

УДК 683.888

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФИРНОГО МАСЛА ВЕСЕННЕЙ ЛАПКИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

© *Е.А. Ефремов, А.А. Ефремов\**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,  
660041 (Россия), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Методом перегонки с водяным паром изучен процесс выделения эфирного масла из весенней лапки пихты сибирской. Эфирное масло, выделенное в течение 20 ч с выходом 3,86%, представлено 43 компонентами с содержанием более 0,1%. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы все основные компоненты полученного масла.

*Ключевые слова:* эфирное масло лапки пихты сибирской, хромато-масс-спектрометрия, компонентный состав.

### **Введение**

Известно, что компонентами эфирных масел являются различные терпеноиды, представляющие собой соединения, кратные по составу изопрену –  $C_5H_8$ . Согласно общепринятым представлениям, источником изопреновых соединений является мевалоновая кислота, образующаяся, в свою очередь, из уксусной кислоты [1]. Очевидно, что фотосинтез уксусной кислоты и трансформация ее в мевалоновую кислоту с дальнейшим превращением ее в различные терпеноиды будет определяться температурным режимом, световым режимом, влажностью окружающей среды и другими факторами. Более того, образовавшееся эфирное масло не остается количественно и качественно неизменным [1], а претерпевает определенные изменения в своем составе, особенно это заметно в случае недревесных растений в различных стадиях его онтогенеза. В случае компонентов может быть также подвержено колебаниям, которые связаны со стадиями онтогенеза. В таком случае для хвойных древесных растений могут наблюдаться сезонные колебания как в составе отдельных терпеноидов, так и в количественном содержании самого масла. Так, в работах [2–4] нами показано, что компонентный состав эфирного масла пихты сибирской в зимний период несколько отличается от состава эфирного масла в летний и осенний период, а содержание масла в летний период максимально и составляет 5,40% от абсолютно сухого сырья. Для более полного описания картины накопления компонентов эфирного масла пихты сибирской в течение годовых сезонов необходимо получить аналогичные данные по составу эфирного масла весенней лапки пихты сибирской, когда активно начинается фотосинтез органической массы древесной зелени (май).

В данной работе исследован компонентный состав и основные физико-химические характеристики эфирного масла весенней лапки пихты сибирской, полученного методом исчерпывающей гидропародистилляции.

### **Экспериментальная часть**

Исходное сырье – лапку пихты сибирской согласно [5–6] собирали в мае 2013 г. с 30–35 деревьев,

---

*Ефремов Евгений Александрович* – аспирант  
*Ефремов Александр Алексеевич* – заведующий лабораторией хроматографических методов анализа центра коллективного пользования, доктор химических наук, профессор, e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

проба усреднялась методом квартования. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции из свежего сырья, исходя из навески сырья 1,5–2,5 кг, с использованием целнометаллической установки с насадкой Клевенджера. Влаж-

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ность исходного сырья, необходимая для пересчета выхода эфирного масла на абсолютно сухое сырье, определяли согласно ГОСТ 24027.0-80 [7]. Полученное эфирное масло количественно собирали в процессе отгонки, высушивали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , взвешивали и тем самым определяли его выход. Плотность и показатель преломления полученного масла и его отдельных фракций определяли с помощью высокоточных приборов Mettler Toledo RE 40D и Mettler Toledo RE 400 соответственно. Электронные спектры полученного масла в ультрафиолетовой и видимой области спектра фиксировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 в 10 мм кюветах в растворе гексана.

