

**ЭФИРНЫЕ МАСЛА ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *PINUS*, ИНТРОДУЦИРОВАННЫХ  
В ЦЕНТРАЛЬНОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ НАН БЕЛАРУСИ****А.Г. Шутова<sup>1</sup>, Е.В. Спиридович<sup>1</sup>, И.М. Гаранович<sup>1</sup>, А.С. Неверо<sup>3</sup>, С.В. Ризевский<sup>2</sup>,  
В.П. Курченко<sup>2</sup>, Е.А. Веевник<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Центральный ботанический сад НАН Беларуси,<sup>2</sup>Белорусский государственный университет,<sup>3</sup>Государственный экспертно-криминалистический центр МВД Беларуси

Минск, Республика Беларусь

**Введение**

Насчитывается более 100 видов сосен, большинство из которых имеет важное хозяйственное значение в лесоводстве и декоративном садоводстве [1]. В Беларуси в природе произрастает один вид – сосна обыкновенная, а в культуре более 20. Область естественного распространения сосен - это практически все Северное полушарие за исключением Арктики, зоны пустынь и некоторых тропических регионов (полуостров Индостан, Центральная Африка). Распространение отдельных видов подчиняется четкой закономерности: в таежной зоне Евразии и Северной Америки есть всего несколько видов с обширными трансконтинентальными ареалами, в горных тропических и субтропических районах, наоборот - множество видов с небольшими ареалами [1]. Род *Pinus* обычно делят на два подрода: *Pinus* и *Strobus* [2]. Название подрода *Pinus* совпадает с названием всего рода, что, видимо, призвано обозначить принадлежащие к подроду виды как "настоящие" сосны или собственно сосны. Подрод *Strobus* обязан своим названием одному из широко распространенных и важных видов - американской сосне Веймутовой (*P. strobus*).

Особый интерес у исследователей вызывают терпеноиды сосен, которые по количественному содержанию и качественному составу превосходят многие другие виды соединений, встречающихся в составе лекарственных растений. Вещества группы терпеноидов, полученные из растительного сырья рода *Pinus*, благодаря своим уникальным фармакологическим свойствам находят все более широкое применение при лечении различных патологических состояний [3,4]. Они с успехом используются как в виде индивидуальных терпеноидных соединений, так и в составе комплексных препаратов в качестве основных действующих веществ и сопутствующих соединений, усиливающих фармакологическую активность других составляющих. Так, мазь Биопин, содержащая в своем составе сосновую смолу, обладает иммуномодулирующим, ранозаживляющим, антимикробным, противовоспалительным действием. Применяется при лечении ожогов, ран и гнойно-воспалительных процессов кожи и подкожно-жировой клетчатки. Пинабин, 50%-ный раствор в персиковом масле тяжелой фракции эфирных масел, полученных из хвои сосны, оказывает спазмолитическое действие на мускулатуру мочевыводящих путей и бактериостатическое — в отношении грамположительных бактерий; применяется при мочекаменной болезни и почечной колике. Препарат «Пиновит» содержит масло сосны горной и оказывают выраженное деконгестивное, противовоспалительное и антимикробное действие, что позволяет использовать его для симптоматического лечения ринита.

Несмотря на то, что в условиях Беларуси на протяжении многих лет ведутся работы по интродукции различных видов сосны, ряд видов рекомендован для зеленого строительства, состав эфирных масел сосен и их биологическая активность при культивировании в местных условиях изучены недостаточно. Поэтому целью нашей работы являлось выделение эфирных масел и изучение их состава и биологической активности у 13 видов сосен, в том числе, сосны обыкновенной и 12 видов сосен, интродуцированных в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси.

### Методы исследования

Объектами исследования являлись эфирные масла, выделенные из охвоенных концов ветвей длиной 30-40 см сосен, собранных на территории Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Эфирные масла получали методом перегонки с водяным паром [5, С. 234]. Исследования состава эфирных масел проводились на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный 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. Использовалось программирование температуры термостата: начальная температура - 35<sup>0</sup>С; скорость подъема 5<sup>0</sup>С/мин до 180<sup>0</sup>С; скорость подъема 20<sup>0</sup>/мин до 280<sup>0</sup>С; 280<sup>0</sup>С 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.

Для оценки антирадикальной активности эфирных масел использовали их реакцию с катион-радикалами 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоной кислоты (АБТС<sup>+</sup>) [6]. Для определения АРА 5–200 мкл раствора эфирного масла добавляли к 3,0 мл водно-спиртового раствора АБТС<sup>+</sup> и при температуре 25<sup>0</sup>С измеряли поглощение смеси при 734 нм во времени. Для характеристики АРА использовали значение оптической плотности спустя 1 мин после смешивания.

Сравнительная оценка антирадикальной активности велась по величине антирадикального параметра (АП), который рассчитывался как тангенс угла наклона прямых зависимостей D<sub>0</sub> – D от концентрации эфирного масла, индивидуального компонента или тролокса, и параметру антирадикальной активности (АРА), представляющем собой величину, показывающую количество молей стандартного антиоксиданта тролокса, оказывающего такое же действие, как 1 моль индивидуального компонента или 1 мл эфирного масла, которая рассчитывалась по формуле:

$$АРА = \frac{АП}{АП_{\text{тролокс}}}$$

Все измерения проводились в четырехкратной повторности. Представленные в статье дендрограммы получены в результате кластерного анализа в программе «Statistika 7». Исходные данные предварительно стандартизировали. Ветви дендрограммы соединялись по правилу *single linkage*. Расстояние между объектами на дендрограмме вычисляли по методу *Euclidean distances*.

