

УДК 615.322

СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ PICEAE ABIETIS (PINACEAE)

Гуляев Д.К., Белоногова В.Д., Мащенко П.С.

ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия»

Министерства здравоохранения Российской Федерации, Пермь, e-mail: dkg2014@mail.ru

Проведено изучение влияния условий произрастания, времени года на изменчивость компонентного состава эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной. Объектами исследования служили образцы древесной зелени ели обыкновенной, собранные в Ильинском районе Пермского края в течение 2014 года. Компонентный состав эфирного масла исследовали на газовом хроматографе марки Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975S. В результате исследования было установлено, что основным компонентом во всех образцах сырья является борнилацетат. Также отмечается высокое содержание камфары, борнеола, Δ^3 -карена, лимонена, α -пинена. В компонентном составе эфирного масла преобладает в основном монотерпеновая фракция. Содержание основных компонентов эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной подвержено сезонным изменениям. Установлено, что на содержание большинства компонентов эфирного масла значительное влияние оказывает место произрастания. Тунбергол и сейшеллен обнаружены в эфирном масле древесной зелени ели обыкновенной впервые.

Ключевые слова: ель обыкновенная, эфирное масло, древесная зелень, содержание компонента

SEASONAL VARIABILITY OF THE COMPONENT COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL OF WOODY GREENS OF SPRUCE PICEAE ABIETIS (PINACEAE)

Gulyaev D.K., Belonogova V.D., Maschenko P.S.

Perm State Pharmaceutical Academy of the Ministry of Health of Russian Federation, Perm,
e-mail: dkg2014@mail.ru

The study of the influence of growing conditions, time of year on variability of the component composition of the essential oil of woody greens of spruce. The objects of study were samples of woody greens of spruce collected in Ilyinsky district of the Perm Territory during 2014. The component composition of the essential oil was investigated by gas chromatography Agilent 7890A brand with a mass selective detector Agilent 5975S. The study found that the main component of all the samples of raw materials is bornylacetate. As a high content of camphor, borneol, Δ^3 -carene, limonene, α -pinene. The component composition of the essential oil is mainly dominated by monoterpene fraction. The main components of the essential oil of woody greens of spruce subject to seasonal changes. It was found that the content of most of the components of the essential oil is significantly affected locus. Tunbergol and Seychelles found in the essential oil of wood greens of spruce for the first time.

Keywords: Spruce, essential oil, woody greens, the content of the component

Эфирные масла относятся к наиболее важному классу биологически активных веществ древесной зелени хвойных растений. Эфирные масла – сложная смесь терпеновых углеводородов и их производных, продуцируемых в условиях жизнедеятельности самого растения [1, 10].

Эфирные масла высокоактивные субстанции, проявляющие антимикробную, антиоксидантную, ранозаживляющую и другие виды активности [7–10].

Состав эфирного масла хвойных растений не постоянен в течение года, о чем свидетельствуют данные некоторых исследователей [4, 5]. Обменные процессы в течение года, в древесной зелени проходят с разной интенсивностью. Каждое время года для растения связано с определенными процессами развития, координально отличающимися друг от друга. В этой связи представляет интерес изучение изменчивости компонентного состава эфирного масла

древесной зелени ели обыкновенной, в зависимости от времени года и места произрастания растения.

Целью нашего исследования являлось изучение влияния времени года, местообитания на изменчивость компонентного состава эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили 16 образцов древесной зелени ели обыкновенной, собранных в Ильинском районе Пермского края. Образцы собраны в разных местах произрастания. Сырье хранили в холодильнике и исследовали на второй день после сбора.

Эфирное масло получали гидродистилляцией древесной зелени с помощью аппарата Гинзберга по методу 1 ГФ XI [3]. Для хроматографического исследования эфирное масло отбирали из приемника одно-разовым шприцем и запаивали в ампулы. Хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла ели обыкновенной проводили на газовом хромато-

графе Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C. Температура испарителя 250°C, t° колонки – 70°C, выдерживается в течение 5 минут, а затем повышается до 310°C со скоростью 10° в минуту

и выдерживается в течение 10 минут. Температура интерфейса – 310°C, объём вводимой пробы 1 микролитр, газ носитель гелий, деление потока – 1:10, ионизация методом электронного удара.