Состав эфирного масла определяли на хроматографе Agilent Technologies 7890 GC System с квадрупольным масс-спектрометром 5975 С в качестве детектора с использованием капиллярной колонки длиной 30 м с фазой 5% дифенил-95% диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 50 °С в течение трех минут, затем запрограммированный подъем температуры со скоростью 4 °С/мин до 270 °С с выдержкой при конечной температуре 30 мин. Температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры – 170 °С, энергия ионизации – 70 эВ. Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков, идентификацию отдельных компонентов проводили сравнением линейных индексов удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, приведенных в [8]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

### Результаты и их обсуждение

С использованием цельнометаллической установки объемом 40 л исследован процесс выделения эфирного масла из весенней древесной зелени пихты сибирской. Использование такой установки позволяет одновременно загружать до 3 кг свежей древесной зелени и получать эфирного масла до 100 г за один эксперимент. Как было показано ранее, использование такой навески исходного сырья минимизирует ошибку в определении выхода масла [9]. В данном случае выход эфирного масла из весенней древесной зелени пихты сибирской составил  $3,86 \pm 0,08\%$  от абсолютно сухой навески сырья по результатам пяти экспериментов.

Таким образом, содержание эфирного масла в древесной зелени пихты сибирской весной больше, чем в осенний и зимний период, что подтверждает вывод о том, что в весенний период начинается интенсивно фотосинтез в хвое растения с образованием различных терпеноидов. Плотность и показатель преломления весеннего эфирного масла пихты сибирской оказались равными 0,9121 и 1,4700 соответственно.

Динамика выделения эфирного масла из весенней древесной зелени пихты сибирской представлена на рисунке 1. Как видно из представленных данных, исчерпывающее выделение эфирного масла из исходного сырья происходит в течение более 20 ч, как это было показано также в случае осенней, летней и зимней древесной зелени [2–4]. Основные физико-химические параметры выделяемых фракций эфирного масла представлены в таблице 1, из которой видно, что по мере выделения масла изменяется его плотность и показатель преломления.

Изменение плотности и показателя преломления отдельных фракций свидетельствует о том, что по мере выделения эфирного масла изменяется его компонентный состав, в который входят, как известно, многочисленные терпеновые соединения и терпеноиды. Действительно, данные, полученные с использованием хромато-масс-спектрометрии, показывают изменение компонентного состава по мере выделения эфирного масла со временем (см. табл. 2).

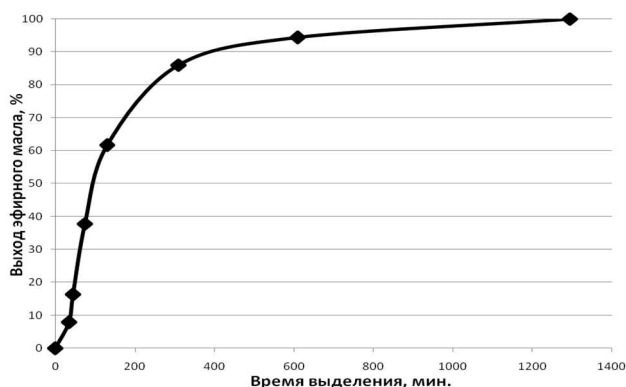


Рис. 1. Динамика выделения эфирного масла в условиях исчерпывающей гидропародистилляции из весенней древесной зелени пихты сибирской

Таблица 1. Динамика выделения и основные физико-химические характеристики эфирного масла пихты сибирской, полученного из весенней древесной зелени.

№ п/п	Время выделения, мин	Масса фракции, г	Процентное содержание фракции	Суммарное содержание фракций, процент от цельного масла	Показатель преломления фракции	Плотность фракции, г/см <sup>3</sup>
1	От 0 до 35	5,39	7,9	7,9	1,4684	0,9058
2	От 35 до 45	5,72	8,4	16,3	1,4680	0,9015
3	От 45 до 75	14,59	21,5	37,8	1,4683	0,8990
4	От 75 до 130	16,27	23,9	61,7	1,4679	0,9184
5	От 130 до 310	16,52	24,3	86	1,4691	0,9208
6	От 310 до 610	5,62	8,3	94,3	1,4748	0,9052
7	От 610 до 1295	3,86	5,7	100	1,4815	0,9087
Итого	1295	67,97	100	100	1,4700	0,9121

На основании данных хромато-масс-спектрометрии установлено, что эфирное масло, полученное из весенней лапки пихты сибирской, насчитывает не менее 43 компонентов, концентрация которых превышает 0,1% от цельного масла. С использованием линейных индексов удерживания и полных масс-спектров все 43 компонента эфирного масла однозначно идентифицированы, причем их суммарная концентрация составляет более 98,5% от суммарного ионного тока масс-спектрометра.