### Результаты и обсуждение

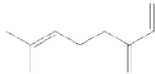
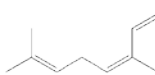
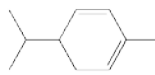
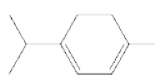
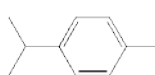
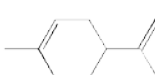
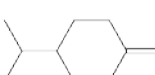
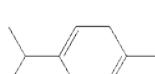
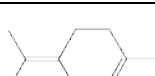
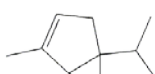

Эфирные масла, полученные из сырья 13 видов сосны, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

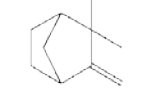

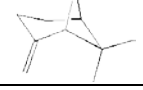
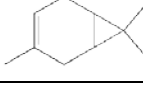

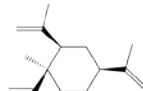
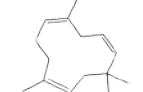
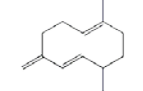
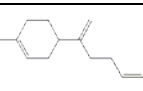
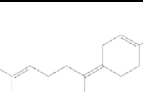
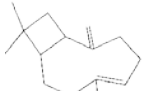

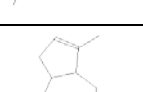
По выходу эфирного масла наиболее продуктивным были кедр сибирский (0,86 мл/100 г СВ), кедровый стланик (0,61мл/100 г СВ), кедр корейский (0,56 мл/100 г СВ), представители флоры Сибири и Дальнего Востока, относящиеся к подроду *Strobus*. Среди представителей подрода *Pinus* наибольший выход эфирного масла был характерен для сосны горной и сосны твердой.

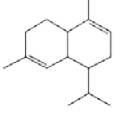
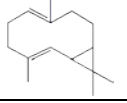
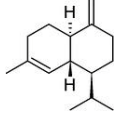
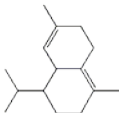
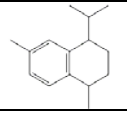
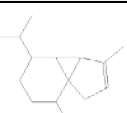
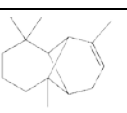
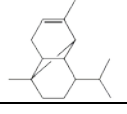
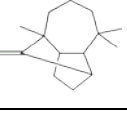
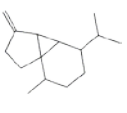
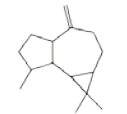
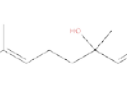
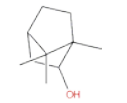
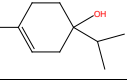
### Сравнительная характеристика состава эфирных масел сосен и некоторых других хвойных растений

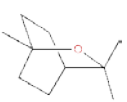
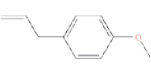
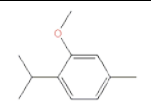
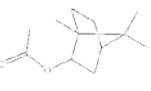
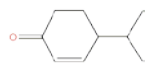
Данные по составу терпеновых и терпеноидных соединений эфирных масел сосен представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав терпеновых соединений эфирных масел сосен

№ п/п	Индекс Ковача (DB-5ms)	Наименование компонента	Структурная формула	Количественное содержание (% отн.) идентифицированных компонентов эфирного масла сосны:												
				Веймутова	гибридной	горной	Гриффита	жёлтой	кедровой	корейской	кедровой	стланик	обыкновенной	румелийской	сибирской	скрученной
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>ТЕРПЕНЫ</b>																
<b>МОНОТЕРПЕНЫ</b>																
<b>Ациклические монотерпены</b>																
1	991	<b>β-Мирцен</b> 7-Methyl-3-methylene-1,6-octadiene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 123-35-3 MW: 136.23		1,70	1,94	1,95	5,04	0,34	3,36	2,19	1,91	1,53	0,64	1,90	1,35	3,03
2	1051	<b>цис-β-Оцимен</b> (Z)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 3338-55-4 MW: 136.23			0,97	0,22				0,46	1,06					
<b>Всего ациклических монотерпенов:</b>				<b>1,70</b>	<b>2,91</b>	<b>2,17</b>	<b>5,04</b>	<b>0,34</b>	<b>3,36</b>	<b>2,65</b>	<b>2,97</b>	<b>1,53</b>	<b>0,64</b>	<b>1,90</b>	<b>1,35</b>	<b>3,03</b>
<b>Карбоциклические монотерпены</b>																
<b>Моноциклические монотерпены</b>																
3	1013	<b>α-Фелландрен</b> 5-Isopropyl-2-methylcyclohexa-1,3-diene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 99-83-2 MW: 136.23		0,16	0,09	0,22	0,67	0,04	0,15	0,21	0,08	0,24	0,07	0,11	0,03	0,14
4	1025	<b>α-Терпинен</b> 1-Isopropyl-4-methylcyclohexa-1,3-diene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 99-86-5 MW: 136.23			0,06	0,15			0,32	0,30	0,05	0,05	0,03	0,08	0,07	0,21
5	1033	<b>п-Цимен</b> 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> CAS#: 99-87-6 MW: 134.22		0,43	0,23	0,25	0,12	0,17	0,15	0,21	0,29	0,06	0,04	1,04	0,19	0,06
6	1038	<b>Лимонен</b> 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 138-86-3 MW: 136.24		4,65	2,04	3,51	2,01	1,22	14,63	6,79	2,63	2,58	5,87	2,82	1,69	21,67
7	1041	<b>β-Фелландрен</b> 4-Isopropyl-1-methylene-2-cyclohexene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 555-10-2 MW: 136.23		2,38	2,42	11,03	3,20	7,42	1,23	7,82	2,39	2,30	4,05	17,51	1,38	1,00
8	1066	<b>γ-Терпинен</b> 1-Isopropyl-4-methyl-cyclohexa-1,4-diene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 99-85-4 MW: 136.24			0,14	0,31	0,07		0,07	0,50	0,10	0,06	0,06	0,16	0,14	0,16
9	1092	<b>α-Терпинолен</b> 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 586-62-9 MW: 136.23		0,45	1,14	3,10	0,64		7,24	8,08	0,97	0,60	0,53	2,21	1,10	13,02
<b>Всего моноциклических монотерпенов:</b>				<b>8,07</b>	<b>6,12</b>	<b>18,57</b>	<b>6,71</b>	<b>8,85</b>	<b>23,79</b>	<b>23,91</b>	<b>6,52</b>	<b>5,88</b>	<b>10,65</b>	<b>23,91</b>	<b>4,59</b>	<b>36,27</b>
<b>Бициклические монотерпены</b>																
10	933	<b>α-Туйен</b> 5-Isopropyl-2-methylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 2867-05-2 MW: 136.23								0,94				0,23	0,07	
11	943	<b>α-Пинен</b> 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 80-56-8 MW: 136.23		25,40	32,62	11,61	30,72	17,79	30,95	16,27	40,04	47,72	54,47	7,86	9,33	14,06

