

СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *ABIES* HILL., ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ В ЦЕНТРАЛЬНОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ НАН БЕЛАРУСИ

А.Г. Шутова¹, Е.В. Спиридович¹, И.М. Гаранович¹, Г.Г. Сенькевич², В.П. Курченко²

¹Центральный ботанический сад НАН Беларуси, ²Белорусский государственный
университет,
Минск, Республика Беларусь

Систематика рода *Abies* Hill. Род пихта (*Abies* Hill.) относится к семейству Сосновые (*Pinaceae*) и подразделяется на подрод псевдоторрея, (*Pseudotsuga*) с одним видом и подрод пихта (*Abies*), состоящий из 14 секций (около 40 видов). К этому семейству принадлежат главнейшие хвойные породы северного полушария, которые являются основными лесообразователями и преобладают в составе древесной растительности зоны умеренного и холодного климата [1].

Из средиземноморских пихт, которые тесно связаны с античной историей, можно указать на пихты киликийскую (*A. cilicica*), нумидийскую (*A. numidica*), испанскую (*A. pinsapo*), кефалинийскую (*A. cephalinica*). Произрастающие на Дальнем Востоке пихты относятся к другим систематическим группам (к трем разным секциям). Наибольший ареал у пихты белокорой, или почкочешуйной (*A. nephrolepis* (Trautv.) Maxim.), из секции *Elate*: Камчатка, Хабаровский и Приморский края, восток Китая и полуостров Корея. В этом районе распространены и остальные виды той же секции: на полуострове Корея — пихта корейская (*A. koreana*); на Курильских островах, Сахалине и Хоккайдо — пихта сахалинская (*A. sachalinensis*); в Японии (Хонсю и Сикоку) — пихта Вича (*A. veitchii*). В Японии распространена и пихта твердая (*A. firma*) — единственный представитель секции *Momi*. Пихта цельнолистная (*A. holophylla*) обитает на юге Приморского края, на востоке Китая, полуострове Корея и острове Чечжудо. К этой секции относится и эндемик острова Тайвань пихта Каваками (*A. kawakamii*). В Западной Европе основным видом пихты является пихта белая (*A. alba*), названная так из-за беловатой нижней поверхности листьев. Западная часть ее ареала доходит до франко-испанской границы, южная достигает юга Италии, а восточная — западной Украины.

В Беларуси произрастает один вид пихты – пихта белая (в Беловежской пуще), около 13 видов культивируются [1]. Пихта сибирская (*Abies sibirica* Ledeb.) естественно произрастающая на северо-востоке европейской части России и по всей Сибири, в Беларуси интродуцирована в конце 19 века и получила значительное распространение в садово-парковой культуре, а также вводилась в лесные посадки [1]. В ЦБС НАН Беларуси успешно интродуцирован ряд видов пихт, среди которых пихта белая (*Abies alba* Mill.), пихта сибирская (*Abies sibirica* Ldb.), пихта почкочешуйная (*Abies nephrolepis* Maxim.), пихта корейская (*Abies koreana* Wils.). Однако содержание и состав эфирных масел этих видов при интродукции в условиях центральной агроклиматической зоны Беларуси до настоящего времени не изучены.

Биологическая активность эфирных масел пихты. Эфирные масла пихт обладают низкой токсичностью, что позволяет использовать их в медицинской практике. Эфирное масло пихты сибирской входит в состав капель «Дента». Пихтовые масла применяют также при зубной боли, вводят в масляные растворы для инъекций, мази для растираний. Ванны с добавлением эфирных масел пихт оказывают тонизирующее действие и повышают работоспособность [2]. Кроме того, они проявляют иммуностимулирующую и антибактериальную активность [3], пригодны в дозах, близких к естественному содержанию

в пихтовом лесу, для лечения и профилактики многих воспалительных инфекций. Эфирное масло пихт рекомендовано для санации воздуха закрытых помещений. Эфирное масло пихты сибирской используется, кроме вышеперечисленных сфер, в парфюмерном, мыловаренном, ликероводочном производствах, для получения (-)-камфоры [2]. Эфирное масло пихты белой в Европе очень ценится, поскольку из всех сосен, елей и пихт масло из этого вида пихты обладает наиболее приятным запахом. Его применяют при ингаляциях и для мазей при ревматизме. Используют в дезодорантах для нейтрализации неприятных запахов и в качестве добавок для ванн [4]. Эфирные масла пихт, интродуцированных в ЦБС НАН Беларуси, до настоящего времени не изучены с точки зрения их биологической активности.

Степень изученности состава эфирных масел растений рода *Abies*. К настоящему времени наиболее изученным является эфирное масло пихты сибирской, оно широко применяется в различных отраслях согласно действующему ТНПА. В работе [5] в составе эфирного масла пихты сибирской показано присутствие больших количеств борнилацетата (49,8%), α -пинена (6,8%), камфена (18,8%), борнеола (4,8%).

Как установлено авторами [6], значительное влияние на выход и состав пихтового масла оказывает время заготовки растительного сырья. Наиболее богаты монотерпеновыми углеводородами летние образцы, кислородсодержащими и сесквитерпеноидными соединениями – зимние, что находится в соответствии с интенсивностью солнечной радиации и компартментацией. Этим же объясняется изменение содержания и состава терпеноидов в течение суток, хотя пределы варьирования здесь значительно уже. На состав и выход эфирного масла также влияет стадия онтогенетического развития [7]. Выход масла с 2,11 % в древесной зелени подроста и 3,62 % у 15-20-летних молодняков снижается у 160-170-летних деревьев до 1,63 % [7]. Со старением в масле существенно уменьшается и вклад борнилацетата: у молодняков – 30,4 %, у средневозрастных – 27,2 % и перестойных – 17,4 %. [8]. В эфирном масле побегов верхней части кроны содержание борнилацетата на 22 % больше, чем в средней [7].

