,98	10,08	10,52	4,59
Δ^3 -Карен	8,43	0,23	11,12	—	—	—
Лимонен	8,98	5,26	1,91	4,17	5,29	3,21
Терпинолен	10,92	1,59	2,63	1,65	1,13	2,01
α -Терпинеол	14,37	0,31	0,43	1,60	1,50	3,77
Цитронеллол	15,06	—	—	1,64	2,22	3,52
Кариофиллен	21,89	—	1,18	—	1,44	1,38
Гумулен	22,94	—	0,92	—	0,53	2,78
Гермакрен D	23,81	0,94	3,99	—	—	—
α -Кедрол	27,01	5,51	2,24	—	0,37	—
Общая сумма						
монотерпенов	—	89	84,7	79,67	83,99	79,01
сесквитерпенов	—	7,7	8,84	1,37	2,73	4,16
дитерпенов	—	1,3	0,48	3,27	1,81	0,53
производных терпенов	—	1,4	2,28	4,84	7,16	12,98
нетерпеновых соединений	—	0	0	0,48	0,41	0,14
Содержание идентифицированных компонентов	—	99,4	96,3	89,63	96,1	96,82

шишкоягодах можжевельника высокого его массовая доля превышает 71 %. Из бициклических монотерпенов выявлены β -пинен, содержание которого колебалось от 2 (кипарис вечнозеленый) до 5 % (кипарис лузитанский), а также Δ^3 -карен, однако его концентрация высокая только в шишках кипариса вечнозеленого (11 %).

Сесквитерпены, дитерпены и терпеноиды содержатся в ЭМ шишек в малых количествах, за исключением гермакрена D (4 % в шишках кипариса вечнозеленого), а также α -терпинеола (3,8 %) и цитронеллола (3,5 % в шишках кипариса Макнаба).

Компонентные составы ЭМ хвои и шишек кипариса вечнозеленого и можжевельника высокого сходны. По составу летучих терпеноидов наиболее близки между собой кипарисы аризонский и лузитанский, что может служить подтверждением гипотезы Захаренко [5] о происхождении последнего от кипариса аризонского.

Таким образом, наиболее перспективными для дальнейшего изучения являются шишки кипарисов аризонского и Макнаба, так как содержат минимальное количество сесквитерпеноидов и не содержат Δ^3 -карен.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

1. Акимов Ю.А., Нилов Г.И., Литвиненко Р.М. и др. Эфирные масла можжевельников древнего Средиземноморья. Состав, свойства и перспективы использования // Сб. трудов Никит. бот. сада. — 1976. — 69. — С. 79—93.
2. Акимов Ю.Л., Фадеев Ю.М., Захаренко Г.С. Особенности состава экстрактивных веществ представителей семейства Кипарисовые в связи с их филогенией // Бюл. Главн. бот. сада АН РАН. — М.: Наука, 1996. — Вып. 173. — С. 119—122.
3. Артюховский А.К. Санитарно-гигиенические и лечебные свойства леса. — Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1985. — 104 с.
4. Захаренко Г.С., Акимов Ю.А., Фадеев Ю.М. и др. Перспективы получения биологически активных веществ из видов *Cupressus* // Проблемы лікарського рослинництва: Тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф. з нагоди 80-річчя Інституту лікарських рослин УААН (3—5 липня 1996, м. Лубни). — Полтава, 1996. — С. 213—214.
5. Захаренко Г.С. Биологические основы интродукции и культуры видов рода кипарис (*Cupressus* L.). — Киев: Аграрна наука, 2006. — 256 с.
6. Кинтя П.К., Фадеев Ю.М., Акимов Ю.А. Терпеноиды растений. — Кишинев: Штиинца, 1990. — 151 с.
7. Либусь О.К., Работягов В.Д., Кутько С.П., Хлыпенко Л.А. Эфиромасличные и пряно-ароматические растения. — Херсон: Айлант, 2004. — 272 с.
8. Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье // Гос. фармакопея СССР. — М.: Медицина, 1987. — Вып. 1. — С. 290—295.
9. Палтавченко Ю.А. Эфирные масла хвойных деревьев Прибайкалья и генезис монотерпенов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Иркутск, 1974. — 24 с.
10. Рогов В.А. Использование летучих терпеноидов сосновых лесов в оздоровлении воздушной среды замкнутых объемов помещений // Химия растительного сырья. — 2000. — № 2. — С. 67—72.
11. Эпштейн М.М. Влияние терпенов на биохимические процессы в живом организме // Синтез продуктов из канифоли и скипидара: Тр. Всесоюз. науч.-техн. совещания по вопросу синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. — Минск: Наука и техника, 1964. — С. 257—266.

Получено 23.06.2010

ХАРАКТЕРИСТИКА ЕФІРНИХ ОЛІЙ, ВИДЛЕНИХ ІЗ ХВОЇ ТА ШИШОК РІЗНИХ ПРЕДСТАВНИКІВ РОДИНИ КИПАРИСОВИХ

Н.Ю. Марчук, А.Е. Палій, В.М. Єжов, Б.О. Виноградов

Нікітський ботанічний сад — Національний науковий центр Національної академії аграрних наук України, Ялта

Наведено порівняльну характеристику складу ефірних олій двох видів ялівцю і чотирьох видів кипарису. За даними щодо кількісного виходу і складу ефірної олії у хвої та шишках встановлено, що найперспективнішими для подальшого вивчення є шишки кипарисів аризонського і Макнаба, оскільки в них міститься мінімальна кількість сесквітерпеноїдів і відсутній Δ^3 -карен.

DESCRIPTION OF ESSENTIAL OILS, EXTRACTED FROM NEEDLE AND CONES OF DIFFERENT REPRESENTATIVES OF CUPRESSACEAE

N.Yu. Marchuk, A.E. Paliy, V.N. Ezhov, B.A. Vinogradov

Nikita Botanical Gardens — National Scientific Centre of the National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine
Yalta, Crimea, 98648, Ukraine

The comparative characteristic of essential oil composition of two juniper varieties and four cupress varieties has been given. On the basis of the data about quantitative exit and essential oil composition in needles and cones of the studied varieties it was revealed that the most perspective one for the further studying are cones of cypresses arizonian and Maknaba as there are the minimum quantity of sesquiterpenoids and no Δ^3 -karen.

Key words: *Cupressus* L., *Juniperus* L., essential oil, terpenoids.