

УДК 635.921:582.746.21+582.746.21:581.45:581.19 / doi: 10.31360/2225-3068-2019-70-149-158

**РЕДКИЕ ЦИТРУСЫ
В ОРАНЖЕРЕЙНОЙ КУЛЬТУРЕ И ИХ ОЦЕНКА
ПО СОСТАВУ ВЫДЕЛЯЕМЫХ ЛИСТЬЯМИ
ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ**

Гетко Н. В.¹, Кулян Р. В.², Субоч В. П.³, Агесленко Е. В.¹, Почицкая И. М.³

¹Центральный ботанический сад НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Всероссийский научно-исследовательский институт цветоводства и субтропических культур”,
г. Сочи, Россия

³Республиканское унитарное предприятие
“Научно-практический центр по продовольствию НАН Беларуси”, “Республиканский
контрольно-испытательный комплекс по качеству
и безопасности продуктов питания”,
г. Минск, Беларусь

e-mail: N.Hetko@cbg.org.by

Методом GCN/MS-анализа исследован химический состав легко летучих компонентов, выделяемых листьями редких, культивируемых в оранжерее, цитрусовых растений: лимон cv. Бесколючий – *Citrus limon* cv. Бесколючий, и сорта лайма – *Citrus aurantiifolia* cv. Fogo и *Citrus aurantiifolia* cv. Tahiti. Выявлено, для каждого из них соответственно, в составе компонентов газовой смеси, выделяемой листьями 31, 43 и 53 соединений. Характерными для всех 3 исследуемых таксонов, которые подтверждают их генетическую близость, оказались 15 компонентов, представляющих монотерпены, сесквитерпены и кислородсодержащие соединения: циклофенхен, β-пинен, D-лимонен, γ-терпинен, транс-α-бергамотен, изомеры элемена, транс-α-бисаболен, β-кариофиллен, бензальдегид, 4-туйенол, Z- и E- цитраль, нерол ацетат, оксиды β- и α- карьофиллена. Выявлены характерные для обоих сортов лайма 5 летучих компонентов, а также ряд индивидуальных, характерных для каждого из сортов в сложном букете цитрусово-хвойного аромата их листьев. Исследованные таксоны могут быть рекомендованы для создания композиций ароматических растений в интерьерах различного функционального назначения.

Ключевые слова: *Citrus limon* cv. Бесколючий, сорта лайма, *Citrus aurantiifolia* cv. Fogo, *Citrus aurantiifolia* cv. Tahiti, летучие компоненты листьев, монотерпены, сесквитерпены, кислородсодержащие соединения.

Из всего большого разнообразия цитрусовых культур и близких к ним видов, наибольший интерес для производственных целей представляют следующие: апельсин, мандарин, грейпфрут, лимон. Они занимают основные площади в США, Китае (южный и центральный районы), Японии, Индии, Пакистане, Австралии, странах Средиземноморья. В субтропиках Грузии, Азербайджана, Таджикистана и юга России (Сочи) в условиях открытого грунта выращивают мандарин, апельсин, лимон, грейпфрут. Оранжевая культура цитрусов получила широкое распространение и популярность в условиях умеренного климата.

В данной работе мы остановимся на оранжевой культуре редких цитрусовых растений, которые естественно произрастают в жарких сухих тропических и субтропических регионах земного шара, таких как южная Флорида, Индия, Мексика, Египет и Вест-Индия. В соответствии со списком J. Morton [5, с. 130-198] в перечень плодовых растений тёплых климатов Земли входят 22 природных и гибридных вида рода *Citrus* L., в том числе лимоны (*Citrus limon* (L.) Osbeck) и лаймы (*Citrus aurantiifolia* (Christm.) Swingle) с диапазоном годовых температур произрастания от +16 °С – +18 °С – до +45 °С. Эти ароматические растения могут быть рекомендованы для оранжевой и кадочной культуры в условиях Беларуси.