69 соединений идентифицировано в эфирном масле пихты корейской [9]. Выход эфирного масла составил 0,9%. В качестве основных компонентов эфирного масла идентифицированы борнилацетат (27,9%), α -пинен (23,2%), β -пинен (5,8%), терпинен-4-ол (3,8%), борнеол (3,4%) и α -терпинеол (3,1%).

Эфирное масло из живицы пихты почкочешуйной содержит 16,6% борнилацетата [10]. Выход масла из хвои 2,0—2,17%.

Количество монотерпенов в эфирном масле *A. balsamea* достигает 96%. Преобладающими соединениями являются β -пинен (29,9%), Δ -3-карен (19,6%), α -пинен (14,6%) [3].

В литературе отсутствуют сведения об особенностях состава эфирных масел пихт при их культивировании на территории Беларуси, в том числе не изучен выход и состав эфирных масел пихт, интродуцированных в ЦБС НАН Беларуси. Поэтому целью нашей работы являлось выделение эфирных масел и изучение их состава у четырех видов пихт (пихты белой (*Abies alba* Mill.), пихты корейской (*Abies koreana* Wils.), пихты почкочешуйной (белокорой) (*Abies nephrolepis* Maxim.), пихты сибирской (*Abies sibirica* Ldb.), интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись эфирные масла, выделенные из лапок (охвоенных концов ветвей длиной 30-40 см) пихты белой (*Abies alba* Mill.), пихты корейской (*Abies koreana* Wils.), пихты почкочешуйной (белокорой) (*Abies nephrolepis* Maxim.), пихты сибирской (*Abies sibirica* Ldb.). Эфирные масла получали методом перегонки с водяным паром [11, С. 234]. Исследования проводились на газовом хроматографе Agilent 6850,

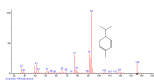
оснащенном масс-детектором Agilent 5975В. Использовалась капиллярная колонка DB-5MS (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) длиной 60 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Применялось программирование температуры термостата: начальная температура - 350С; скорость подъема 50С/мин до 1800С; скорость подъема 200/мин до 2800С; 2800С в течение 10 мин. Пробоподготовка – приготовление 1%-ого раствора эфирного масла в гексане. Объем пробы – 1 мкл. Процентный состав эфирных масел вычислялся по площадям пиков без использования поправочных коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении масс-спектров компонентов эфирного масла с соответствующими данными библиотеки масс-спектров NIST0.5a.

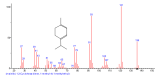
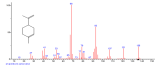
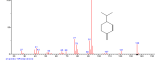
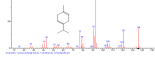
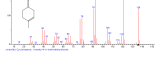
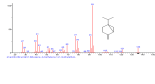
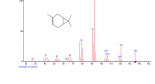
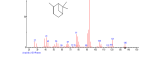
Результаты и обсуждение

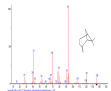
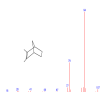
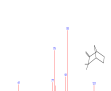
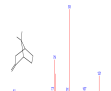
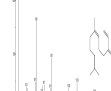
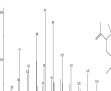
Эфирное масло, полученное из сырья 4 –х изученных видов пихт было практически бесцветным, с характерным бальзамическим запахом хвои. При этом эфирное масло пихты белой имело наиболее приятный, смолисто-хвойный, терпкий, насыщенный, сладко-бальзамовый аромат. Выход эфирного масла из пихты сибирской составлял 1,75-1,8мл/ 100 г сырья, из пихты белой – 0,23 мл/ 100 г сырья.

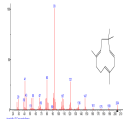
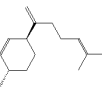
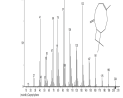
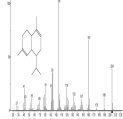
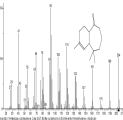
Сравнительный анализ и особенности состава эфирных масел пихт. Как установлено в результате газохроматографического анализа, всем изученным представителям рода *Abies* присущ ограниченный спектр структурных типов соединений терпеновой природы (таблица).