12	961	<b>Камфен</b> 2,2-Dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 79-92-5 MW: 136.23		5,84	5,78	1,02	3,94	0,41	7,34	5,69	7,22	12,68	0,77	0,67	0,20	4,38
13	981	<b>Сабинен</b> 1-Isopropyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hexane Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 3387-41-5 MW: 136.23		0,33	0,43	0,95	0,23	0,11	0,15	1,21	0,33	0,08	0,10	0,80	0,25	0,22
14	987	<b>β-Пинен</b> 6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 127-91-3 MW: 136.24		24,96	4,96	2,67	15,63	18,92	4,02	2,42	5,25	8,84	2,11	16,44	56,43	5,32
15	1016	<b>δ-3-Карен</b> 3,7,7-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 13466-78-9 MW: 136.23		15,94	12,50	24,21	2,39		0,56	34,74	13,43	1,31	1,59	35,32	15,60	9,44
<b>Всего бициклических монотерпенов:</b>				<b>72,47</b>	<b>56,30</b>	<b>40,46</b>	<b>52,91</b>	<b>37,23</b>	<b>43,01</b>	<b>61,27</b>	<b>66,28</b>	<b>70,63</b>	<b>59,04</b>	<b>61,32</b>	<b>81,88</b>	<b>33,43</b>
<b>Трициклические монотерпены</b>																
16	932	<b>Трициклен</b> 1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0(2.6)]heptane Formula: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CAS#: 508-32-7 MW: 136.23		0,34	0,62	0,36	0,21	0,16	0,70	0,46	0,71	0,60	0,21			0,39
<b>Всего трициклических монотерпенов:</b>				<b>0,34</b>	<b>0,62</b>	<b>0,36</b>	<b>0,21</b>	<b>0,16</b>	<b>0,70</b>	<b>0,46</b>	<b>0,71</b>	<b>0,60</b>	<b>0,21</b>			<b>0,39</b>
<b>Всего карбоциклических монотерпенов:</b>				<b>80,87</b>	<b>63,04</b>	<b>59,39</b>	<b>59,83</b>	<b>46,23</b>	<b>67,50</b>	<b>85,64</b>	<b>73,51</b>	<b>77,12</b>	<b>69,90</b>	<b>85,23</b>	<b>86,47</b>	<b>70,09</b>
<b>Всего МОНОТЕРПЕНОВ:</b>				<b>82,57</b>	<b>65,95</b>	<b>61,57</b>	<b>64,87</b>	<b>46,58</b>	<b>70,86</b>	<b>88,29</b>	<b>76,48</b>	<b>78,65</b>	<b>70,53</b>	<b>87,13</b>	<b>87,82</b>	<b>73,11</b>
<b>СЕКВИТЕРПЕНЫ</b>																
<b>Карбоциклические секвитерпены</b>																
<b>Моноциклические секвитерпены</b>																
17	1400	<b>β-Элемен</b> 2,4-Diisopropenyl-1-methyl-1-vinylcyclohexane Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 515-13-9 MW: 204.35		0,47	0,44	0,63	0,22	1,04	0,05	0,18	0,24	0,06	0,23		0,03	0,08
18	1472	<b>α-Карнофиллен (α-Гумулен)</b> (E,E,E)-2,6,6,9-Tetramethyl-1,4,8-cycloundecatriene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 6753-98-6 MW: 204.35		0,42	0,56	1,10	0,20	0,61	0,28	0,14	0,36	0,20	0,15			0,85
19	1498	<b>Гермакрен-D</b> (E,E)-1-Methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 23986-74-5 MW: 204.35		5,64	3,31	8,72	5,70	6,28	8,78	1,10	3,05	4,27	7,32	0,67	0,14	6,07
20	1514	<b>β-Бизаболен</b> 1-Methyl-4-(6-methylhepta-1,5-dien-2-yl)-cyclohex-1-ene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 495-61-4 MW: 204.35								0,27						
21	1545	<b>α-Бизаболен</b> 4-[(1Z)-1,5-Dimethyl-1,4-hexadienyl]-1-methyl-1-cyclohexene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 25532-79-0 MW: 204.35					0,05	0,10			1,25		0,15			0,06
<b>Всего моноциклических секвитерпенов:</b>				<b>6,52</b>	<b>4,30</b>	<b>10,50</b>	<b>6,22</b>	<b>7,93</b>	<b>9,12</b>	<b>2,94</b>	<b>3,66</b>	<b>4,53</b>	<b>7,86</b>	<b>0,67</b>	<b>0,17</b>	<b>7,06</b>
<b>Бициклические секвитерпены</b>																
22	1436	<b>β-Карнофиллен</b> 1R-(1R*,4E,9S*)-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-4-ene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 87-44-5 MW: 204.35		2,95	3,71	8,03	2,15	4,35	4,06	0,99	2,73	2,21	0,85	0,54	0,11	6,20
23	1441	<b>транс-α-Бергамотен</b> trans-2,6-Dimethyl-6-(4-methylpent-3-enyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 17699-05-7 MW: 204.35														0,38
24	1453	<b>3,7-Гваядиен</b> Azulene, 3,3a,4,5,8,8a-hexahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [3aS-(3a.alpha.,4.beta.,8a.alpha.)-] Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 6754-04-7 MW: 204.35												4,45		