Таблица 1

Объекты исследования

Номер образца	Тип фитоценоза
Образец № 1	Ельник зеленомошник, правый берег реки Обва (ель около 30 лет)
Образец № 2	Сосняк зеленомошник, левый берег реки Обва (ель около 30 лет)
Образец № 3	Ельник брусничник (ель около 30 лет)
Образец № 4	Смешанный лес (ель около 30 лет)

Таблица 2

Компонентный состав эфирного масла зимних образцов

№ п/п	Компонент	Содержание в % (от цельного эфирного масла) Образцы			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	β-Пинен	5,64	1,76	6,19	3,43
2	β-Мирцен	5,04	2,32	6,63	2,46
3	α-фелладрен	0,17	0,31	–	–
4	Δ ³ -Карен	10,65	12,05	–	–
5	4-Карен	–	–	1,33	–
6	Лимонен	26,92	20,36	23,98	–
7	α-Пинен	0,57	4,0	19,48	10,22
8	α-Терпинолен	–	1,82	–	–
9	Фенхол	0,21	0,15	–	0,24
10	Камфора	8,06	3,06	6,71	2,23
11	Изоборнеол	0,26	–	–	0,14
12	Борнеол	10,22	4,18	–	3,39
13	Терпинен-4-ол	1,43	1,06	0,82	1,77
14	α-Терпинеол	3,20	–	–	6,89
15	Фенхилацетат	0,10	–	–	–
16	Камфенол	0,16	–	–	–
17	Цитронелол	–	–	–	0,65
18	Борнилацетат	12,27	36,33	13,46	36,95
19	α-Лонгипинен	0,10	0,43	1,70	1,97
20	Сейшеллен	0,37	1,26	4,47	3,25
21	Циклоизосативен	–	–	–	0,33
22	Кариофиллен	–	0,22	0,97	2,89
23	α-Кариофиллен	–	0,27	0,52	3,06
24	α-Кубебен	–	–	–	0,23
25	α-Мууролен	1,09	0,76	0,44	1,13
26	α-Бергамотен	–	–	0,11	–
27	α-Фарнезен	0,12	0,09	–	–
28	Аромадендрен	0,12	–	–	–
29	α-Бисаболен эпоксид	0,23	–	0,34	–
30	α-Бисаболол	–	0,32	–	0,39
31	Спатуленол	–	0,57	–	0,46
32	Мууролол	0,97	0,74	0,72	1,88
33	α-Кадинол	1,07	1,01	0,82	2,15

Примечание. – отсутствие компонента.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате исследования было установлено, что в составе эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной доминируют монотерпены. Их процентное соотношение более 70% от общей массы веществ. Наблюдается высокое содержание борнилацетата, лимонена, α -пинена, борнеола, камфоры, Δ^3 -карена.

Во всех образцах основу эфирного масла составляют 8–10 компонентов с содержанием каждого более 2% от цельного масла. Остальные компоненты содержатся в гораздо меньшем количестве или могут отсутствовать.

Изучение компонентного состава зимних образцов показало, что в эфирном масле содержится около 34 компонентов независимо от местообитания (табл. 2).

Доминирующим компонентом во всех зимних образцах является борнилацетат, для лимонена, Δ^3 -карена наблюдается самое высокое содержание в течение года.

Наблюдается зависимость по содержанию между борнилацетатом и борнеолом, Δ^3 -кареном и α -пиненом, Δ^3 -кареном и лимоненом, борнилацетатом и α -пиненом, борнеолом и α -пиненом, борнилацетатом и лимоненом. При увеличении содержания одного компонента уменьшается содержание другого компонента пары.

Обнаружено, что борнилацетат, являясь основным компонентом, может оказывать влияние на содержание большинства компонентов эфирного масла.

В образце № 4 отсутствует лимонен, при достаточно высоком содержании его в остальных зимних образцах. На фоне уменьшения содержания лимонена наблюдается увеличение содержания борнилацетата, что указывает на определенное взаимодействие между двумя компонентами.

В образцах № 1 и № 2 Δ^3 -карен присутствует в значительном количестве, при этом наблюдается корреляция по содержанию с α -пиненом. В образцах № 3, 4 наблюдается обратная зависимость.