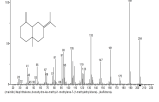
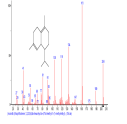
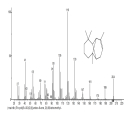
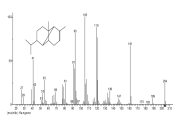
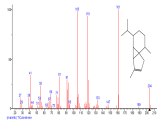
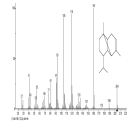
Таблица – Состав эфирных масел четырех видов пихт, интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси

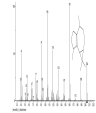
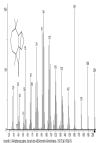
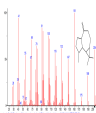
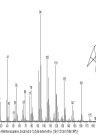
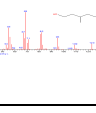
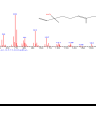
№	Наименование компонента	Структурная формула	Количественное содержание (% отн.) идентифицированных компонентов эфирного масла			
			пихт ы бело й	пихт ы коре йско й	пихт ы почк о-че шуйн ой	пихт ы сиби рско й
1	2	3	4	5	6	7
<u>ТЕРПЕНЫ</u>						
МОНОТЕРПЕНЫ						
Ациклические монотерпены						
1	β-Мирцен 7-Methyl-3-methylene-1,6-octadiene C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,71	0,97	0,52	1,10
Карбоциклические монотерпены						
Моноциклические монотерпены						
2	α-Фелландрен 1,3-Cyclohexadiene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,11	0,05	0,06	0,05

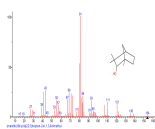
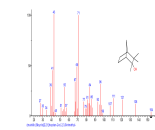
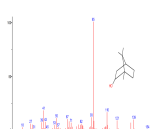
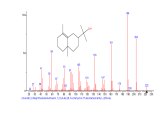
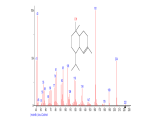
3	α-Терпинен 1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,04	0,03	0,08	0,04
4	<i>n</i>-Цимен Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₄ Молекулярный вес: 134		0,06	0,04	0,06	0,08
1	2	3	4	5	6	7
5	Лимонен Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		8,42	8,38	5,19	5,45
6	β-Фелландрен Cyclohexene, 3-methylene-6-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		3,66	1,86	4,52	1,76
7	γ-Терпинен 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,08	0,08	0,19	0,09
8	α-Терпинолен Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,68	0,53	0,78	0,89
9	Дегидро-<i>n</i>-цимен (<i>n</i>-Цименил) Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- C ₁₀ H ₁₂ Молекулярный вес: 132		0,01	0,01	0,02	0,02
<i>Всего моноциклических монотерпенов, % отн.</i>			13,06	10,98	10,90	8,38
<i>Бициклические монотерпены</i>						
10	Сабинен Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,03	0,04	0,09	0,05
11	δ-3-Карен Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-trimethyl- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,15	0,12	0,16	6,77
12	α-Пинен Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		14,96	10,14	11,72	18,16

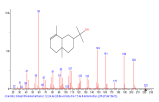
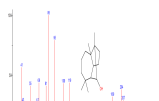
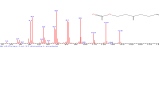
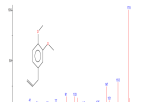
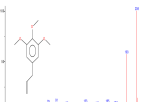
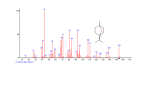
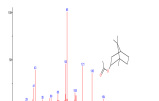
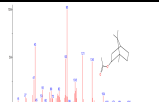
13	β-Пинен Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		17,19	8,42	25,37	3,69
14	Сантен Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 2,3-dimethyl- C ₉ H ₁₄ Молекулярный вес: 122		1,84	2,33	5,56	5,70
15	Камфен Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1R)- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		16,48	13,69	16,74	30,59
1	2	3	4	5	6	7
16	α-Фенхен Bicyclo[2.2.1]heptane, 7,7-dimethyl-2-methylene- C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		0,02	0,01	0,02	0,02
<i>Всего бициклических монотерпенов, % отн.</i>			50,67	34,75	59,66	64,98
<i>Трициклические монотерпены</i>						
17	Трициклен Tricyclo[2.2.1.0.(2,6)]heptane, 1,7,7-trimethyl C ₁₀ H ₁₆ Молекулярный вес: 136		1,94	1,28	2,22	3,36
<i>Всего трициклических монотерпенов, % отн.</i>			1,94	1,28	2,22	3,36
<i>Всего карбоциклических монотерпенов, % отн.</i>			65,67	47,01	72,78	76,73
Всего монотерпенов, % отн.			66,38	47,98	73,30	77,82
СЕСКВИТЕРПЕНЫ						
Ациклические сесквитерпены						
18	(Z)-β-Фарнезен 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,10	0,05	0,01	-
Карбоциклические сесквитерпены						
<i>Моноциклические сесквитерпены</i>						
19	β-Элемен Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl) -, [1S-(1.alpha., 2.beta., 4.beta.)]- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,07	0,10	-	0,05

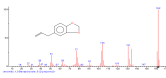
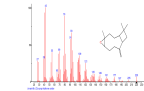
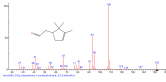
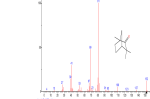
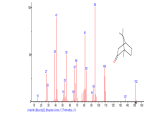
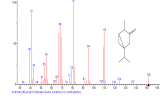
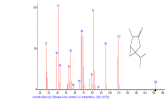
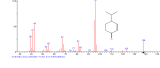
20	α-Кариофиллен (α-Гумулен) 1,4,8-Cycloundecatriene, 2,6,6,9-tetramethyl-, (E,E,E)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,62	0,39	0,11	0,15
21	Гермакрен-D 1,6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,29	0,10	-	0,18
22	β-Бисаболен Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexeny l)-, (S)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,44	0,40	0,34	-
23	цис-γ-Бисаболен C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,05	-	0,05	-
1	2	3	4	5	6	7
24	транс-γ-Бисаболен C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,04	-	0,07	-
Всего моноциклических сесквитерпенов, % отн.			1,51	0,99	0,57	0,38
Бициклические сесквитерпены						
25	β-Карифиллен Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-, [1R-(1R*,4E,9S*)]- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		2,06	1,01	0,31	0,52
26	α-Муролен Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1- methylethyl)-, (1.alpha., 4a.alpha., 8a.alpha.)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,14	0,13	0,05	0,03
27	α-Гимахален 1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9- -methylene-, (4aS-cis)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,29	0,09	-	0,02