25	1510	<b><math>\alpha</math>-Муrolен</b> 1,2,4 $\alpha$ ,5,6,8 $\alpha$ -Hexahydro-1-isopropyl-4,7-dimethylnaphthalene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 31983-22-9 MW: 204.35		0,28	0,82	0,72	1,52	2,34	0,38	0,34	0,35	0,16	1,10	0,22	0,15	0,43
26	1511	<b>Бициклогермакрен</b> 3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]2,6-undecadiene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 67650-90-2 MW: 204.35		0,53	1,42	2,72	0,97	4,82	0,62	1,36	0,44	0,32	1,90		0,12	1,31
27	1526	<b><math>\gamma</math>-Кадинен</b> 1-Isopropyl-7-methyl-4-methylene-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-naphthalene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 39029-41-9 MW: 204.35		0,35	1,22	0,42	1,27	3,07	0,64	0,55	0,56	0,32	2,45	0,34	0,32	0,92
28	1528	<b><math>\delta</math>-Кадинен</b> 1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -Hexahydro-1-isopropyl-4,7-dimethylnaphthalene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 483-76-1 MW: 204.35		1,58	3,40	2,32	8,75	7,16	2,44	2,04	1,57	1,12	6,17	0,89	0,86	2,67
29	1533	<b>Каламенен</b> 1,2,3,4-Tetrahydro-4-isopropyl-1,6-dimethylnaphthalene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CAS#: 483-77-2 MW: 202.34			0,05		0,12	0,48	0,08		0,07		0,04		0,08	
<b>Всего бициклических секвитерпенов:</b>				<b>5,69</b>	<b>10,62</b>	<b>14,22</b>	<b>14,78</b>	<b>22,23</b>	<b>8,21</b>	<b>5,30</b>	<b>5,72</b>	<b>4,13</b>	<b>12,51</b>	<b>6,44</b>	<b>2,02</b>	<b>11,52</b>
<b>Трициклические секвитерпены</b>																
30	1359	<b><math>\alpha</math>-Кубебен</b> 4-Isopropyl-3,7-dimethyl-3a,3b,4,5,6,7-hexahydro-1H-cyclopenta[2,3]cyclopropa[1,2-a]benzene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 17699-14-8 MW: 204.35			0,07			0,08	0,11		0,05		0,26			0,08
31	1368	<b><math>\alpha</math>-Лонгипинен</b> 2,6,6,9-Tetramethyl-tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 5989-08-2 MW: 204.35			0,05		0,04		0,79		0,02	0,04	0,42	0,23	0,05	0,35
32	1390	<b><math>\alpha</math>-Копанен</b> 8-Isopropyl-1,3-dimethyl-tricyclo[4.4.0.0(2,7)]dec-3-ene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 3856-25-5 MW: 204.35			0,13	0,06	0,04	0,22	0,18	0,08	0,10	0,04	0,40		0,04	0,19
33	1431	<b>Юнипен (Лонгифолен)</b> 4,8,8-Trimethyl-9-methylenedecahydro-1,4-methanoazulene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 475-20-7 MW: 204.35			0,07		0,12		0,24		0,05	0,05	0,15			0,10
34	1444	<b><math>\beta</math>-Кубебен</b> 4-Isopropyl-7-methyl-3-methyleneoctahydro-1H-cyclopenta[2,3]cyclopropa[1,2-a]benzene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 13744-15-5 MW: 204.35			0,10	0,10		0,12	0,14		0,04	0,05	0,20			
35	1455	<b>Аромандрен</b> 1,1,7-Trimethyl-4-methylenedecahydro-1H-cyclopropa[e]azulene Formula: C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> CAS#: 109119-91-7 MW: 204.35			0,19			0,45	0,11			0,04	0,41		0,04	0,13
<b>Всего трициклических секвитерпенов:</b>					<b>0,61</b>	<b>0,16</b>	<b>0,21</b>	<b>0,87</b>	<b>1,55</b>	<b>0,08</b>	<b>0,26</b>	<b>0,22</b>	<b>1,83</b>	<b>0,23</b>	<b>0,12</b>	<b>0,85</b>
<b>Всего СЕКВИТЕРПЕНОВ:</b>				<b>12,22</b>	<b>15,53</b>	<b>24,89</b>	<b>21,21</b>	<b>31,02</b>	<b>18,89</b>	<b>8,31</b>	<b>9,63</b>	<b>8,88</b>	<b>22,20</b>	<b>7,33</b>	<b>2,32</b>	<b>19,44</b>
<b>Всего ТЕРПЕНОВ:</b>				<b>94,79</b>	<b>81,48</b>	<b>86,45</b>	<b>86,08</b>	<b>77,60</b>	<b>89,75</b>	<b>96,60</b>	<b>86,11</b>	<b>87,53</b>	<b>92,74</b>	<b>94,47</b>	<b>90,14</b>	<b>92,55</b>
<b>ТЕРПЕНОИДЫ</b>																
<b>СПИРТЫ</b>																
36	1102	<b>Линалоол</b> 2,6-Dimethyl-2,7-octadien-6-ol Formula: C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O CAS#: 78-70-6 MW: 154.25									0,09					0,04
37	1185	<b>Борнеол</b> 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol Formula: C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O CAS#: 507-70-0 MW: 154.25		0,08	0,21	0,34		0,07	0,02	0,04	0,20	0,12	0,03		0,03	0,07
38	1191	<b>Терпинеол-4</b> 1-Isopropyl-4-methyl-3-cyclohexen-1-ol Formula: C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O CAS#: 20126-76-5		0,10	0,11	0,37	0,05	0,06			0,26		0,05	0,33	0,19	0,06