Из данных таблицы 2 видно, что основными компонентами эфирного масла в весенний период являются сантен, трициклен, альфа-пинен, камфен, 3-карен, борнилацетат и некоторые другие. Обращает на себя внимание то, что содержание борнилацетата составляет 37,45%, а борнеола всего лишь 1,57%. Это может свидетельствовать о том, что в весенний период происходит интенсивное образование именно борнилацетата, а борнеол может накапливаться за счет гидролиза борнилацетата, как это было предположено нами в [4].

Отметим также общую тенденцию в динамике выделения эфирного масла из весенней лапки пихты сибирской: с увеличением времени отгонки содержание труднолетучих компонентов возрастает.

Следует отметить также, что получаемое эфирное масло из весенней лапки пихты сибирской имеет светло-синюю окраску. Как уже отмечалось ранее, она обусловлена наличием хамазулена, имеющего интенсивные полосы поглощения как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра. Несмотря на то, что содержание хамазулена в цельном масле составляет всего лишь 0,1%, в электронных спектрах в видимой области спектра имеются достаточно интенсивные полосы поглощения, характерные именно для хамазулена [10] (рис. 2).

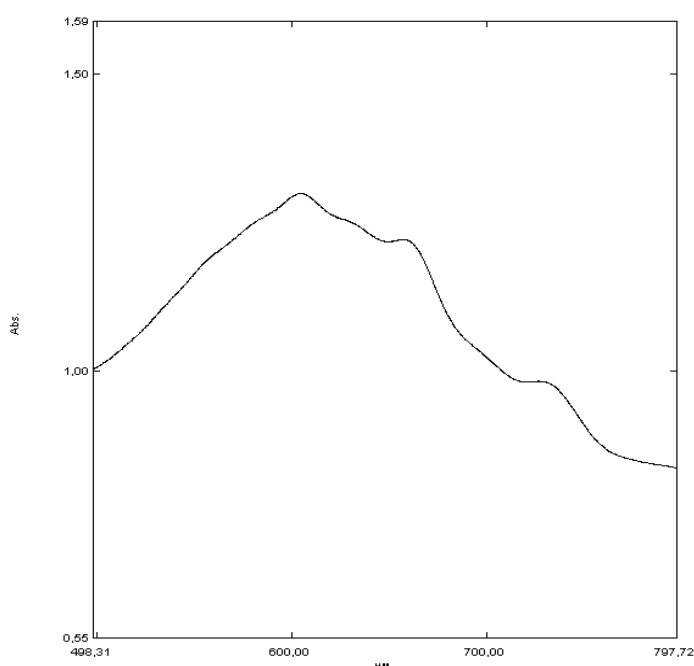


Рис. 2. Электронный спектр поглощения в видимой области спектра эфирного масла пихты сибирской, полученного из весенней лапки: п.п. 726 нм, 656 нм и 603 нм

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла пихты сибирской, полученного из весенней древесной зелени