28	β-Гимахален 1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-, (R)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,62	1,36	-	-
29	γ-Селинен Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,48	0,56	-	0,09
30	α-Селинен Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2a, 4a.alpha., 8a.beta.)]- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,18	0,13	-	-
31	δ-Кадинен Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,65	0,44	0,09	0,21
<i>Всего бициклических сесквитерпенов, % отн.</i>			4,42	3,72	0,45	0,87
<i>Трициклические сесквитерпены</i>						
32	α-Лонгипинен Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2,6,6,9-tetramethyl- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,92	0,22	0,02	0,03
1	2	3	4	5	6	7
33	α-Иланген Tricyclo[4.4.0.0(2,7)]dec-3-ene, 1,3-dimethyl-8-(1-methylethyl)-, stereoisomer C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,15	0,05	0,02	0,01
34	α-Кубебен 1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene, 3a,3b,4,5,6,7-hexahydro-3,7-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, [3aS-(3a.alpha.,3b.beta.,4.beta.,7.alpha.,7aS*)-]- C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,07	0,07	0,02	0,02
35	α-Копаен Tricyclo[4.4.0.0(2,7)]dec-3-ene, 1,3-dimethyl-8-(1-methylethyl)-, stereoisomer C ₁₅ H ₂₄ Молекулярный вес: 204		0,06	0,05	0,01	0,02

36	Изоледен <chem>C15H24</chem> Молекулярный вес: 204		0,17	0,60	0,35	0,05
37	Юнипен (Лонгифолен) 1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-, [1S-(1.alpha., 3a.beta., 4.alpha., 8a.beta.)]- <chem>C15H24</chem> Молекулярный вес: 204		0,62	0,16	0,04	0,05
38	Аромадендрен 1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha., 4a.alpha., 7.alpha., 7a.beta., 7b.alpha.)]- <chem>C15H24</chem> Молекулярный вес: 204		-	-	-	0,14
<i>Всего трициклических сесквитерпенов, % отн.</i>			1,99	1,15	0,46	0,32
<i>Тетрациклические сесквитерпены</i>						
39	Лонгициклен 1,2,4-Methenoazulene, decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-, [1S-(1.alpha., 2.alpha., 3a.beta., 4.alpha., 8a.beta., 9R*)]- <chem>C15H24</chem> Молекулярный вес: 204		0,18	0,05	-	-
<i>Всего тетрациклических сесквитерпенов, % отн.</i>			0,18	0,05	-	-
Всего карбоциклических сесквитерпенов, % отн.			8,10	5,91	1,48	1,57
Всего сесквитерпенов, % отн.			8,20	5,96	1,49	1,57
ВСЕГО ТЕРПЕНОВ, % отн.			74,58	53,94	74,79	79,39
<u>ТЕРПЕНОИДЫ</u>						
СПИРТЫ						
40	Линалоол 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- <chem>C10H18O</chem> Молекулярный вес: 154		0,13	0,06	0,06	0,05
1	2	3	4	5	6	7
41	Цитронеллол (Родиол) 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, (R)- <chem>C10H20O</chem> Молекулярный вес: 156		0,19	-	-	-
42	Неролидол 1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl- <chem>C15H26O</chem> Молекулярный вес: 222		0,02	0,24	0,18	0,03

43	Фенхол Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-trimethyl- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,02	0,01	0,03	-
44	Камфенгидрат Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 2,3,3-trimethyl- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,07	0,04	0,07	0,02
45	Борнеол Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, (1S-endo)- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,58	0,98	0,79	0,58
46	Терпинеол-4 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,05	0,03	0,07	0,03
47	п-Цимен-8-ол Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl- C ₁₀ H ₁₄ O Молекулярный вес: 150		0,01	-	-	0,03
48	α-Терпинеол 3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, (S)- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,36	0,12	0,07	0,04
49	Элемол Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-3-(1-met hylethenyl)-, [1R-(1.alpha.,3.alpha.,4.beta.)]- C ₁₅ H ₂₆ O Молекулярный вес: 222		0,14	1,29	2,29	0,13
50	γ-Эвдесмол 2-Naphthalenemethanol, 1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-.alpha.,.alpha.,4a, 8-tetramethyl-, (2R-cis)- C ₁₅ H ₂₆ O Молекулярный вес: 222		-	0,10	0,08	0,02
51	Т-Кадинол 1-Naphthalenol, 1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4.alpha., 4a.alpha.,8a.beta.)]- C ₁₅ H ₂₆ O Молекулярный вес: 222		0,04	0,09	0,09	0,09
1	2	3	4	5	6	7