		MW: 154.25													
		<b>Всего СПИРТОВ:</b>	<b>0,18</b>	<b>0,31</b>	<b>0,71</b>	<b>0,05</b>	<b>0,13</b>	<b>0,02</b>	<b>0,39</b>	<b>0,20</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,33</b>	<b>0,26</b>	<b>0,13</b>
<b>ЭФИРЫ</b>															
39	1043	<b>Эвкалиптол (1,8-Цинеол)</b> 1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octane Formula: C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O CAS#: 470-82-6 MW: 154.25				0,10									0,09
40	1205	<b>Эстрагол</b> 1-Methoxy-4-(2-propenyl)-benzene Formula: C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O CAS#: 140-67-0 MW: 148.20		0,45											7,64
41	1234	<b>Тимол метиловый эфир</b> 1-Isopropyl-2-methoxy-4-methylbenzene Formula: C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O CAS#: 1076-56-8 MW: 164.24			0,06	0,43			0,11			0,07			0,06
42	1294	<b>Борнилацетат</b> endo-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acetate Formula: C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> CAS#: 76-49-3 MW: 196.29		1,48	10,07	7,16	0,65	2,83	8,07	0,63	10,96	11,14	1,14	1,95	4,54
		<b>Всего ЭФИРОВ:</b>	<b>1,93</b>	<b>10,13</b>	<b>7,69</b>	<b>0,65</b>	<b>2,83</b>	<b>8,07</b>	<b>0,74</b>	<b>10,96</b>	<b>11,14</b>	<b>1,21</b>	<b>1,95</b>	<b>7,64</b>	<b>4,69</b>
<b>КЕТОНЫ</b>															
43	1198	<b>Криптол</b> 4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-one Formula: C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O CAS#: 500-02-7 MW: 138.21		0,11				0,68						0,27	
		<b>Всего КЕТОНОВ:</b>	<b>0,11</b>				<b>0,68</b>							<b>0,27</b>	
		<b>Всего ТЕРПЕНОИДОВ:</b>	<b>2,23</b>	<b>10,44</b>	<b>8,39</b>	<b>0,70</b>	<b>3,64</b>	<b>8,09</b>	<b>1,13</b>	<b>11,15</b>	<b>11,26</b>	<b>1,29</b>	<b>2,56</b>	<b>7,90</b>	<b>4,82</b>
		<b>ИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ:</b>	<b>97,01</b>	<b>91,92</b>	<b>94,85</b>	<b>86,77</b>	<b>81,24</b>	<b>97,84</b>	<b>97,73</b>	<b>97,26</b>	<b>98,79</b>	<b>94,03</b>	<b>97,03</b>	<b>98,04</b>	<b>97,37</b>

Отличительной чертой эфирных масел сосен считается высокое содержание пиненов. Однако среди изученных образцов можно выделить как виды с высоким содержанием данных бициклических монотерпенов, такие как сосна твердая, где их количество превышало 65%, сосны румелийская, сибирская и Веймутова, где содержание пиненов составляло более половины от общего количества идентифицированных компонентов эфирного масла (таблица 2).

В тоже время такие виды, как сосна горная, кедровый стланик и сосна Шверина, были в значительной степени обеднены пиненами: содержание суммы этих соединений не превышало в данных видах 20%. В остальных изученных образцах количество пиненов составляло 24,3 – 46,3 %, что сравнимо с содержанием данных монотерпенов в эфирных маслах исследованных ранее пихт, другого рода семейства Pinaceae [7]. В тоже время по полученным ранее данным для хвойных растений рода *Juniperus* (сем. Cupressaceae) характерно значительное меньшее содержание пиненов, не превышающее 15%. Причем в большинстве для можжевельников характерным являлось преобладание  $\alpha$ -пиненов, тогда как для представителей семейства Pinaceae количественное соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов было индивидуальным в зависимости от видовой принадлежности хвойной породы. Так, если для сосны Веймутова и сосны жесткой  $\alpha/\beta$ -пинен-соотношение было приблизительно равным 1, то для сосен горной, Гриффита, корейской, обыкновенной, сибирской показано преобладание  $\alpha$ -пинена, а для сосны твердой, напротив, в подавляющем количестве наблюдался  $\beta$ -пинен ( $\beta/\alpha$ -пинен-соотношение для этого вида равнялось 6).

Содержание лимонена в изученных образцах сосен было относительно невысоким и сравнимым с его присутствием в эфирных маслах пихт [7], только у сосны Шверина биосинтез лимонена отличался высокой интенсивностью и содержание этого моноциклического монотерпена составляло около 22%.

У ряда видов сосен установлено присутствие значительного количества дельта-3-карена. Причем у сосны горной, кедрового стланика, сосны скрученной содержание данного соединения составляло более 20%. В тоже время в эфирном масле сосны жесткой не было обнаружено дельта-3-карена, а у сосен корейской, румелийской и сибирской его было менее 2%. Также ранее у пихт была установлена видоспецифичность в количественном накоплении данного соединения [7].

Таблица 2 - Распространение и выход эфирного масла из сосен

Наименование	Подрод	Распространение	Выход эфирного масла	
			мл/100 г	на сухой вес, мл/100 г
<i>Pinus cembra</i> L.(кедр европейский)	Strobus	Европа	0,10	0,18
<i>P. sibirica</i> <a href="#">Du Tour</a> (кедр сибирский)	Strobus	Сибирь	0,49	0,86
<i>P. pumila</i> ( <a href="#">Pall.</a> ) <a href="#">Regel</a> (сосна кедровая стланиковая)	Strobus	Сибирь и Дальний Восток	0,35	0,61
<i>P. koraiensis</i> Sieb. Et <i>Zucc.</i> (кедр корейский)	Strobus	Дальний Восток	0,31	0,56
<i>P. peuce</i> Griseb. (с. румелийская)	Strobus	Европа (Албания, Болгария, Черногория)	0,15	0,26
<i>P. peuce</i> Griseb. x <i>P. strobus</i> L.			0,07	0,12
<i>P. strobus</i> L.(с. Веймутова)	Strobus	Северная Америка	0,12	0,21
<a href="#">P. mugo Turra</a> (с. горная)	Pinus	Западная Европа	0,19	0,39
<i>P. ponderosa</i> <a href="#">Douglas</a> (с. твёрдая)	Pinus	Америка	0,20	0,36
<i>P. x schwerinii</i> Fitschen. (с. Шверина)	<i>P. griffithii</i> x <i>P. strobus</i>		0,26	0,47
<i>P. contorta</i> Douglas ex Louden (с. скрученная)	Pinus	Северная Америка	0,07	0,12
<i>P. griffithii</i> Hoff ex Thomson(с. Гриффита)	Strobus		0,20	0,36
<i>P. sylvestris</i> L.(с. обыкновенная)	Pinus	Европа	0,06	0,10
<i>P. rigida</i> Mill.(с. жесткая)	Pinus	Сев. Америка	0,06	0,11

Ряд видов сосен отличался относительно высоким содержанием борнилацетата (сосны обыкновенная, румелийская), однако среди изученных образцов количество этого соединения не превышало 12%, тогда как для ряда можжевельников установлено присутствие более 40% борнилацетата от общего количества идентифицированных соединений. Также изученные виды пихт содержали борнилацетат в количестве, превышающем 15%.