Таблица 3

Компонентный состав эфирного масла весенних образцов

№ п/п	Компонент	Содержание в % (от цельного эфирного масла)			
		Образцы			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	β -Пинен	7,96	1,64	1,62	3,74
2	β -Мирцен	2,97	1,32	1,52	1,74
3	Δ^3 -Карен	1,47	0,15	–	0,16
4	Лимонен	–	14,73	14,38	18,08
5	Оцимен	–	–	0,40	1,24
6	α -Пинен	0,48	3,49	2,37	5,70
7	Фенхол	0,21	0,36	0,28	0,28
8	Камфора	5,62	0,43	6,11	3,75
9	Изоборнеол	0,42	0,93	–	–
10	Борнеол	11,12	20,02	11,90	7,24
11	Терпинен-4-ол	1,65	1,13	0,94	0,99
12	α -Терпинеол	6,19	4,97	3,82	3,49
13	Камфенол	–	0,10	–	–
14	Борнилацетат	29,24	29,41	35,24	32,56
15	α -Лонгипинен	–	–	0,90	–
16	Сейшеллен	–	–	0,50	1,22
17	Кариофиллен	0,96	–	0,39	0,74
18	α -Кариофиллен	1,34	0,19	0,41	0,88
19	Копэн	0,40	–	–	–
20	α -Мууролен	1,44	0,86	1,78	0,80
21	НерOLIDOL	0,26	–	0,17	–
22	α -Бергамотен	–	–	0,21	0,98
23	α -Фарнезен	–	–	–	0,17
24	Аромандрен	0,23	0,16	–	–
25	α -Бисаболол	–	–	–	0,11
26	Спатуленол	0,85	0,66	–	0,66
27	α -Цедрен	–	0,11	–	–
28	Мууролол	2,41	1,97	1,19	1,12
29	α -Кадинол	2,55	2,24	1,42	1,31
30	Сквален	2,84	–	–	–

Содержание камфоры, так же существенно варьирует в зависимости от фитоценоза и влияет на уровень борнилацетата.

В образце № 4 увеличено содержание некоторых сесквитерпенов: кариофиллена, α -кариофиллена, мууролола, α -кадинола.

Основным компонентом эфирного масла весенних образцов также является борнилацетат (табл. 3). Обнаружено высокое содержание: борнеола, β -пинена, лимонена. Отмечается самое низкое содержание каренов в течение года. Δ^3 -Карен обладает местным раздражающим действием, поэтому уменьшение содержания Δ^3 -карена в весенних образцах является положительным моментом, улучшающим потребительские характеристики эфирного масла.

Самое высокое содержание борнеола в течение года отмечено весной, кроме того

как и зимой наблюдается корреляция по содержанию с камфорой.

Содержание лимонена весной остается достаточно высоким во всех образцах, за исключением образца № 1. Отсутствие лимонена в образце № 1 может быть связано с увеличением содержания β -пинена и α -терпинеола.

В летних образцах также основным компонентом остается борнилацетат (табл. 4). Уменьшение содержание борнилацетата в образце № 1, связано с увеличением содержания лимонена, α -пинена и борнеола.

В образце № 2 отсутствуют β -пинен, β -мирцен, Δ^3 -карен, постоянно присутствующие в эфирном масле древесной зелени. Вместо Δ^3 -карена в составе эфирного масла присутствует 2-карен. На фоне этого увеличивается содержание камфоры.

Таблица 4

Компонентный состав эфирного масла летних образцов

№ п/п	Компонент	Содержание в % (от цельного эфирного масла) Образцы			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	β -Пинен	6,85	–	2,94	2,76
2	β -Мирцен	4,39	–	2,52	2,42
3	α -фелладрен	0,18	–	–	–
4	2-Карен	–	2,05	–	–
5	Δ^3 -Карен	0,33	–	10,83	5,97
6	4-Карен	–	–	0,11	1,41
7	Лимонен	26,96	1,13	16,94	19,14
8	Оцимен	–	–	0,75	–
9	α -Терпинолен	1,85	–	–	–
10	α -Пинен	12,62	1,16	0,37	–
11	Фенхол	0,21	0,61	0,18	0,18
12	Камфора	4,79	11,90	1,61	2,50
13	Изоборнеол	0,28	0,34	–	–
14	Борнеол	8,33	7,63	3,60	2,50
15	Терпинен-4-ол	0,74	1,25	1,31	0,35
16	α -Терпинеол	2,08	3,53	3,19	0,81
17	Борнилацетат	22,13	30,29	32,93	39,19
18	α -Лонгипинен	0,46	0,67	1,43	–
19	Циклоизосативен	0,09	–	–	–
20	Бициклогермакрен	–	–	–	0,43
21	Сейшеллен	0,81	2,40	1,25	0,35
22	Сантолина триен	–	–	0,20	–
23	Кариофиллен	–	1,77	0,53	0,16
24	α -Кариофиллен	–	–	0,90	–
25	Копэн	–	–	0,27	–
26	α -Кубебен	–	–	0,51	–
27	α -Мууролен	0,46	–	1,34	1,87
28	Неролидол	0,18	–	–	0,12
29	α -Фарнезен	–	0,61	–	0,12
30	Туйопсен	–	–	–	0,12
31	α -Бисаболол	–	0,29	–	–
32	Спатуленол	–	0,38	–	–
33	Мууролол	0,29	1,0	1,67	2,20
34	α -Кадинол	0,31	2,25	2,18	2,70