52	α-Эвдесмол 2-Naphthalenemethanol, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-.alpha.,.alpha.,4a ,8-tetramethyl-, [2R-(2.alpha., 4a.alpha., 8a.beta.)]- C ₁₅ H ₂₆ O Молекулярный вес: 222		-	0,40	0,20	0,04
53	Лонгиборнеол 1,4-Methanoazulen-9-ol, decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-, [1R-(1.alpha., 3a.beta., 4.alpha., 8a.beta., 9S*)]- C ₁₅ H ₂₆ O Молекулярный вес: 222		0,12	0,06	-	-
Всего спиртов, % отн.			1,73	3,42	3,93	1,06
ЭФИРЫ						
54	Цитронеллилацетат 6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Молекулярный вес: 198		0,47	0,10	0,01	0,02
55	Нерилацетат 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)- C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Молекулярный вес: 196		0,21	0,05	0,00	0,01
56	Метилэвгенол Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)- C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Молекулярный вес: 178		-	-	0,06	-
57	Элемицин Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)- C ₁₂ H ₁₆ O ₃ Молекулярный вес: 208		-	0,10	0,10	0,01
58	Эвкалиптол 2,2-Oxabicyclo[2.2.2]octane, 1,3,3-trimethyl- C ₁₀ H ₁₈ O Молекулярный вес: 154		0,21	0,06	0,02	0,08
59	β-Фенхилацетат Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-trimethyl-, acetate, (1S-exo)- C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Молекулярный вес: 196		-	0,97	1,02	0,15
60	Борнилацетат Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, acetate, (1S-endo)- C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Молекулярный вес: 196		15,20	28,68	15,07	16,19
61	Изоборнилацетат Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, acetate, endo- C ₁₂ H ₂₀ O ₂		0,06	0,37	0,37	0,09

	Молекулярный вес: 196					
1	2	3	4	5	6	7
62	Сафрол 1,3-Benzodioxole, 5-(2-propenyl)- $C_{10}H_{10}O_2$ Молекулярный вес: 162		0,12	0,96	1,44	0,11
63	Карнофилленоксид 5-Oxatricyclo[8.2.0.0(4,6)]dodecane, 4,12,12-trimethyl-9-methylene-, [1R-(1R*, 4R*, 6R*, 10S*)]- $C_{15}H_{24}O$ Молекулярный вес: 220		0,07	0,12	0,03	-
Всего эфиров, % отн.			16,34	31,41	18,12	16,66
АЛЬДЕГИДЫ						
64	α-Камфоленовый альдегид 3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2,2,3-trimethyl- $C_{10}H_{16}O$ Молекулярный вес: 152		0,03	-	-	-
КЕТОНЫ						
65	Фенхон Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,3,3-trimethyl- $C_{10}H_{16}O$ Молекулярный вес: 152		0,02	0,04	0,17	0,15
66	Камфора Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1R)- $C_{10}H_{16}O$ Молекулярный вес: 152		0,04	0,06	0,07	0,05
67	α-Туйон Bicyclo[3.1.0]hexan-3-one, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha., 4.alpha., 5.alpha.)]- $C_{10}H_{16}O$ Молекулярный вес: 152		0,01	0,02	0,02	0,19
68	β-Туйон Bicyclo[3.1.0]hexan-3-one, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha., 4.beta., 5.alpha.)]- $C_{10}H_{16}O$ Молекулярный вес: 152		0,03	0,04	0,07	0,58
69	Криптон 2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)- $C_9H_{14}O$ Молекулярный вес: 138		0,01	-	-	0,02
Всего кетонов, % отн.			0,11	0,16	0,33	0,99
ВСЕГО ТЕРПЕНОИДОВ, % отн.			18,21	34,99	22,38	18,71
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ ВСЕХ ИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ, % отн.			92,79	88,93	97,17	98,10

Монотерпены. Единственным представителем ациклических монотерпенов, присутствующим в значимом количестве в исследованных образцах эфирного масла, являлся мирцен (соединение 1, таблица), образующийся согласно работе [12] из (+)-3*S*-линалилдифосфата путем депротонизации промежуточного карбокатиона (рисунок 1). При этом лишь в образце эфирного масла пихты сибирской содержание мирцена превысило 1%. Содержание лимонена (соединение 5, таблица), образующегося путем депротонизации 4*S*-терпинилкатиона [12], превышало 8%. Количество 4*S*-β-фелландрена (соединение 6, таблица), образующегося через промежуточный продукт 4*S*-терпинен-3-илкатион, было максимальным в эфирном масле пихты почкочешуйной (4,52%). В целом среди изученных образцов эфирного масла содержание моноциклических монотерпенов было наибольшим в эфирном масле пихты белой (13,06%), тогда как в эфирном масле пихты сибирской этот показатель был на 36% ниже.

Состав группы бициклических монотерпенов отличался разнообразием и имел ярко выраженные различия в количественном накоплении отдельных соединений среди изученных представителей рода *Abies*. Так, весьма характерным являлось высокое содержание δ-3-карена (соединение 11, таблица) в эфирном масле пихты сибирской (более 6%), тогда как эфирные масла других видов пихты содержали лишь небольшое количество этого соединения.