Лайм генетически наиболее близок лимону (*C. limon*). Растения, объединяемые под общим названием лайм, когда-то относились к лимонным и рассматривались как их гибриды. В современной таксономии различают виды: кислый лайм (*Citrus aurantiifolia* Swingle) и сладкий лайм (*Citrus limetta* Risso) [2]. Причём кислый лайм обычно называют «Key Lime» – ключевой лайм [7]. В зависимости от кислотности плодов гибриды относят к тому или другому виду. Из плодов, цветков и листьев получают ценное эфирное масло для парфюмерной и фармацевтической промышленности.

Кислый лайм (*Citrus aurantiifolia* Swingle) – полиэмбриональный вид цитрусовых растений семейства *Rutaceae*, генетически наиболее близкий лимону. Как показали исследования [4], основными компонентами эфирного масла данного вида являются: лимонен, γ -терпинен, терпинолен, цитраль, пара-цимен, пинены. Оно терпкое, имеет освежающий цитрусовый горьковатый аромат и отличается высоким содержанием тяжёлых терпенов, придающих ему специфический древесно-смолистый и камфорно-скипидарный нюанс.

Цель исследований – на основе сравнительного анализа химического состава выделяемых листьями легко летучих компонентов оценить перспективность использования данных таксонов рода *Citrus* L. для создания композиций ароматических растений в интерьерах различного функционального назначения и комнатного выращивания в условиях Беларуси.

Объекты и методы.

1. В качестве объектов исследований привлечены культивируемые в условиях оранжереи Центрального ботанического сада НАН Беларуси (ЦБС): Лимон св. Бесколючий – *Citrus limon* св. Бесколючий, и сорта лайма: *Citrus aurantiifolia* св. Fogo и *Citrus aurantiifolia* св. Tahiti. Посадочный материал перечисленных таксонов (черенки) получен из коллекционного фонда ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт цветоводства и субтропических культур», г. Сочи, Россия. Выращиваются в ЦБС в горшечной культуре, субстратная смесь состоит из торфа, песка и перлита в соотношении 2 : 1 : 1.

2. Методика анализа химического состава выделяемых листьями легко летучих веществ основана на их экстракции из воздушного пространства над поверхностью образцов измельченных воздушно-сухих листьев, нагретых до 40 °С, с использованием микротвёрдофазного адсорбента. Последующее хроматографическое разделение их осуществляется на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм.

Регистрацию масс спектров с анализом хроматограмм, идентификацией компонентов и определением их относительного содержания осуществляли с использованием хроматографа системы Agilent Technologies 6850 Series II (Network GC System /5975B VLMSD), оснащённого компьютерной системой обработки данных, библиотекой масс спектров NIST и программным обеспечением AMDIS.

Результаты и их обсуждение. Соки и эфирные масла большинства представителей рода *Citrus* L. активно изучаются в медицине и фармакологии в качестве ароматических агентов. При этом оцениваются их антиоксидантная, антипролиферативная и гипотензивная активности [6]. Предметом наших исследований являются легко летучие компоненты эфирных масел, выделяемые листьями этих растений в воздушную среду закрытых помещений, оранжерей. Химический состав этих соединений, характерных для редких представителей рода *Citrus* L., представлен в таблице 1.

