

**БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА:
ЭФИРНЫЕ МАСЛА РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *PINACEAE***

Растения синтезируют большое число соединений, относящихся к веществам так называемого специализированного обмена клетки. У хвойных растений такими соединениями являются прежде всего терпены и терпеноиды эфирных масел.

Терпеновые соединения выполняют защитную функцию в растениях, обеспечивая выживание растений при контакте с бактериями, вирусами, грибами, насекомыми и при воздействии неблагоприятных условий окружающей среды. По числу отдельных представителей с установленной химической структурой терпеноиды превосходят все другие классы природных соединений (на сегодняшний день их насчитывается более 10 тыс.).

Соединения группы терпенов, полученные из хвойных пород деревьев, благодаря своим уникальным фармакологическим свойствам находят все более широкое применение при лечении различных патологических состояний. Терпеноидсодержащие лекарственные средства на основе веществ, синтезируемых хвойными, успешно используются при лечении ожогов, ран и гнойно-воспалительных процессов, стимулируют неспецифический иммунный ответ, нормализуют гемодинамику пораженной области и активизируют процессы регенерации тканей [1]. Установлено, что терпеновые соединения могут проявлять обезболивающее, противовоспалительное, ранозаживляющее, антимикробное, противовирусное, антигистаминное, иммуномодулирующее, противоопухолевое, спазмолитическое, успокаивающее действие [1].

Видовой состав хвойных растений Беларуси беден, хотя природные условия достаточно благоприятны для произрастания хвойных пород [2]. Поэтому интродукция в Беларусь различных видов хвойных растений, начавшаяся со второй половины XVIII в., продолжается до настоящего времени. В течение многих лет проводятся работы по интродукции хвойных растений в ЦБС НАН Беларуси. В результате эколого-биологического изучения особенностей интродуцированных древесных растений развиты теоретические положения о влиянии географического происхождения растений на их сезонное развитие и продуктивность, выявлены основные закономерности адаптации древесных растений при интродукции в Беларусь (Мельник С. П., Нестерович Н. Д., Шкутко Н. В., Гаранович И. М. и др.).

В отделе биохимии и биотехнологии растений ЦБС НАН Беларуси (заведующий – академик, д-р биол. наук В. Н. Решетников) активно ведется иссле-

дование биологически активных веществ хвойных пород. В результате выполнения ряда научно-исследовательских работ и грантов, в том числе в сотрудничестве с учеными Белорусского государственного университета, получен обширный массив данных по составу и биологической активности эфирных масел хвойных растений, интродуцированных в ЦБС. В данной работе приведены результаты скрининга состава эфирных масел ряда хвойных пород семейства *Pinaceae*, перспективных для широкого использования в экономике и лесном хозяйстве Беларуси, в том числе в качестве источника получения терпеновых соединений. Проанализированы эфирные масла 21 вида семейства *Pinaceae*, в том числе 13 видов рода *Pinus*, 4 видов рода *Abies*, 3 видов рода *Larix* и 1 вида рода *Tsuga*. В результате их газохроматографического анализа установлены особенности состава и распределения терпеновых соединений.