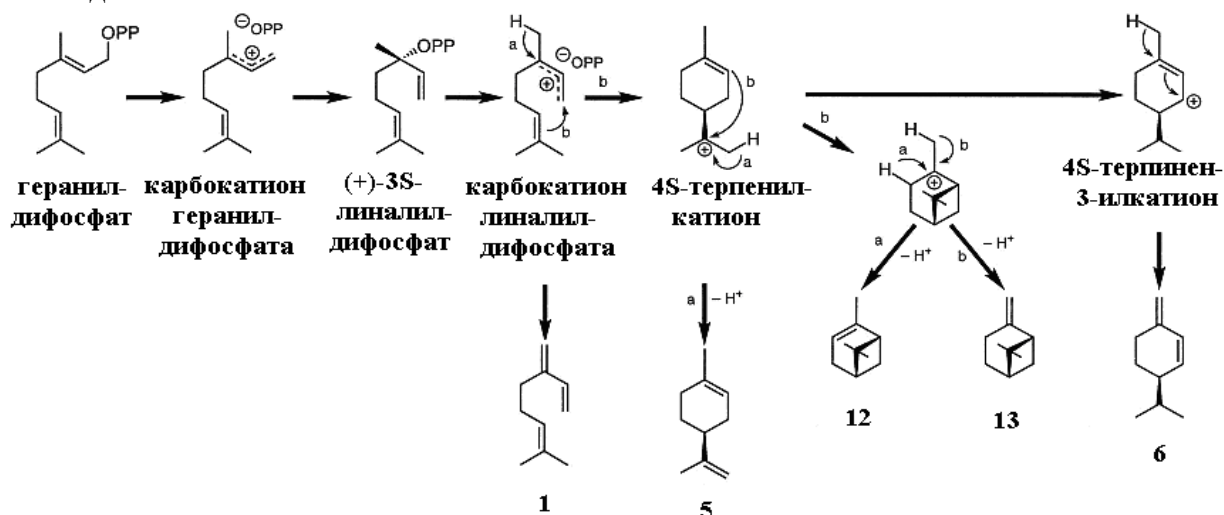


Рисунок 1 – Схема превращения геранилдифосфата в мирцен, (-)-лимонен, β- фелландрен, (■)-α-пинен и (■)-β-пинен [12]. Обозначения соединений соответствуют приведенным в таблице

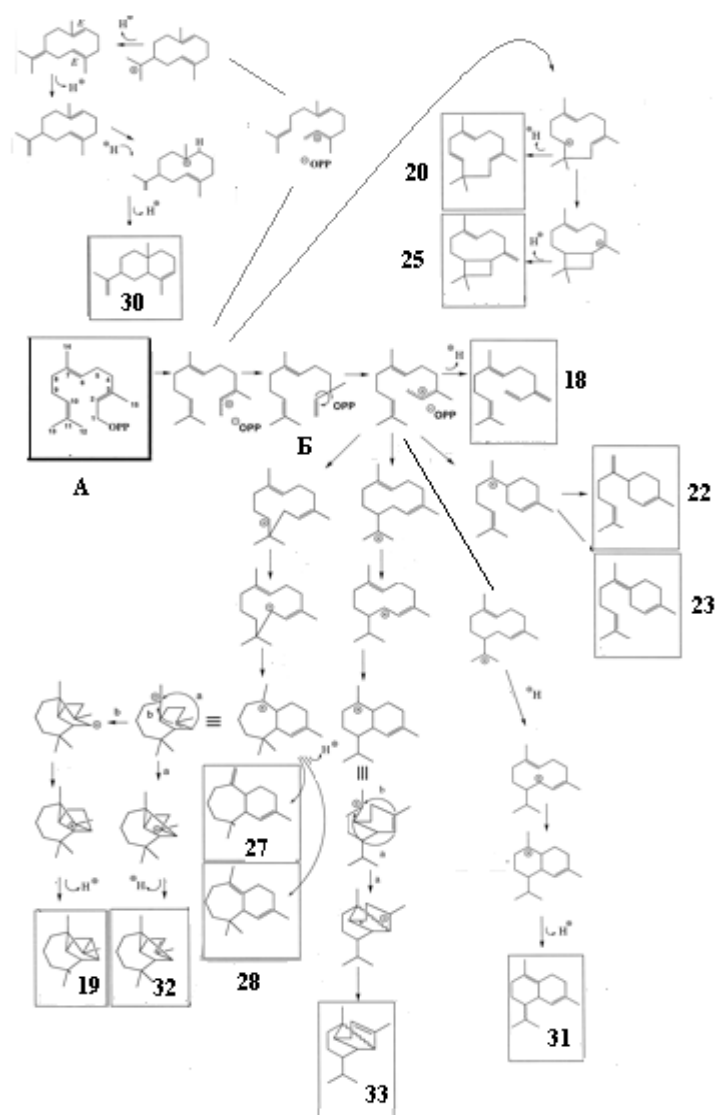
Как показано в работе, посвященной биосинтезу терпенов *пихты* великой (*Abies grandis*) [12], ациклические монотерпены, такие как мирцен, могут образовываться путем депротонизации карбокатионов геранилдифосфата или линалилдифосфата, в то время как стадия изомеризации геранилдифосфата в линалилдифосфат является необходимой в случае биосинтеза циклических монотерпенов, таких как лимонен или пинены, поскольку они не могут быть образованы напрямую из геранилдифосфата в связи с наличием стерических

препятствий вокруг связи C₂-C₃ [13]. Многие монотерпеновые синтетазы катализируют образование нескольких продуктов, включая ациклические, моноциклические и бициклические структуры. В том числе, у *Abies grandis* установлены шесть различных монотерпеновых синтетаз [14], среди которых индуцибельная (-)-пиненсинтетаза, катализирующая образование как (■)- α - так и (■)- β -пинена [15]. Причем биосинтез происходит стереоселективно – субстратом (-)-пиненциклазы является 3*S*-линалилдифосфат, а субстратом (+)-пиненциклазы является 3*R*-линалилдифосфат [16].