№ п/п	TR	TI	Компонент	Содержание компонента, процент от цельного масла							Цельное
				Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 5	Фракция 6	Фракция 7	
1	5,05	884	Сантен	2,07	2,07	2,14	2,93	6,09	12,46	10,25	4,48
2	5,97	920	Трициклен	3,00	3,23	2,87	2,91	2,49	1,57	0,96	2,64
3	6,33	931	Альфа-пинен	10,16	11,01	10,13	10,58	9,70	6,54	4,14	9,62
4	6,77	947	Камфен	34,02	38,65	30,88	22,22	13,88	9,80	6,30	21,07
5	7,60	978	Бета-пинен	1,44	1,61	1,55	1,61	2,04	2,75	1,73	1,72
6	8,11	992	Бета-мирцен	0,38	0,40	0,38	0,36	0,32	0,25	0,17	0,30
7	8,50	1004	Альфа-фелландрен	–	–	–	–	0,10	0,27	0,46	0,11
8	8,71	1010	3-карен	2,58	2,73	2,82	3,06	3,24	3,40	2,93	3,03
9	9,36	1028	Бета-фелландрен	6,11	6,53	6,54	6,48	7,18	8,63	6,43	7,69
10	9,55	1034	Бензиловый спирт	1,00	1,02	1,00	1,07	1,07	1,07	1,25	1,08
11	11,39	1087	Терпинолен	0,67	0,23	0,52	0,75	0,80	1,02	0,81	0,87
12	11,89	1100	Линалоол	–	–	–	–	0,13	0,28	0,29	0,10
13	13,43	1146	Камфен гидрат	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,13	0,15	0,12
14	14,07	1164	Борнеол	1,22	0,74	0,97	1,38	1,86	0,99	0,50	1,57
15	14,98	1189	Альфа-терпинеол	–	0,10	–	–	0,14	0,49	0,70	0,16
16	15,50	1200	Гамма-терпинеол	0,10	0,11	0,10	0,11	0,14	0,26	0,35	0,14
17	18,36	1288	Борнилацетат	36,93	31,14	39,40	44,93	43,64	23,12	14,63	37,45
18	21,58	1386	Нерилацетат	0,10	0,10	0,10	0,18	0,36	0,42	0,20	0,22
19	22,16	1403	Лонгифолен	–	–	–	–	0,22	0,72	1,44	0,23
20	22,37	1410	Додеканаль	–	–	0,10	0,27	0,75	1,17	1,04	0,41
21	22,72	1421	Кариофиллен	–	–	0,11	0,41	1,98	7,24	11,15	1,96
22	23,56	1448	Гамма-кораен	–	–	0,10	0,27	0,10	0,32	0,72	0,10
23	23,75	1454	Гумулен	–	–	–	–	1,28	4,05	5,03	1,09
24	23,86	1458	9-эпи-изокарио-филлен	–	–	–	–	–	0,18	0,33	0,10
25	24,39	1475	Н-додеканол	–	–	–	–	0,10	0,40	0,62	0,10
26	24,46	1477	Гамма-химахален	–	–	–	–	–	0,15	0,34	0,10
27	24,64	1485	Бициклогермакрен	–	–	–	–	0,24	0,64	0,33	0,17
28	25,04	1496	Альфа-алескен	–	–	–	–	0,10	0,42	0,82	0,10
29	25,17	1500	Бета-химахален	–	–	–	–	–	0,20	0,52	0,10
30	25,47	1510	Бета-бизаболен	0,12	0,12	0,10	0,17	0,44	1,62	3,72	0,37
31	25,67	1516	Гамма-кадинен	–	–	–	–	0,10	0,44	0,97	0,11
32	25,88	1524	Дельта-кадинен	–	–	–	–	–	0,11	0,27	0,10
33	26,15	1533	(Е)-γ-бизаболен	–	–	–	–	0,12	0,66	1,64	0,19
34	26,46	1540	Альфа-кадинен	–	–	–	–	–	0,14	0,44	0,10
35	27,09	1565	(Е)-неролидол	–	–	–	–	0,10	0,54	1,22	0,15
36	28,66	1619	Тау-кадинол	–	–	–	–	0,14	0,60	1,31	0,21
37	30,41	1684	Кадина-3,10(15)-диен-5β-ол	–	–	–	–	–	0,26	0,55	0,10
38	30,65	1690	Альфа-бизаболол	–	–	–	0,20	0,93	4,19	11,35	1,29
39	31,53	1722	Геранилбутаноат	–	–	–	–	–	0,12	0,42	0,10
40	31,70	1729	Хамазулен	–	–	–	–	0,11	0,13	0,18	0,11
41	38,32	1992	Маноол оксид	–	–	–	–	–	0,23	0,68	0,10
42	38,83	2014	13-эпи-маноол оксид	–	–	–	–	–	0,16	0,47	0,10
43	39,83	2052	Маноол	–	–	–	–	–	0,32	1,11	0,14
			ИТОГО:	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	98,5	98,9	100,0