Состав эфирных масел рода *Pinus*. Отличительной чертой эфирных масел сосен считается высокое содержание пиненов. Среди изученных образцов эфирных масел различных представителей рода *Pinus* (*P. sibirica* Du Tour (сосна кедровая сибирская), *P. pumila* (Pall.) Regel (с. кедровая стланиковая), *P. koraiensis* Sieb. et Zucc. (с. кедровая корейская), *P. peuce* Griseb. (с. румелийская), *P. peuce* Griseb. × *P. strobus* L., *P. strobus* L. (с. Веймутова), *P. mugo Turra* (с. горная), *P. ponderosa Douglas* (с. твердая), *P. × schwerinii* Fitschen. (с. Шверина), *P. contorta Douglas ex Loudon* (с. скрученная), *P. griffithii* Hoff ex Thomson (с. Гриффита), *P. sylvestris* L. (с. обыкновенная), *P. rigida* Mill. (с. жесткая)) можно выделить 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. В то же время такие виды, как сосна горная, кедровый стланник 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 пихт, другого рода *Pinaceae*. Для представителей рода *Pinus* количественное соотношение α - и β -пиненов было индивидуальным в зависимости от видовой принадлежности растения. Так, если для сосны Веймутовой и сосны жесткой α/β -пинен-соотношение было приблизительно равным 1, то для сосен горной, Гриффита, корейской, обыкновенной, сибирской показано преобладание α -пинена, а для сосны твердой, напротив, в подавляющем количестве присутствовал β -пинен (β/α -пинен-соотношение для этого вида равнялось 6).

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

У ряда видов сосен установлено присутствие значительного количества Δ -3-карена. Причем у сосны горной, кедрового стланника, сосны скрученной

содержание данного соединения составляло более 20%. В то же время в эфирном масле сосны жесткой не было обнаружено Δ -3-карена, а у сосен корейской, румелийской и сибирской его было менее 2%.

В целом терпеноиды сосен не отличались разнообразием: в их составе обнаружено лишь 3 представителя класса спиртов, 4 – эфиров и 1 кетон – крптон, установленный лишь у сосен Веймутовой, жесткой и скрученной.

В изученных 13 образцах эфирного масла сосен было установлено наличие лишь двух ациклических монотерпенов: β -мирцена и цис- β -оцимена, причем последнее соединение присутствовало лишь у четырех представителей рода *Pinus*. В группу карбоциклических монотерпенов наибольший количественный вклад вносили бициклические монотерпены, в том числе пинены и Δ -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 β -пинен.

В составе эфирных масел в аналитически значимых количествах обнаружено 7 моноциклических монотерпенов, среди которых основными являлись лимонен, β -фелландрен и α -терпинолен, при этом два вида сосны, сосна Шверина и сосна кедровая корейская, отличались повышенным биосинтезом как лимонена, так и α -терпинолена. Кедровый стланик отличался относительно равномерным распределением этих трех монотерпенов, а в эфирных маслах сосны горной и сосны скрученной (подрод *Pinus*) преобладал β -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, β -бизаболен был обнаружен лишь в эфирном масле кедрового стланика, транс- α -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%.

Установлены некоторые различия в составе эфирных масел рода *Pinus* из коллекции ЦБС НАН Беларуси по сравнению с литературными данными по присутствию терпеновых соединений в эфирных маслах сосен различного происхождения. Масло, полученное гидродистилляцией из хвои *P. koraiensis* [3], содержало в качестве доминирующих компонентов лимонен (27,9%), α -пинен (23,4%) и β -пинен (12,9%). В образце эфирного масла из ЦБС НАН Беларуси также преобладали лимонен и α -пинен, однако количество β -пинена было значительно ниже (4,02%).

В эфирном масле сосны румелийской из Македонии установлено наличие большого количества α -пинена (36,5%) и гермакрена D (11,4%). [4]. В образце эфирного масла сосны румелийской из ЦБС НАН Беларуси содержание α -пинена было значительно выше, а содержание гермакрена D, наоборот, ниже

(4,3%). Также в образце эфирного масла из ЦБС высоким было содержание борнилацетата по сравнению с образцом македонского происхождения (6,8%).

В образце эфирного масла сосны румелийского греческого происхождения [4] 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 α -пинена. Образец эфирного масла сосны обыкновенной из ЦБС НАН Беларуси выделялся значительным содержанием α -пинена (40%) по сравнению с образцом, проанализированным в статье [5]. Еще более существенные отличия установлены в накоплении кадиненов: их содержание в образце из ЦБС не превышало 2,2%.

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

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.

