ДИНАМИКА СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА В ХВОЕ *CUPRESSUS ARIZONICA* GREEN ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ХРАНЕНИИ

В.Н.ЕЖОВ, *доктор технических наук;*
Н.Ю.МАРЧУК; Б.А. ВИНОГРАДОВ
Никитский ботанический сад – Национальный научный центр

Введение

Среди видов рода *Cupressus* L. кипарис аризонский (*C. arizonica* Green) с позиций использования для озеленения населенных пунктов отличается легкостью размножения и высокой экологической толерантностью [4]. Этот вид является также перспективным сырьевым источником получения эфирного масла [1, 2].

Одним из определяющих факторов, влияющих на качество растительного сырья как объекта переработки, является его хранение после сбора, сопровождающееся потерями биологически активных веществ в результате как внешних (относительная влажность, температура и т.д.), так и внутренних (физико-химические и биохимические процессы, происходящие в самом сырье) воздействий. При этом эфирные масла благодаря своей летучести являются самыми неустойчивыми биологически активными веществами.

Задачей наших исследований явилось установление максимально допустимого срока хранения хвои кипариса аризонского, предназначенной для переработки с целью получения качественного эфирного масла, которое может быть применено в лечебно-профилактической практике.

Объекты и методы исследования

Исследования проводили в отделе биотехнологии и биохимии растений НБС–ННЦ в 2010 г. Материалом для анализов служила хвоя кипариса аризонского, заготовленная в феврале. Сырье хранилось в открытом виде при относительной влажности 70% и температуре +17°С. В течение 2 недель, через каждые 2 суток из хвои отбирали пробы эфирного масла для исследования. Эфирные масла выделяли методом гидродистилляции. После окончания перегонки и охлаждения отсчитывали объем отстоявшегося слоя эфирного масла и вычисляли его содержание в объемно-весовых процентах по отношению к воздушно-сухому сырью [5].

Состав эфирных масел определяли с помощью хроматографа Agilent Technology 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973, колонка HP–1 длиной 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм. Температура термостата программировалась от 50 до 250°С со скоростью 4°С/мин. Температура инжектора – 250°С, газ носитель – гелий, скорость потока 1 см³/мин. Перенос от газового хроматографа к масс-спектрометрическому детектору прогревался до 230°С. Температура источника поддерживалась на уровне 200°С. Электронная ионизация проводилась при 70 eV в ранжировке масс m/z от 29 до 450. Идентификация выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными библиотеки NIST 05-WILEY (около 500 000 масс-спектров).

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что массовая доля эфирного масла в хвое кипариса аризонского за 2 недели хранения уменьшилась с 0,54 до 0,45% при одновременном снижении доли влаги (рис.). Причем наиболее существенное понижение доли эфирного масла – до 0,46%, – отмечено на 9-е сутки. За этот период процентная доля влаги уменьшилась с 42 до 37%.

Методом ГЖХ в эфирном масле свежеотобранной хвои кипариса обнаружено 65 компонентов терпеновой и 2 – нетерпеновой природы (табл.).

Относительное содержание монотерпенов в эфирном масле хвои максимально на 6-е сутки ее хранения, что достигается за счет увеличения доли всех компонентов, кроме пара-цимена. Следует отметить, что на 9-е сутки хранения относительное содержание монотерпенов снижается до первоначального с последующим приростом на 12-е сутки.