В целом терпеноиды сосен не отличались разнообразием, так в их составе обнаружено лишь 3 представителя класса спиртов, 4 – эфиров и 1 кетон – крптон, установленный лишь у сосен Веймутова, жесткой и скрученной. Эфирные масла пихт и можжевельников содержали намного более разнообразный состав терпеноидов [7].

#### **Внутриродовая характеристика состава эфирных масел сосен**

В изученных 13 образцах эфирного масла сосен было установлено наличие лишь двух ациклических монотерпенов:  $\beta$ -мирцена и цис- $\beta$ -оцимена (таблица 1), причем последнее соединение присутствовало лишь у четырех представителей рода *Pinus*. Сосна Гриффита, относящаяся к подроду *Strobus*, отличалась повышенным биосинтезом  $\beta$ -мирцена (5%), а сосна жесткая, принадлежащая подроду *Pinus*, была обеднена этим компонентом в наибольшей степени. В группу карбоциклических монотерпенов наибольший количественный вклад вносили бициклические монотерпены, в том числе пинены и дельта-3-карен, накапливавшиеся в 9 видах изученных сосен в количестве более 50%. Особенно выделялась по содержанию этого класса монотерпенов сосна твердая (82%), в составе которой преобладал  $\beta$ -пинен.

В составе эфирных масел в аналитически значимых количествах обнаружено 7 моноциклических монотерпенов, среди которых основными являлись лимонен,  $\beta$ -фелландрен и  $\alpha$ -терпинолен, при этом два вида сосны, сосна Шверина и сосна кедровая корейская, отличались повышенным биосинтезом как лимонена, так и  $\beta$ -феллландрена. Кедровый стланик отличался относительно равномерным распределением этих трех монотерпенов, а в эфирных маслах сосны горной и сосны скрученной (подрод *Pinus*) преобладал  $\beta$ -фелландрен.

В классе сесквитерпенов количественно преобладали бициклические сесквитерпены, максимальное содержание их установлено в эфирном масле сосны жесткой (22,2%). При этом количественное распределение индивидуальных сесквитерпеновых компонентов эфирных масел было специфическим для каждого вида сосны. Кроме того, ряд соединений был установлен лишь у отдельных представителей рода *Pinus*. Так,  $\beta$ -бизаболен был обнаружен лишь в эфирном масле кедрового стланика, транс- $\alpha$ -бергамотен в эфирном масле сосны твердой, а 3,7-гваядиен – в эфирном масле сосны скрученной.

В целом следует отметить, что количество терпенов во всех изученных эфирных маслах превышало 77%, доходя в случае кедрового стланика до 96,6%.

#### **Отличительная характеристика эфирных масел сосен при интродукции в Беларуси.**

Масло, полученное гидродистилляцией из хвои *P. koraiensis* [8], содержало в качестве доминирующих компонентов лимонен (27,9%),  $\alpha$ -пинен (23,4%) и  $\beta$ -пинен (12,9%). В образце эфирного масла из ЦБС НАН Беларуси также преобладали лимонен и  $\alpha$ -пинен, однако количество  $\beta$ -пинена было значительно ниже (4,02%).

В эфирном масле сосны румелийской из Македонии установлено наличие большого количества  $\alpha$ -пинена (36,5%) и гермакрена D (11,4%). [9]. В образце эфирного масла сосны румелийской из ЦБС НАН Беларуси содержание  $\alpha$ -пинена было значительно выше, а содержание гермакрена D наоборот ниже (4,3%). Также в образце эфирного масла из ЦБС высоким было содержание борнилацетата в сравнении с образцом македонского происхождения (6,8%). В образце эфирного масла сосны румелийского греческого происхождения [9] установлено присутствие значительного количества цитронеллола



(13,4%), тогда как в эфирном масле из ЦБС наличие данного компонента не наблюдалось. Также существенные отличия образцов греческого и белорусского происхождения заключались в содержании  $\alpha$ -пинена: в греческом растении его было 23,1%.

Образец эфирного масла сосны обыкновенной из ЦБС НАН Беларуси выделялся значительным содержанием  $\alpha$ -пинена (40 %) в сравнении с образцом, проанализированным в статье [11]. Еще более существенные отличия установлены в накоплении кадиненов: их содержание в образце из ЦБС не превышало 2,2%.

#### **Кластерный анализ состава эфирных масел сосны.**

На основании кластерного анализа изученных образцов установлено, что по составу монотерпенов наиболее близки между собой эфирные масла сосны обыкновенной *P. sylvestris* L. и гибрида *P. peuce* Griseb. x *P. stobus* L. (расстояние ~ 1 ед.). Выраженной индивидуальностью обладали эфирные масла *P. griffithii* Hoff ex Thomson и *P. pumila* (Pall.) Regel, последний удален от других образцов на расстояние более 5 ед. (рис. 1).

Установлено, что по составу терпеноидов наиболее удалена от других образцов сосна горная (расстояние ~ 4,5 ед.) (рис. 2). Две группы, в первую из которых можно отнести с. Веймутова, с. Гриффита, с. сибирскую, а во вторую – с. обыкновенную, с. румелийскую, с. кедровую корейскую и гибрид *P. peuce* Griseb. x *P. stobus* L., имели между собой наименьшие различия и были удалены друг от друга на расстояние 1,7 ед.