Как установлено в результате газохроматографического анализа, всем изученным представителям рода *Abies* (пихта белая (*Abies alba* Mill.), пихта сибирская (*Abies sibirica* Ldb.), пихта почкочешуйная (*Abies nephrolepis* (Trautv.) Maxim.), пихта корейская (*Abies koreana* Wils.)) при интродукции в условиях Беларуси присущ ограниченный спектр структурных типов соединений терпеновой природы. Единственным представителем ациклических монотерпенов, присутствующим в значимом количестве в исследованных образцах эфирного масла, был мирцен. 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 в эфирном масле пихты сибирской (более 6%), тогда как эфирные масла других видов пихты содержали лишь небольшое количество этого соединения.

Соотношение α - и β -пиненов в эфирных маслах исследованных пихт зависело от вида таксона. Так, содержание β -пинена 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 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. Установлено, что общее содержание бицикличе-

ских монотерпенов в эфирном масле пихты корейской почти в 2 раза меньше, чем у пихты сибирской.

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%.

Среди ациклических сесквитерпенов установлено присутствие незначительного количества β -фарнезена 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 -бизаболена 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. В целом количество бициклических сесквитерпенов было достаточно высоким в эфирных маслах пихты белой (4,42%) и пихты корейской (3,72%).

Интересно наличие продуктов последовательной 1,3- и 6,1-цикликации неролидилдифосфата – α - и β -гимахаленов, а также трициклического сесквитерпена α -лонгипинена и тетрациклического сесквитерпена лонгициклена, которые присутствовали в наибольшем количестве в эфирном масле пихты белой.

Терпеноиды эфирных масел исследованных видов пихт отличались 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 борнил-ацетат. 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 и его производные присутствовали во всех образцах эфирного масла и доминировали среди терпеноидов изученных видов пихт. Необычным было присутствие метилэвгенола в эфирном масле пихты почкочешуйной, нехарактерного для эфирных масел древесных пород фенольного соединения. Также эфирное масло этого растения выделялось относительно высоким содержанием элемола и сафрола.

Состав эфирных масел представителей родов *Larix* и *Tsuga*. Установлены особенности состава терпеновых соединений у трех видов рода *Larix* (лиственница американская (*Larix laricina* K. Koch.), лиственница даурская (*Larix dahurica* Turcz. et Trautv.), лиственница японская (*Larix leptolepis* Siebold et Zucc.) Endl. В эфирном масле лиственницы американской содержание лимонена более чем

в 5 раз превышало его количество в других видах этого рода. Содержание Δ -3-карена в эфирном масле лиственницы даурской (0,73%) было в значительной степени снижено по сравнению с его накоплением в других таксонах этого рода. В эфирном масле лиственницы японской идентифицированы α -кариофиллен (0,34%), Δ -кадинен (1,27%), в то время как в других видах этого рода наличия аналитических количеств этих веществ не установлено. 1,8-цинеол присутствовал в двух таксонах рода *Larix* и отсутствовал у лиственницы даурской.

Таким образом, анализ образцов эфирных масел различных видов рода *Pinus*, 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 -3-карена.

Эфирные масла четырех видов пихт, интродуцированных в ЦБС НАН Беларуси близки по набору входящих в их 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 борнил-ацетат. 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.

Эфирные масла трех видов рода *Larix* имеют существенные отличия в составе терпеновых соединений, в частности в содержании Δ -3 карена, α -кариофиллена, 1,8-цинеола. В эфирном масле лиственницы американской содержание лимонена в условиях Беларуси более чем в 5 раз превышает его количество в других видах этого рода.

Эфирные масла, извлеченные из охвоенных ветвей произрастающих либо успешно интродуцированных в условиях Беларуси растений семейства *Pinaceae*, согласно полученным данным, содержат в аналитически значимых количествах более 50 терпеновых соединений разнообразного строения, что позволяет рассматривать их как ценный источник биологически активных соединений для химической, фармацевтической, косметической промышленности.