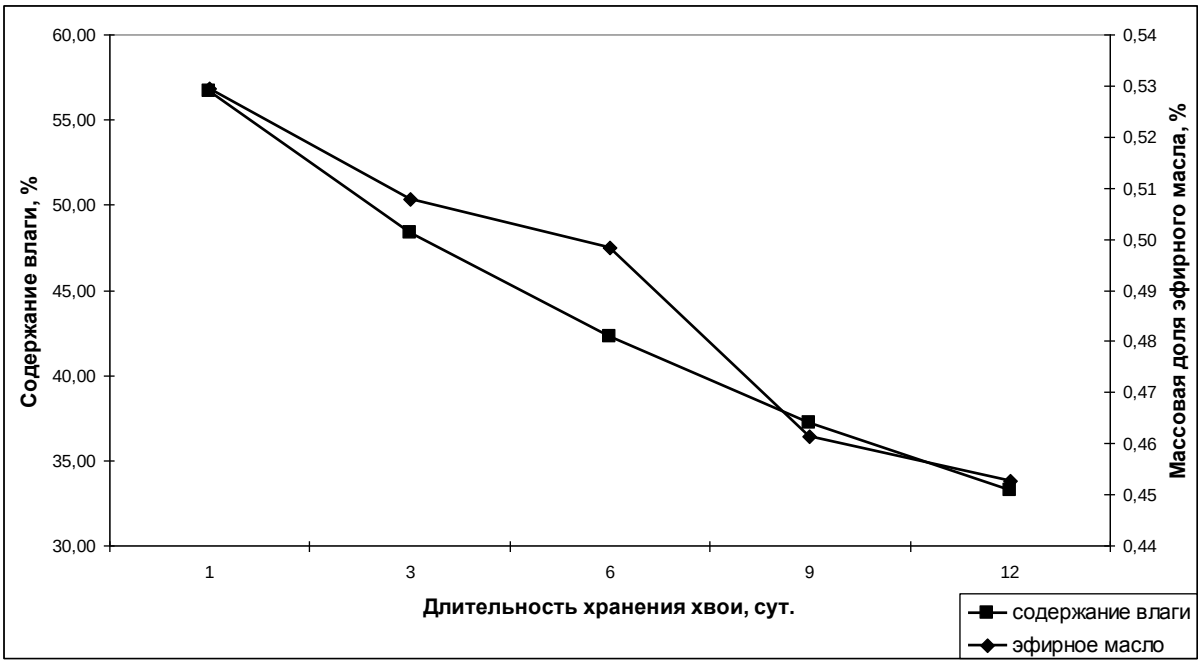

Рис. Динамика содержания влаги (%) и эфирного масла (% на сухую массу) в хвое кипариса аризонского

Таблица

Состав эфирного масла кипариса аризонского

Компонент	Относительное содержание в масле, % от общего в течение суток хранения				
	1	3	6	9	12
1	2	3	4	5	6
ациклические монотерпены					
мирцен	1,22	1,30	1,80	1,14	1,48
моноциклические монотерпены					
α-фелландрен		0,11	0,18		0,13
α-терпинен	0,52	0,75	1,21	0,71	1,01
пара-цимен	0,96	0,46	0,49	0,59	0,39
лимонен	6,15	6,10	8,57	6,24	7,50
γ-терпинен	0,54	1,13	1,41	0,81	1,13
терпинолен	0,74	0,78	1,34	0,92	1,16
бициклические монотерпены					
α-туйен	0,35	0,44	0,65	0,32	0,51
α-пинен	10,99	12,61	18,91	10,80	15,13
сабинен	3,55	3,46	4,61	3,80	3,98

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
β-пинен	0,30	0,32	0,44	0,29	0,35
Δ^3-карен	0,11		0,14		
Сумма монотерпенов	25,42	27,44	39,73	25,63	32,78
сесквитерпены					
α-кедрен			0,14		
кариофиллен	0,16				
β-кедрен			0,19	0,16	
цис-муурола–3,5-диен	2,16	4,06	6,54	4,44	5,04
α-гумулен	0,17	0,12	0,18	0,13	
цис-муурола–4(14),5-диен	10,35	8,59	14,25	12,22	11,06
гермакрен D	0,14	0,12	0,15	0,12	
эпизонарен	3,97	3,99	4,79	4,19	3,91
каламенен	3,35	1,77	2,79	3,19	2,22
кедреноксид			0,32		
α-калакорен			0,32		
цис-муурола–5-ен–4-α-ол	3,13	1,41	0,24	2,85	2,25
цис-муурола–5-ен–4-β-ол	4,45	2,02	0,38	4,02	3,22
спатуленол	0,13	0,31	0,16	0,26	0,23
кариофилленоксид	0,16	0,13	0,13	0,18	0,18
виридифлорол	0,15	0,15		0,13	
α-кедрол	1,85	1,66	1,28	1,83	1,64
гумуленоксид	0,22	0,28	0,16	0,23	0,20
кубенол	0,64	0,68	0,57	0,60	0,59
α-акоренол	3,94	4,37	2,90	3,42	3,60
β-акоренол	0,54	0,61	0,38	0,49	0,52
эпи-α-кадинол	0,2	1,0	0,18	0,22	0,32
α-кадинол	2,83	2,87	1,62	2,37	2,52
гвайазулен	0,36	0,29	0,26	0,45	0,38
Сумма сесквитерпенов	38,89	34,41	37,92	41,50	37,87
дитерпены					
14-норкадин–5-ен–4-он	2,54	1,58	1,36	3,23	2,62
пимара–8(14),15-диен	0,31	0,34	0,09	0,20	0,15
эпиманоилоксид	1,03	1,17	0,16	0,57	0,37
абиета–8(14),9(11),12-триен	0,36	0,32		0,17	0,15
2-окси–12-метокси–19-нор-подокарпа–4,8,11,13-тетраен–3-он	3,30	5,76	0,83	2,30	2,06
13(16),14-лабдадиен–8-ол	0,13	0,20			
8-окси-сандаракопимарен	5,74	9,44	1,09	3,91	3,77
филлакладан–16-ол	1,04	2,07	0,13	0,65	0,67
тотарол	0,14	0,13			
тотарол (-изо-)	0,40	0,61		0,20	0,31
Сумма дитерпенов	14,97	21,63	3,67	11,24	10,09
Сумма терпенов	79,29	83,48	81,32	78,37	80,74
производные терпенов					
1,8-цинеол	0,27		0,19	0,20	
линалоол	0,66	0,21	0,61	0,87	0,78