Примечания. TR – время удерживания компонента; TI – линейный индекс удерживания компонента, определенный нами экспериментально.

Таким образом, перегонкой с водяным паром в течение 20 ч выделено эфирное масло из весенней лапки пихты сибирской с выходом 3,86%. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы 43 компонента с содержанием в эфирном масле более 0,1%.

### Список литературы

1. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М., 2002. 654 с.
2. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 135–138.

3. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края // *Химия растительного сырья*. 2010. №3. С. 121–124.
4. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла зимней лапки пихты сибирской Красноярского края // *Химия растительного сырья*. 2012. №4. С. 113–117.
5. ГОСТ 21769-84. Зелень древесная. М., 1984. 5 с.
6. Славянский А.К., Шарков В.И., Ливеровский А.А. Химическая технология древесины. М., 1962. 577 с.
7. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. М., 1980. 27 с.
8. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
9. Ефремов А.А. Метод исчерпывающей гидропародистилляции при получении эфирных масел дикорастущих растений // *Успехи современного естествознания*. 2013. №7. С. 88–94.
10. Томчук Р.И., Томчук Г.Н. Древесная зелень и ее использование. М., 1966. 261 с.

*Поступило в редакцию 13 августа 2013 г.*

*Efremov E.A., Efremov A.A.* \* COMPOSITION AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF ESSENTIAL OIL SPRING BOUGHS OF SIBERIAN FIR

*Siberian Federal University, Svobodnyi ave., 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia), e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

The method of distillation with water steam studies process of allocation of essence of spring pad of Siberian fir. The essence allocated within 20 hours an exit of 3,86 % is presented by 43 components with the maintenance more than 0.1%. The method by GC-MS identifies all basic components of the received oil.

*Keywords:* essential oil of spring pad of Siberian fir, the method by GC-MS, chemical composition.

**References**

1. Murav'eva D.A., Samylina I.A., Iakovlev G.P. *Farmakognoziia*. [Pharmacognosy]. Moscow, 2002, 654 p. (in Russ.).
2. Efremov E.A., Efremov A.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 2, pp. 135–138. (in Russ.).
3. Efremov E.A., Efremov A.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 3, pp. 121–124. (in Russ.).
4. Efremov E.A., Efremov A.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 4, pp. 113–117. (in Russ.).
5. *GOST 21769-84. Zelen' drevesnaia*. [State Standard 21769-84. Green tree]. Moscow, 1984, 5 p. (in Russ.).
6. Slavianskii A.K., Sharkov V.I., Liverovskii A.A. *Khimicheskaia tekhnologiya drevesiny*. [Chemical Technology of Wood]. Moscow, 1962. 577 z. (in Russ.).
7. *GOST 24027.2-80. Syr'e lekarstvennoe rastitel'noe*. [State Standard 24027.2-80. Raw medicinal plant]. Moscow, 1980, 27 p. (in Russ.).
8. Tkachev A.V. *Issledovanie letuchikh veshchestv rastenii*. [Study plant volatiles]. Novosibirsk, 2008, 969 p. (in Russ.).
9. Efremov A.A. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia*, 2013, no. 7, pp. 88–94. (in Russ.).
10. Tomchuk R.I., Tomchuk G.N. *Drevesnaia zelen' i ee ispol'zovanie*. [Wood greenery and its use]. Moscow, 1966, 261 p. (in Russ.).

*Received August 13, 2013*

---

\* Corresponding author.