Таблица 1

**Химический состав летучих компонентов листьев
редких цитрусов, культивируемых в условиях оранжерей**

Время удержания	Название химического соединения, формула	Долевое содержание, %		
		<i>C. aurantiifolia</i> cv. Tahiti	<i>C. aurantiifolia</i> cv. Fogo	<i>C. limon</i> cv. Бесколочий
7	trans-3-Hexen-1-ol, C ₆ H ₁₂ O	–	0,41	–
8.96	α-Pinene, C ₁₀ H ₁₆	–	0,531	–
8.96	3-Methyl-аропинене, C ₁₀ H ₁₆	–	0,51	0,61
9.59	Benzaldehyde, C ₇ H ₆ O	0,12	0,072	0,05
9.63	Cyclofenchene, C ₁₀ H ₁₆	0,133	7,194	0,77
10.01	β-Pinene, C ₁₀ H ₁₆	0,066	10,76	7,44
10.10	β-Phellandrene, C ₁₀ H ₁₆	0,063	–	–
10.22	β-Myrcene, C ₁₀ H ₁₆	0,883	–	–
10.86	β-Thujene, C ₁₀ H ₁₆	–	0,144	–
10.94	Carene, C ₁₀ H ₁₆	–	0,768	0,79
11.00	Hexanoic acid, C ₆ H ₁₂ O	0,02	–	–
11.27	Eucalyptol, C ₁₀ H ₁₈ O	–	3,246	2,30
11.41	D-Limonene, C ₁₀ H ₁₆	15,71	9,196	9,74
11.42	4-Carene, trans(-), C ₁₀ H ₁₆	–	0,651	–
11.43	β-Ocimene, C ₁₀ H ₁₆	–	0,845	–
11.56	γ-Caprolactone, C ₆ H ₁₀ O ₂	0,274	0,335	–
11.61	Fomepizole, C ₄ H ₆ N ₂	0,575	0,293	–
11.70	γ-Terpinene, C ₁₀ H ₁₆	0,33	0,232	0,72
12.02	trans-Linalool oxide (furanoid), C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0,38	–	–
12.10	4-Thujanol, C ₁₀ H ₁₈ O	0,014	0,831	0,71
12.29	p-Mentha-2,4(8)-diene, C ₁₀ H ₁₆	0,842	–	–
12.35	Rosefuran, C ₁₀ H ₁₄ O	–	–	0,59

12.64	Furan, 2-acetyl-5-methyl-, C ₇ H ₈ O ₂	–	–	0,11
12.68	Linalool, C ₁₀ H ₁₈ O	13,41	–	–
12.93	allo-Ocimene, C ₁₀ H ₁₆	–	–	0,47
13.24	(E)-p-Menth-2-en-1-ol, C ₁₀ H ₁₈ O	0,584	–	–
13.62	Isoneral, C ₁₀ H ₁₆ O	–	–	1,33
13.66	(3R)-(+)-Citronellal, C ₁₀ H ₁₈ O	18,34	11,27	–
13.78	p-Mentha-1,5-dien-8-ol, C ₁₀ H ₁₆ O	0,058	–	–
13.89	Isopulegol, C ₁₀ H ₁₈ O	0,769	–	–
13.94	Isogeranial, C ₁₀ H ₁₆ O	–	–	1,93
14.22	α-Terpineol, C ₁₀ H ₁₈ O	–	3,453	–
14.49	Teresantalol, C ₁₀ H ₁₆ O	3,931	–	–
14.55	2,5-Dihydrotoluene, C ₇ H ₁₀	0,431	–	–
14.73	Citronellol, C ₁₀ H ₂₀ O	1,321	1,001	–
14.80	Ketone, C ₅ H ₈ O	0,063	–	–
15.01	Z-Citral (neral), C ₁₀ H ₁₆ O	0,219	0,475	12,00
15.14	Guanidine, CH ₅ N ₃	0,025	0,159	–
15.15	Carvone, C ₁₀ H ₁₄ O	0,333	0,224	–
15.47	E-Citral (geranial), C ₁₀ H ₁₆ O	0,476	0,861	14,50
15.55	1,7-Octadiene-3,6-diol, 2,6-dimethyl, C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1,091	–	–
15.63	p-Mentha-1,8-dien-3-one, C ₁₀ H ₁₄ O	0,91	–	–
15.78	Thymol, C ₁₀ H ₁₄ O	1,665	–	–
15.99	Undecanal, C ₁₁ H ₂₂ O	0,316	1,125	0,72
16.58	Citronellyl acetate, C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2,359	2,156	–
16.59	Elemene isomer, C ₁₅ H ₂₄	0,282	0,10	1,13
16.68	Citronellyl isobutyrate, C ₁₄ H ₂₆ O ₂	2,031	–	0,33
16.89	Nerol acetate, C ₁₂ H ₂₀ O ₂	3,065	4,473	10,82
16.93	Cadina-3,5-diene, C ₁₅ H ₂₄	0,784	0,677	–