Соотношение α - и β -пиненов в эфирных маслах исследованных пихт зависело от вида таксона. Так, содержание β -пинена (соединение 13, таблица) в эфирном масле пихты почкочешуйной более чем в 2 раза превышало количество α -пинена, также соотношение β/α – пинен было больше 1,0 у пихты белой. В остальных случаях биосинтез α -пинена (соединение 12, таблица) доминировал, причем если у пихты корейской накопление α -пинена было больше на 20%, то у пихты сибирской биосинтез α -пинена протекал почти в 5 раз активнее. Характерным для действия (-)-пиненциклазы является также биосинтез значительного количества камфена (соединение 15, таблица) [14], что имело место во всех изученных образцах эфирного масла пихты. Однако, если в эфирных маслах пихты белой, корейской и почкочешуйной содержание этого бициклического монотерпена было приблизительно равным (13,69 – 16,74%), то у пихты сибирской камфен накапливался в значительно большем количестве.

Установлено, что общее содержание бициклических монотерпенов в эфирном масле пихты корейской почти в 2 раза меньше, чем у пихты сибирской. Сесквитерпены. Общее количество сесквитерпенов в эфирных маслах изученных видов пихт было невысоким. Эфирные масла пихты сибирской и пихты почкочешуйной содержали соединения этого класса терпенов в количестве, не превышающем 1,6%. На этом фоне выделялись образцы эфирных масел пихты белой и пихты корейской, в которых количество сесквитерпенов составляло соответственно 8,20 и 5,96%.

Согласно данным [17, 18] сесквитерпеновые соединения в эфирных маслах пихт, в частности *Abies grandis*, образуются с участием двух индуцибельных синтетаз (селиненсинтетазы и гумуленсинтетазы), которые продуцируют целый спектр соединений (рисунок 2).



А - фарнезилдифосфат, Б – транзоиднеролидилдифосфат

Рисунок 2 – Предполагаемая схема образования сесквитерпенов в эфирных маслах пихт [17, 18]. Обозначения соединений соответствуют приведенным в таблице

Среди ациклических сесквитерпенов установлено присутствие незначительного количества β - фарнезена (соединение 18, таблица) в эфирном масле пихты белой и следов этого соединения в эфирных маслах пихты корейской и пихты почкочешуйной. Показано наличие в эфирных маслах пяти моноциклических сесквитерпенов, причем продукт 1,6-циклизации неролидилдифосфата γ -бисаболен (соединение 23, таблица) присутствовал в эфирных маслах пихты белой и пихты почкочешуйной в виде двух изомерных форм. Наиболее обедненным этим классом сесквитерпенов было эфирное масло пихты сибирской, где обнаружены лишь три моноциклических сесквитерпена.

Среди бициклических сесквитерпенов в эфирном масле пихты белой доминировал β - кариофиллен (соединение 25, таблица), единственный сесквитерпен, который может образовываться как из транс-, так и из цис-формы неролидилдифосфата [17]. В целом количество бициклических сесквитерпенов было достаточно высоким в эфирных маслах

пихты белой (4,42%) и пихты корейской (3,72%). Интересным является наличие продуктов последовательной 1,3 – и 6,1–циклизации неролидидифосфата – α - (соединение 27, таблица) и β -гимахаленов (соединение 28, таблица), а также трициклического сесквитерпена α -лонгипинена (соединение 32, таблица) и тетрациклического сесквитерпена лонгициклена (соединение 39, таблица), которые присутствовали в наибольшем количестве в эфирном масле пихты белой.

Продукты превращений гермакрановых предшественников соединения групп кадинана (δ -кадинен (соединение 31) и селинана (α -селинен (соединение 30), γ -селинен) в наибольшем количестве обнаружены в эфирных маслах пихты белой и пихты корейской.

Терпеноиды. Терпеноиды эфирных масел исследованных видов пихт отличались большим разнообразием. Общее количество терпеноидов было наибольшим в эфирном масле пихты корейской (34,99%), а наименьшим – в эфирном масле пихты белой (18,21%).

Установлено присутствие 9 монотерпеновых и 6 сесквитерпеновых спиртов, 11 эфиров, 6 монотерпеновых альдегидов и кетонов. Основным терпеноидом, определяющим качество эфирных масел пихты, является борнилацетат (соединение 60, таблица). Наибольшее количество этого эфира выявлено в эфирном масле пихты корейской (28,68%), что практически в два раза превышало его содержание в эфирных маслах других пихт. Борнеол (соединение 45, таблица) и его производные присутствовали во всех образцах эфирного масла и доминировали среди терпеноидов изученных видов пихт. Необычным являлось присутствие метилэвгенола (соединение 56, таблица) в эфирном масле пихты почкочешуйной, нехарактерного для эфирных масел древесных пород фенольного соединения. Также эфирное масло этого растения выделялось относительно высоким содержанием элемола (соединение 49, таблица) и сафрола (соединение 62, таблица).

Выводы

Анализ образцов эфирных масел четырех видов пихт, интродуцированных в ЦБС НАН Беларуси, показал, что их эфирные масла близки по набору входящих в состав терпенов, отличия имеются лишь в количественном содержании компонентов. Качественный состав кислородсодержащих производных моно- и сесквитерпенов эфирных масел изученных видов пихт имеет существенные различия. В наибольшем количестве в эфирных маслах присутствуют бициклические монотерпены. Основными компонентами эфирных масел пихты являются пинены, камфен и борнилацетат.