#### **Антирадикальная активность эфирных масел сосны.**

В результате изучения антирадикальных свойств эфирных масел сосны на примере модельной реакции с катион-радикалами АБТС<sup>+</sup>• установлено, что наибольшей антирадикальной активностью обладает масло сосны горной. Его антирадикальная активность спустя 1 мин после начала реакции была наибольшей (таблица 3). Также высоким этот показатель был и у сосны Гриффита. В группу с умеренной антирадикальной активностью можно отнести сосны, показатель антирадикальной активности которых находился в диапазоне 3 – 6  $10^{-3}$  ммоль Тролокс/мл. Приблизительно в 10 раз меньше антирадикальная активность была у сосен Шверина, обыкновенной и гибрида *P. peuce* Griseb. x *P. stobus* L. В литературе мало данных, посвященных антиоксидантным свойствам эфирных масел сосны. Авторы [12] отмечают существенное влияние среды на антиоксидантные свойства эфирного масла сосны горной и некоторых терпеновых соединений, в том числе ими было установлена слабая антиоксидантная активность эфирного масла сосны горной в водной среде и ее значительное повышение в липофильных тест- системах. То же самое показано для дельта-3-карена, камфена,  $\alpha$ -пинена, лимонена и терпинолена. Ранее было показано отсутствие антирадикальной активности у лимонена,  $\beta$ -кариофиллена, линалоола в системе с АБТС<sup>+</sup>• [6].

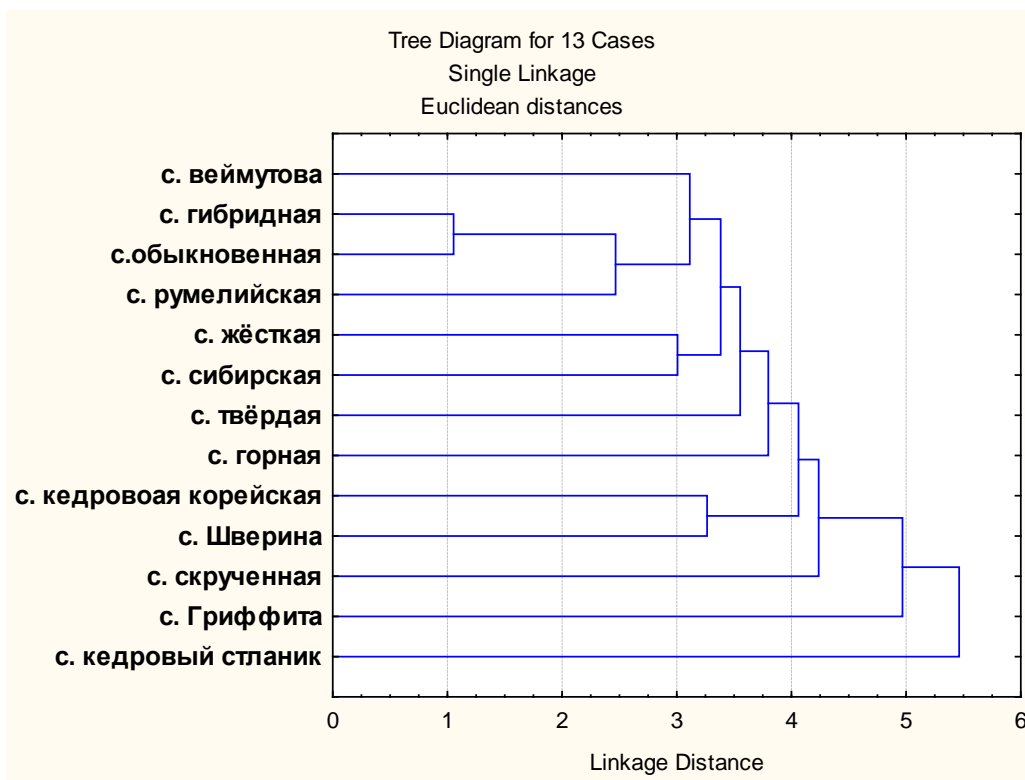


Рисунок 1 - Дендрограмма на основе компонентного состава монотерпенов эфирных масел представителей рода *Pinaceae*