17.30	α -Copaene, C ₁₅ H ₂₄	1,024	2,942	0,34
17.88	cis- α -Bergamotene, C ₁₅ H ₂₄	2,085	–	–
18.19	β -Caryophyllene, C ₁₅ H ₂₄	0,897	0,981	–
18.22	trans- α -Bergamotene, C ₁₅ H ₂₄	7,182	8,373	5,64
18.44	Geranyl propionate, C ₁₃ H ₂₂ O ₂	–	–	1,19
18.50	γ -Muurolene, C ₁₅ H ₂₄	0,966	0,734	–
18.65	α -Caryophyllene, C ₁₅ H ₂₄	2,014	–	2,39
18.83	1,2-Benzenediol, O-acetoxy-acetyl-O' - (4-butylbenzoyl) -, C ₂₁ H ₂₂ O ₆	–	0,635	–
18.85	trans- β -Bergamotene, C ₁₅ H ₂₄	0,829	0,584	–
19.18	β -Bisabolene, C ₁₅ H ₂₄	4,00	–	2,82
19.69	Dihydroactinolide, C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0,144	0,198	0,17
19.74	α -Calacorene, C ₁₅ H ₂₀	0,047	0,114	–
19.75	E-Nerolidol, C ₁₅ H ₂₆ O	–	0,836	0,20
19.77	(Z)-Nerolidol, C ₁₅ H ₂₆ O	–	0,753	–
19.86	Hedycaryol, C ₁₅ H ₂₆ O	1,136	–	–
19.94	Benzoic acid, 3-hexenyl ester, C ₁₃ H ₁₆ O ₂	0,434	0,997	0,26
20.12	trans- γ -Bisabolene, C ₁₅ H ₂₄	0,642	0,793	0,36
20.38	β -Caryophyllene oxide, C ₁₅ H ₂₄ O	1,568	3,355	2,97
20.41	Spatulenol, C ₁₅ H ₂₄ O	1,272	–	–
20.72	α -Humulene epoxide II, C ₁₅ H ₂₄ O	0,141	0,709	0,46
21.45	α -Bisabolol, C ₁₅ H ₂₆ O	0,442	–	–
21.55	β -Sinensal, C ₁₅ H ₂₂ O	0,186	0,309	–
Сумма, %		96,88	84,30	83,86

Citrus limon cv. Бесколючий. На основе ГН/МС-анализа в листьях у данного культивара выявлен 31 легко летучий компонент. Более 50 % от их общего объема (83,86 %) приходится на кислородсодержащие компоненты, среди которых преобладают: E- и Z-изомеры цитраля (гераниаль, нераль) с формулой C₁₀H₁₆O₂ – 40,6 %,

терпеноидный спирт эвкалиптол $C_{10}H_{18}O$ – 2,3 %, эфиры, оксиды α - и β - изомеров сесквитерпена кариофиллена $C_{15}H_{24}O$ – 5,4 %.

Вторая по объёму группа летучих компонентов листьев лимона представлена углеводородами – это монотерпены с формулой $C_{10}H_{16}$: β -пинен (7,44 %) и D-лимонен (9,74 %) и сесквитерпены с формулой $C_{15}H_{24}$: α -бергамотен (5,64 %) и β -бисаболен (2,82 %). По качественному составу и долевого содержанию летучих компонентов листьев *C. limon* cv. Бесколючий близок видам и гибридам лимона, культивируемым в условиях оранжерей Центрального ботанического сада НАН Беларуси и исследованным нами ранее [1].

Цитраль, присутствующий в природных эфирных маслах, представляет собой смесь изомеров: *Z*-citral (neral) и *E*-citral (geranial), с преобладанием гераниала.

Эвкалиптол – цинеол (1,8-цинеол) — моноциклический терпен. Считается антисептиком. Монотерпеновое соединение, обладающее сильным ароматом, связано с эфирным маслом эвкалипта, и его ценность зависит от % содержания в нём цинеола [3].