Значительное содержание отдельных терпеновых соединений (например, δ -3-карена в эфирном масле пихты сибирской) может быть использовано в качестве химических маркеров в хемосистематике рода *Abies* и при анализе качества эфирных масел пихт.

Литература

1. Шкутко, Н.В. Хвойные экзоты Белоруссии и их хозяйственное значение / Н.В. Шкутко.- Мн.: Наука и техника, 1970. - С.16.
2. Федюкович, Н.И. Целебные мази и бальзамы / Н.И. Федюкович. – Мн.: Совр. слово, 2002. - С. 35–39.
3. Composition and antibacterial activity of *Abies balsamea* essential oil / A. Pichette [et al] // Phytother Res. – 2006. – V.20, № 5. - P. 371-373.
4. Виноградов, Б.А. Пихта белая [Электронный ресурс] – 2006 г. – Режим доступа: http://www.viness.narod.ru/pihta_sereb.htm. – Дата доступа 30.08.2008.
5. Сравнительный анализ состава пихтового масла, полученного водно-паровой дистилляцией и эфиромасличной фракции CO₂-экстракта лапки пихты сибирской /В.Н. Сидельников и др. //Химия растительного сырья. - 2003. - №1. - С. 79–85.
6. Лобанов, В.В. Влияние биоценотических факторов на содержание и состав пихтового масла / В.В. Лобанов, Р.А. Степень // Хвойные бореальные зоны. – 2004. – Вып.2. – С. 148-156.

7. Лобанов, В.В. Влияние хранения древесной зелени на содержание и состав пихтового масла / В.В. Лобанов, Р.А. Степень // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат Всерос. науч.-практ. конф. – Барнаул: АлГУ, 2005. – С. 632-636.
8. Лобанов, В.В. Древесная зелень – источник ценной продукции / В.В. Лобанов, Р.А. Степень. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 68 с.
9. Jeong, S.I.  Chemical composition and antibacterial activities of the essential oil from *Abies koreana* / S.I. Jeong, J.P. Lim // Phytother Res. – 2007. - V. 21, № 12. - P. 1246-1250.
10. Горяев, М.И. Эфирные масла флоры СССР / М.И. Горяев – Алма-Ата: Изд. АН КССР, 1952. – 378 с.
11. Государственная Фармакопея РБ: Общие методы контроля качества лекарственных средств / Центр экспертизы и испытаний в здравоохранении; под общ. ред. Годовальникова Г.В. – Минск: Минский государственный ПТК полиграфии, 2006. – 650 с.
12. Bohlman, J. Monoterpene Synthases from Grand Fir (*Abies grandis*) cDNA isolation, characterization, and functional expression of myrcene synthase, (-)-(4S)-limonene synthase, and (-)-(4S)-limonene synthase, and (-)-(1S,5S)-pinene synthase / J. Bohlmann, C.L. Steele, R. Croteau // J Biol Chem. – 1997. - Vol. 272, № 35. - P. 21784-21792.
13. Croteau, R. Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids / R. Croteau // Chem. Rev. - 1987. - Vol. 87, № 5. - P. 929-954.
14. Croteau, R. Characterization of the constitutive and wound-inducible monoterpene cyclases of grand fir (*Abies grandis*) / M. Gijzen, E. Lewinsohn, R. Croteau // Archives of Biochemistry and Biophysics. – 1991. - Vol. 289, № 1. - P. 267-273.
15. Wagschal, K. Isotopically sensitive branching as a tool for evaluating multiple product formation by monoterpene cyclases / K. Wagschal, T. J. Savage, R. Croteau // Tetrahedron. – 1991. - Vol. 47, № 31. - P. 5933-5944.
16. Biosynthesis of monoterpenes. Enantioselectivity in the enzymatic cyclization of (+)- and (-)-linalyl pyrophosphate to (+)- and (-)-pinene and (+)- and (-)-camphene / R. Croteau [et al] // J. Biol.Chem. -1988. – Vol. 263, № 21. – P. 10063-10071.
17. Sesquiterpene synthases from grand fir (*Abies grandis*) / C.L. Steele [et al] // J. Biol. Chem. -1998. – Vol. 273, № 4. - P. 2078-2089.
18. Bohlmann, J. Terpenoid-based defenses in conifers: cDNA cloning, characterization, and functional expression of wound-inducible (*E*)-alpha-bisabolene synthase from grand fir (*Abies grandis*) / J. Bohlmann, J. Crock, R. Croteau // Proc Natl Acad Sci USA. – 1998. – Vol. 95, № 12. – P. 6756-6761.

ESSENTIAL OILS COMPOSITION OF SOME *ABIES* HILL SPECIES INTRODUCED IN CBG OF THE NAS OF BELARUS

A.G. Shutova¹, E.V. Spiridovich¹, I.M. Garanovich¹, G.G. Senkevich², V.P. Kurchenko²

¹CBG of NAS of Belarus, ²Belarusian State University, Minsk, Belarus

The analysis of essential oil samples of four fir species introduced in CBG of NAS of Belarus showed that the essential oils are close to each other on the set of terpenes, but the component contents are different. In the essential oils, the composition of oxygen containing derivatives of mono- and sesquiterpenes varies. Bicyclic monoterpenes are present in the essential oils in abundance. Pinene, camphene and bornylacetate are the main components of the essential oils.