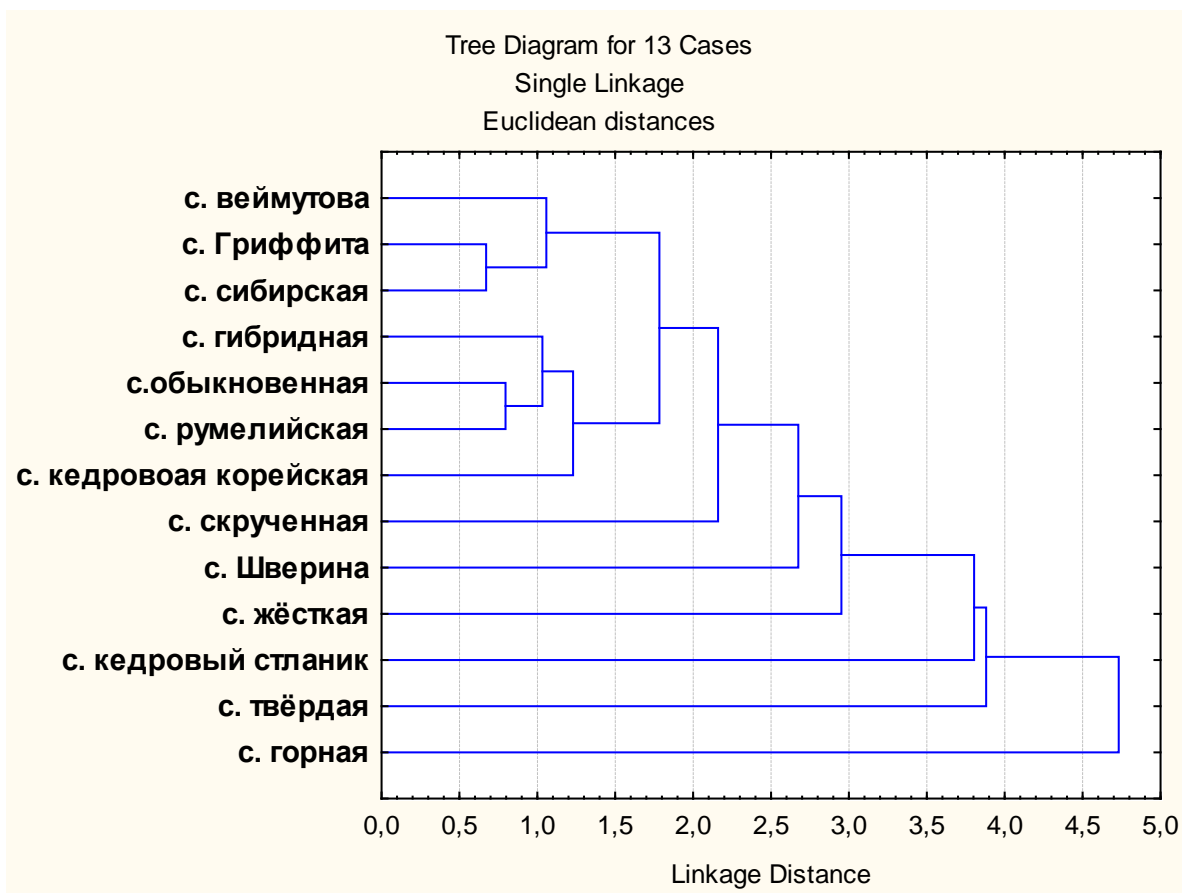


Рисунок 2 - Дендрограмма на основе компонентного состава терпеноидов эфирных масел представителей рода *Pinaceae*

В данном случае оказалось сложным связать напрямую величину проявляемой антирадикальной активности с особенностями состава эфирных масел сосен. Очевидно, в данном случае следует рассматривать эфирное масло каждого вида как сложную многокомпонентную систему соединений со сложным механизмом антирадикального действия, обусловленным коэргизмом отдельных компонентов и продуктов их реакции с катион-радикалами.

Таблица 3. - Антирадикальная активность эфирных масел сосны

Эфирное масло	АП <sub>60</sub> , 10 <sup>2</sup>	АРА <sub>60</sub> , 10 <sup>3</sup> ммоль Тролокс/мл
<i>P. griffithii</i>	4,8	12,6
<i>P. mugo</i>	7,4	19,4
<i>P.x schwerinii</i>	0,1	0,3
<i>P. sylvestris</i>	0,2	0,5
<i>P. peuce x P. stobus</i>	0,3	0,6
<i>Pinus cembra</i>	1,3	3,3
<i>P. peuce</i>	1,6	4,1
<i>P. ponderosa</i>	1,9	5,1
<i>P. sibirica</i>	2,2	5,8
<i>P. koraiensis</i>	2,0	5,2

### Выводы.

Анализ образцов эфирных масел различных видов сосны, интродуцированных в ЦБС НАН Беларуси, показал, что представители этого рода имеют ряд общих особенностей в накоплении терпеновых соединений эфирных масел. Основными терпенами сосен являются пинены, у ряда видов установлено присутствие значительных количеств Δ<sup>3</sup>-карена. Терпеноиды изученных видов не отличались разнообразием. Установлен ряд индивидуальных особенностей компонентного состава эфирных масел у некоторых видов рода *Pinus* при интродукции в Беларусь. Кластерный анализ состава эфирных масел продемонстрировал наибольшую индивидуальность для монотерпенов эфирного масла кедрового стланика и терпеноидов сосны горной, которая обладала также наибольшей антирадикальной активностью.

### Список литературы

1. Шкутко, Н.В. Хвойные экзоты Белоруссии и их хозяйственное значение / Н.В. Шкутко.- Мн.: Наука и техника, 1970. - С.160 - 238.
2. Price, R.A., Liston A., Strauss S.H. Phylogeny and systematic of *Pinus* // Richardson, D.M. (ed.), Ecology and Biogeography of *Pinus*. - Cambridge University Press, 1998. - P.49-68.
3. Кременецкий С.И.; Ермолаев С.П. Эфирное масло кедрового стланика - перспективный продукт внутреннего и внешнего рынков. /Труды Дальневост. науч.-исслед. ин-т лесн. хоз-ва. Хабаровск, 2005; Вып. 38. - С. 250-253.
4. Antibacterial and antifungal effects of essential oils from coniferous trees / E.J. Hong [et al] // Biol. Pharm. Bull. – 2004. – V. 27. - P. 863–866.
5. 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.
6. Шутова, А.Г. Антирадикальная активность индивидуальных фенольных и терпеновых соединений, входящих в состав эфирных масел семейства *Lamiaceae* // Молекулярная медицина и биохимическая фармакология: Материалы республиканской науч. конф. Гродно, 2007. С. 215 – 223.
7. Компонентный состав эфирных масел видов рода *Abies* (*Pinaceae*) в условиях интродукции в Беларусь / А.Г.Шутова [и др.]// Растительные ресурсы. - 2009, вып. 4. – С.

60-67.

8. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oil from Cones of *Pinus koraiensis* / Lee Jeong-Ho [et al]. – 2008. – V. 18. – P. 497–502.

9. Variability of the needle essential oils of *Pinus peuce* from different populations in Montenegro and Serb / [Nikolić B.](#) [et al]// [Chem Biodivers.](#) - 2008. – V.5. – P.1377-1388.

10. Chemical composition of essential oils from needles and twigs of balkan pine (*Pinus peuce grisebach*) grown in Northern Greece / P.K. Koukos // [J Agric Food Chem.](#) 2000. – V. 48. - P.1266-1268.

11. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной / Н.В. Чекушкина [и др.] // Химия растительного сырья. - 2008. - №2. - С. 87–90.

12. Antioxidative properties of the essential oil from *Pinus mugo* / J. Grassmann [et al] // [J Agric Food Chem.](#) – 2003. –V. 51. – P. 7576-7582.