Лимонен – существует в виде двух оптически активных форм (энантиомеров) и в виде рацемической смеси, которую раньше считали одним веществом (дипентен). Содержится во многих эфирных маслах (в эфирных маслах citrusовых до 90 % D-лимонена). D-лимонен (*R*-энантиомер) обладает citrusовым запахом и используется в качестве отдушки в парфюмерии и в производстве ароматизаторов. Запах L-лимонена (*S*-энантиомер) имеет ярко выраженный запах хвои, и хотя этот энантиомер также используется в качестве отдушки, в настоящее время обсуждаются и его возможные канцерогенные свойства. В составе легко летучих компонентов листьев у лимона cv. Бесколючий присутствует D-лимонен с citrusовым ароматом.

У выращиваемого в ЦБС культивара *Citrus aurantiifolia* cv. Tahiti выявлено достоверно значимых по степени совпадения с библиотечными 53 легко летучих компонента, составляющих в сумме 96,88 % от их общего объёма, в том числе: кислородсодержащие компоненты – 58,18 %, углеводороды – 39,03 %. Из кислородсодержащих компонентов преобладают: терпеноидный альдегид цитронеллаль (18,34 %) с приятным ароматом, терпеноидный спирт линалоол (13,41 %), их сложные эфиры, а также нераль и гераниаль и их эфиры.

Среди углеводородов монотерпены составляют 18,33 % от общего объёма компонентов, 15,71 % которого приходится на D-лимонен. В составе летучих компонентов листьев γ -терпинен присутствует в небольшом долевого отношении (0,33 %). Сесквитерпены представлены бергамотенами, сесквитерпеновыми аналогами α - и β -пиненов, их транс- и цис- стереоизомерами (10,1%), бисаболенами (4,64 %).

Большое разнообразие выделяемых листьями летучих компонентов (43) характерно и для культивара *Citrus aurantiifolia* cv. Fogo. Доминантами в аромате листьев являются: β -пинен (10,8 %), D-лимонен (9,2 %) и циклофенхен, или изопинен (7,2 %) с ароматом сосны. Кроме общих для исследуемых таксонов в составе компонентов газовой фазы выделяемых листьями соединений, а именно углеводов, в т. ч. монотерпенов (циклофенхен, β -пинен, D-лимонен, γ -терпинен) и сесквитерпенов (изомеры элемена, α -копаен, транс- α -бергамотен, транс- α -бисаболен), кислородсодержащих компонентов (4-туйенол, Z- и E-цитраль, ундеканаль, нерол ацетат и другие сложные эфиры), выявлены общие для обоих культиваров лайма сесквитерпены (β -кариофиллен, кадинен, γ -мууролен, транс- β -бергамотен и α -калокорен), а также ряд индивидуальных компонентов в букете хвойного аромата листьев, характерных только для данного сорта (Z-неролидол, бензендиол, α -терпинеол, β -оцимен, 4-карен, α -пинен).

Заключение. Методом GC/MS-анализа исследован химический состав легко летучих компонентов, выделяемых листьями редких, культивируемых в оранжерее, цитрусовых растений: лимон cv. Бесколючий – *Citrus limon* cv. Бесколючий, и сорта лайма – *Citrus aurantiifolia* cv. Fogo, *Citrus aurantiifolia* cv. Tahiti. Выявлено, для каждого из них соответственно, в составе компонентов газовой смеси, выделяемой листьями выделяемых листьями 31, 53 и 43 соединений. Характерными для всех 3 исследуемых таксонов, что подтверждает их генетическую близость, оказались 15 компонентов: из углеводов – монотерпены (циклофенхен, β -пинен, D-лимонен, γ -терпинен); сесквитерпены (транс- α -бергамотен, изомеры элемена, транс- α -бисаболен, β -кариофиллен); из кислородсодержащих – (бензальдегид, 4-туйенол, Z- и E-цитраль, нерол ацетат и другие сложные эфиры, оксиды β - и α -кариофиллена). Выявлены также общие для обоих сортов лайма летучие компоненты (β -кариофиллен, кадинен, γ -мууролен, транс- β -бергамотен и α -калокорен), а также ряд индивидуальных, характерных для каждого из сортов в сложном букете цитрусово-хвойного аромата их листьев.

На основе приведённого выше анализа летучих соединений, выделяемых листьями лимона cv. Бесколючий и сортов лайма (*C. aurantiifolia* cv. Fogo и *C. aurantiifolia* cv. Tahiti.), эти таксоны могут быть рекомендованы для создания композиций ароматических растений в интерьерах различного функционального назначения.