Таблица 5

Компонентный состав эфирного масла осенних образцов

№ п/п	Компонент	Содержание в % (от цельного эфирного масла)			
		Образцы			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
1	β-Пинен	24,56	2,23	1,93	2,45
2	β-Мирцен	8,05	4,02	0,93	1,88
3	α-фелладрен	0,21	–	–	0,15
4	Δ ³ -Карен	0,10	–	–	–
5	4-Карен	24,46	–	0,92	–
6	Лимонен	–	–	9,97	14,64
7	Оцимен	2,70	–	–	–
8	α-Терпинолен	–	1,63	–	0,95
9	α-Пинен	0,66	9,70	7,64	9,91
10	Фенхол	–	0,11	–	0,22
11	Камфора	3,06	11,56	1,07	1,69
12	Изоборнеол	–	0,22	–	0,14
13	γ-Терпинен	–	0,39	–	–
14	Борнеол	3,06	12,94	1,37	2,12
15	Терпинен-4-ол	0,98	1,37	0,60	1,0
16	α-Терпинеол	0,27	6,02	0,41	2,63
17	Борнилацетат	23,64	30,26	44,40	38,32
18	α-Лонгипинен	0,89	0,46	1,04	1,0
19	Изомиокорен	–	0,91	–	–
20	α-цедрен	–	–	1,04	0,16
21	Сейшеллен	1,22	–	–	1,38
22	Кариофиллен	0,83	1,77	–	–
23	α-Кариофиллен	1,03	–	0,22	–
24	Копэн	–	0,17	–	0,34
25	α-Мууролен	0,23	1,52	0,72	0,88
26	НерOLIDOL	–	–	–	0,25
27	α-Бергамотен	–	–	–	0,19
28	α-Фарнезен	0,13	0,29	0,18	–
29	Аромадендрен	0,64	0,25	1,41	0,15
30	α-Бисаболол	–	–	–	0,20
31	Спатуленол	–	0,12	–	–
32	Мууролол	–	1,90	3,28	2,57
33	α-Кадинол	–	2,12	4,09	2,89
34	Тунбергол	–	–	5,04	–

С медицинской точки зрения, увеличение содержания камфоры в эфирном масле представляет определенный интерес. Камфора входит в состав некоторых сердечно-сосудистых препаратов. Применяется и самостоятельно при острой и хронической сердечной недостаточности, гипотонии, как стимулятор дыхания [2].

Доминирующим компонентом древесной зелени осенью, как и на протяжении всего года, является борнилацетат (табл. 5). В образце № 1 вновь наблюдается снижение содержания борнилацетата, что связано прежде всего с увеличением содержания β-пинена, β-мирцена и 4-карена.

Содержание камфоры и борнеола наибольшее в образце № 2, при достаточно низком содержании в остальных образцах, отсутствуют лимонен и карены.

Установлено, что осенью в образцах самое низкое содержание лимонена, Δ³-карена отсутствует, кроме образца № 1, где его содержание незначительно. Исходя из исследований, можно отметить два максимума по содержанию Δ³-карена зимой и летом.

В образце № 3 обнаружен тунбергол, относящийся к классу сесквитерпенов.

Стоит отметить достаточно высокое содержание тунбергола по сравнению с остальными сесквитерпенами (5,04%).

Тунбергол и сейшеллен – обнаружены нами в эфирном масле древесной зелени ели обыкновенной впервые.

Основные сезонные изменения в компонентном составе эфирного масла происходят в основном в монотерпеновой фракции. Монотерпены содержатся в гораздо большем количестве, и на протяжении всего года компонентный состав их варьируется.

Фитоценоз оказывает значительное влияние на содержание отдельных компонентов. Например: осенью в образце № 1 (ельник-зеленомошник) 4-карена содержится 24,46%, а в остальных осенних образцах 4-карена отсутствует, либо содержится в незначительном количестве. Это может быть связано с особенностями внешней среды, а также с внутренними процессами в растении, происходящими в момент сбора.

Заключение

Таким образом, проведено изучение сезонной динамики накопления компонентов эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной, в зависимости от времени года, типа фитоценоза.