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
цис-пара-мент–2-ен–1-ол	0,22	0,12	0,17	0,27	0,20
α-камфоленовый альдегид				0,14	
транс-пара-мент–2-ен–1-ол	0,23	0,15	0,24	0,28	0,22
камфора				0,14	
цис-пара-мент–1,5-диен–8-ол			0,13	0,13	0,12
транс-пара-мент–1,5-диен–8-ол					0,29
пара-мент–1,5-диен–8-ол	0,14	0,17	0,28	0,29	
умбеллулон	6,25	4,54	7,56	6,65	6,79
терпинен–4-ол	3,61	3,41	4,11	3,91	3,59
пара-цимен–8-ол	0,22			0,18	0,13
1	2	3	4	5	6
α-терпинеол	0,39	0,34	0,45	0,34	0,39
пиперитол	0,15				
хризантенон				0,17	0,15
линалилацетат	0,20		0,19	0,19	0,18
ацетоксилиналоол	0,25	0,20	0,27	0,35	0,27
борнилацетат		0,18	0,22		
транс-карвилацетат		0,13			
α-терпинилацетат	1,81	1,73	1,93	1,83	1,80
цис-карвилацетат				0,14	0,13
Сумма производных терпенов	14,39	11,18	16,36	16,06	15,03
нетерпеновые соединения					
метилтимол	0,27	0,40	0,29	0,23	0,21
тимол	0,83	0,59	0,67	0,73	0,58
Сумма нетерпеновых соединений	1,10	0,99	0,96	0,96	0,79
Количественное содержание идентифицированных компонентов	94,78	95,66	98,63	95,38	96,55

Что касается дитерпенов, показательным является прирост их относительной доли на третьи сутки хранения хвои (21,63% от общей суммы масел), в последующие 3-е суток она снижается в 6 раз (3,67%) и возрастает, не достигая первоначального уровня, к концу хранения. При этом тенденцию к приросту своей доли сохраняет только 14-норкадин–5-ен–4-он.

Суммарная доля терпеновых соединений в течение срока наблюдений фактически сохраняется на исходном уровне, т.е. их реальное содержание снижается вслед за снижением содержания эфирного масла на 20%.

В эфирном масле хвои кипариса аризонского широко представлены производные терпенов. Динамика их относительного содержания имеет достаточно сложный характер: за счет линалоола, транс-пара-мент–1,5-диен-8-ола, умбеллулона, ацетоксилиналоола оно на 12-е сутки периодически возрастает. Что касается нетерпеновых соединений, их относительная доля имеет четкую тенденцию к снижению.

Принимая во внимание аллергическое действие сесквитерпеноидов [3, 6] и существенное снижение содержания эфирного масла в хвое на 9-е сутки ее хранения, оптимальной является переработка данного сырья для получения качественного эфирного масла, пригодного в лечебно-профилактических целях, в период между третьими и шестыми сутками хранения.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что при хранении хвои кипариса аризонского при температуре +17°С и относительной влажности 70% массовая доля эфирного масла на 9-е сутки хранения уменьшается с 0,54 до 0,46% на сухую массу при одновременном снижении доли влаги. В отмеченный период наблюдений имеет место максимум доли сесквитерпенов, являющихся нежелательным компонентом эфирного масла лечебно-профилактического направления. С позиций динамики других компонентов эфирного масла при хранении хвои переработку данного сырья для качественного эфирного масла, пригодного в лечебно-профилактических целях, целесообразно производить в период с третьих по шестые сутки хранения.

Список литературы

1. Акимов Ю.А., Захаренко Г.С. Эфиромасличность кипарисов, интродуцируемых в Крыму // Новые пищевые и кормовые растения в народном хозяйстве: Тез. докл. науч. конф. – К.: Наук. думка, 1981. – Ч.1. – С.45–46.

2. Акимов Ю.А., Захаренко Г.С. Особенности распределения летучих веществ в роде *Cupressus* L. // Хемосистематика и эволюционная биохимия высших растений. – М.: Глав. ботан. сад АН СССР, 1983. – С.108–111.

3. Артюховский А.К. Санитарно-гигиенические и лечебные свойства леса. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1985. – 104 с.

4. Захаренко Г.С. Биологические основы интродукции и культуры видов рода кипарис (*Cupressus* L.). – К.: Аграрна наука, 2006. – 256 с.

5. Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье // Гос. фармакопея СССР. – М.: Медицина, 1987. – Вып. 1. – С. 290–295.

6. Рогов В.А. Использование летучих терпеноидов сосновых лесов в оздоровлении воздушной среды замкнутых объемов помещений // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 67–72.

Рекомендовано к печати д.б.н., проф. Работяговым В.Д.