Библиографический список

1. Гетко Н.В., Алехна А.И., Субоч В.П., Почицкая И.М., Титок В.В. Сравнительный анализ летучих компонентов листьев гибридов и сортов лимона (*Citrus × limon* (L.) Vurm. f.), культивируемых в условиях оранжерей // Весці НАН Беларусі. Сер. біял. навук. – 2014. – № 2. – С. 5-10.

2. Кулян Р. В. Лайм (*Citrus aurantifolia* Sw.), его сорта и гибриды в коллекции ВНИИЦиСК // Вестн. Мичуринского аграрного ун-та. – 2016. – № 4. – С. 16-20. – ISSN 1992-2582.
3. Cosmetology-info.ru [Электронный ресурс]: Эвкалиптол. URL: <https://cosmetology-info.ru/4639/ingredient-Evkaliptol/> (дата обращения: 25.07.2019).
4. Fragrantica [Электронный ресурс]: ароматы (лайм). URL: <https://www.fragrantica.ru/notes/Lajm-78.html> (дата обращения: 25.07.2019).
5. Morton J.F. Fruits of Warm Climates. Brattleboro: Echo Point Books & Media, 2013. 550 p. – ISBN 978-1626549722.
6. Patil J. R., Jayaprakasha G. K., Chidambara Murthy K. N. [et al.] Apoptosis-mediated proliferation inhibition of human colon cancer cells by volatile principles of *Citrus aurantifolia* // Food Chemistry. – 2009. – Vol. 114. – № 4. – P. 1351-1358. – ISBN 0308-8146.
7. Spadaro F., Costa R., Circosta C., Occhiuto F. Volatile composition and biological activity of key lime *Citrus aurantifolia* essential oil // Natural product communications. – 2012. – Vol. 7. – № 11. – P. 1523-1526.

RARE CITRUSES IN THE GREENHOUSE CULTURE AND THEIR ASSESSMENT BY THE COMPOSITION OF VOLATILE COMPONENTS EMITTED BY LEAVES

Getko N. V.¹, Kulyan R. V.², Suboch V. P.³, Ateslenko Ye. V.¹, Pachtytskaya I. M.³

¹ Central Botanical Garden of the Belarus National Academy of Sciences,
c. Minsk, Belarus

² Federal State Budgetary Scientific Institution
“Russian Research Institute of Floriculture and Subtropical Crops”,
c. Sochi, Russia

³ Republican Unitary Enterprise
“Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of Belarus National Academy
of Sciences”, Republican Control and Testing Complex on Quality and Food Safety,
c. Minsk, Belarus
e-mail: N.Hetko@cbg.org.by

The chemical composition of easily volatile components emitted by leaves of rare citrus plants cultivated in the greenhouse was studied by the GH/MS analysis method: *Citrus limon* – cv. Beskolyuchy and lime cultivars – *Citrus aurantiifolia* – cv. Foro and *Citrus aurantiifolia* – cv. Tahiti. For each of them respectively there were identified 31, 43 and 53 compounds and 15 components representing monoterpenes, sesquiterpenes and oxygen-containing compounds: cyclofenchen, β -pinene, D-limonene, γ -terpinene, trans- α -bergamoten, elemene isomers, trans- α -bisabolene, β -caryophyllene, benzaldehyde, 4-tuyenol, Z- and E- citral, nerol acetate, β - and α - caryophyllene oxide which are characteristic of all three taxa and confirm their genetic proximity. 5 volatile components, characteristic for both cultivars of lime, were identified, as well as a number of individual, characteristic for each of the cultivars in a complex bouquet of citrus-coniferous aroma of their leaves. The studied taxa can be recommended for creating compositions of aromatic plants in the interiors of various functional purposes.

Key words: *Citrus limon* cv. Beskolyuchy, lime cultivars, *Citrus aurantiifolia* cv. Foro, *Citrus aurantiifolia* cv. Tahiti, leaf volatile compounds, monoterpenes, sesquiterpenes, oxygen-containing components.