Установлено, что содержание отдельных компонентов эфирного масла, варьируется в зависимости от времени года и условий произрастания.

Основным компонентом на протяжении всего года является борнилацетат. Во всех образцах эфирного масла содержится от 8 до 10 компонентов, содержание которых на протяжении года остаётся более 2%.

Так как основные компоненты эфирного масла отмечены во всех образцах в течение всего года, то можно рекомендовать заготовку древесной зелени ели обыкновенной для получения эфирного масла круглогодично.

Список литературы

1. Войткевич С.А., Хейфиц Л.А. От древних благовоний к современной парфюмерии и косметике. – М., 1997. – 215 с.
2. Головкин Б.Н., Руденская Р.Н., Трофимова И.А., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения: – М., 2001. – Т. 2. – 764 с.
3. Государственная фармакопея СССР. XI изд. – М., 1990. – Вып. 1. – С. 290–295.
4. Кисловская Т.П. Биологически активные вещества культур сосны и ели Среднего Урала // Лесные биологические вещества: матер. Междун. Семинара. – Хабаровск, 2001. – С. 296–297.
5. Колесникова Р.Д., Тагильцев Ю.Г. Особенности химического состава и физико-химических характеристик хвойных эфирных масел разных стран мира // Лесные биологические вещества: матер.междун. семинара. – Хабаровск, 2001. – С. 202–207.

6. Лоулес Д. Энциклопедия ароматических масел. – М., 2000. – 287 с.

7. Струкова А.А., Ефремов А.А., Гонтова Л.С. Воздействие эфирных масел Сибирского региона на условно-патогенные микроорганизмы // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 79–82.

8. Тырков А.Г. Антимикробная активность эфирных масел, выделенных из растений Астраханского региона // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2012. – № 2. – С. 8–9.

9. Chalchat J.C., Chiro F., Garry R., Lacosete J., Santos V. Photochemical hydroperoxidation of terpenes: Antimicrobial activity of α -pinene, β -pinene, and limonene hydroperoxides. J Essent Oil Res 12, 2000. – С. 125–126.

10. Hong E.J. Antibacterial and antifungal effects of essential oils from coniferous trees // Biol. Pharm. Bull. – 2004. – V. 27. – P. 863–866.

Referens

1. Vojtkevich S.A., Hejfic L.A. Ot drevnih blagovonij k sovremennoj parfjumerii i kosmetike. M., 1997. 215 p.

2. Golovkin B.N., Rudenskaja R.N., Trofimova I.A., Shreter A.I. Biologicheski aktivnye veshhestva rastitelnogo proishozhdenija: M., 2001. T. 2. 764 p.

3. Gosudarstvennaja farmakopeja SSSR. XI izd. M., 1990. Vyp. 1. pp. 290–295.

4. Kislovskaja T.P. Biologicheski aktivnye veshhestva kultur sosny i eli Srednego Urala // Lesnye biologicheskie veshhestva: mater. Mezhdun. Seminara. Habarovsk, 2001. pp. 296–297.

5. Kolesnikova R.D., Tagilcev Ju.G. Osobennosti himicheskogo sostava i fiziko-himicheskikh harakteristik hvojnih jefirnyh masel raznyh stran mira // Lesnye biologicheskie veshhestva: mater.mezhdun. seminar. Habarovsk, 2001. pp. 202–207.

6. Loules D. Jenciklopedija aromaticeskikh masel. M., 2000. 287 p.

7. Strukova A.A., Efremov A.A., Gontova L.S. Vozdejstvie jefirnyh masel Sibirskogo regiona na uslovno-patogennye mikroorganizmy // Himija rastitelnogo syrja. 2009. no. 4. pp. 79–82.

8. Tyrkov A.G. Antimikrobnaja aktivnost jefirnyh masel, vydelennyh iz rastenij Astrahanskogo regiona // Vestnik Altajskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2012. no. 2. pp. 8–9.

9. Chalchat J.C., Chiro F., Garry R., Lacosete J., Santos V. Photochemical hydroperoxidation of terpenes: Antimicrobial activity of α -pinene, β -pinene, and limonene hydroperoxides. J Essent Oil Res 12, 2000. pp. 125–126.

10. Hong E.J. Antibacterial and antifungal effects of essential oils from coniferous trees // Biol. Pharm. Bull. 2004. V. 27. pp. 863–866.

Рецензенты:

Солонина А.В., д.фарм.н., профессор, заведующий кафедрой УЭФ, ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Пермь;

Алексеева И.В., д.фарм.н., профессор кафедры фармацевтической технологии, ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Пермь.