

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.544+543.51+577.13+579.64

doi: 10.26907/2542-064X.2022.3.392-407

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *Cupressus sempervirens* L. И *Thuja occidentalis* L. И ИХ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ ФИТОПАТОГЕННЫХ ГРИБОВ

И.М. Фицев¹, Е.Н. Никитин², А.М. Рахмаева², Д.А. Теренжеев²,
Т.М. Сахно³, Ж.Р. Насыбуллина¹

¹Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности,
г. Казань, 420075, Россия

²Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»,
г. Казань, 420111, Россия

³Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН,
г. Ялта, 298648, Россия

Аннотация

В статье представлены результаты определения химического состава эфирных масел *Cupressus sempervirens* L. (кипарис вечнозеленый) и *Thuja occidentalis* L. (туя западная), полученные методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), а также данные об их противогрибковой активности в отношении четырех штаммов грибов, возбудителей заболеваний сельскохозяйственных растений. В исследованных эфирных маслах установлено высокое содержание монотерпенов, сесквитерпенов, монотерпеновых и сесквитерпеновых спиртов, простых и сложных эфиров, флавоноидов. Выявлено избирательное действие эфирных масел по отношению к штаммам фитопатогенных грибов. Наибольшей антигрибковой активностью обладало эфирное масло *Cupressus sempervirens* L. против возбудителей фузариоза (*Fusarium graminearum* FG-30) и снежной плесени (*Microdochium nivale*).

Ключевые слова: эфирное масло, кипарис вечнозеленый, туя западная, газовая хроматография – масс-спектрометрия, биологически активные вещества, фунгицидная активность, фунгистатическая активность, фитопатогенные грибы

Введение

Получение композиций на основе природных растительных материалов, обладающих биологической активностью и разработка технологий их применения, отвечающих требованиям обеспечения химической и биологической безопасности [1], в настоящее время является одной из актуальных задач, определяемых стратегическими целями [2].

Сельское хозяйство играет ключевую роль в развитии и устойчивости экономики любой страны. Бактериальные и грибковые инфекции являются серьезной проблемой сельскохозяйственного производства и представляют реальную угрозу продовольственной безопасности, здоровью людей и продуктивных животных [3, 4]. Поражение сельскохозяйственных культур грибковыми патогенами приводит к снижению урожайности, ухудшению качества продукции, а микотоксины,

выделяемые колониями микроорганизмов, делают ее непригодной для использования в кормовых и пищевых целях. По оценкам, приведенным в работах [5, 6], ежегодно общемировые потери урожая из-за грибковых заболеваний важнейших сельскохозяйственных культур составляют около 125 млн т.

В настоящее время основными способами профилактики и борьбы с заболеваниями растений являются селекция новых сортов сельскохозяйственных культур, применение химических средств защиты или препаратов на основе микроорганизмов. Для решения проблемы резистентности патогенов к химическим средствам защиты растений [7–10] перспективно использование ботанических пестицидов – препаратов на основе эфирных масел (ЭМ) или экстрактов растений, обладающих противомикробными свойствами, экологически чистых, биоразлагаемых, образующих нетоксичные метаболиты и отвечающих требованиям органического земледелия [11, 12].

Значительный интерес представляют ЭМ – летучие жидкие смеси различных биологически активных веществ (БАВ), обладающих разнообразными фармакологическими свойствами [13, 14]. Липофильность БАВ, содержащихся в ЭМ, способствует повреждению и последующей деструкции внешнего липопротеидного слоя патогенных микроорганизмов, препятствуя формированию у них собственных механизмов защиты и адаптации. В результате к БАВ у патогенов практически не развивается резистентность, а антимикробная активность БАВ при этом со временем не уменьшается [15, 16].

В качестве источника ЭМ заслуживают внимания растения отдела Pinophyta (Хвойные) – *Cupressus sempervirens* L. (кипарис вечнозеленый) и *Thuja occidentalis* L. (туя западная), относящиеся к семейству кипарисовых (Cupressaceae), объединяющему 18 родов и около 180 видов [17], которые с древнейших времен находят широкое применение в народной медицине [18]. В связи с этим актуальны исследование качественного и количественного химического состава ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной методом ГХ-МС [19, 20] и оценка их противогрибковой активности.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном исследовании химического состава ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной, произрастающих в г. Ялте (Республика Крым, Россия), методом ГХ-МС для прогнозирования и изучения их фунгистатической и фунгицидной активностей к фитопатогенам, вызывающим ризоктониоз (*Rhizoctonia solani* ВКМ F-895), альтернариоз (*Alternaria solani* К-100054), фузариоз (*Fusarium graminearum* FG-30) и снежную плесень злаковых (*Microdochium nivale*).

1. Экспериментальная часть

1.1. Аппаратура и оборудование. Качественный и количественный анализ образцов ЭМ проводили в режиме регистрации хроматограмм по полному ионному току на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором Хроматэк, оснащенный источником ионов Advanced Ion Source (Хроматэк, Россия) для электронной (ЭИ) и химической (ХИ) ионизации. Применяли кварцевую капиллярную колонку CR-5MS (5%-фенил-, 95%-диметилполисилоксан, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Хроматэк, Россия). Условия ГХ-МС-анализа: температура инжектора – 280 °С, температура

интерфейса – 270 °С, температура ионного источника – 250 °С, начальная температура термостата колонки – 60 °С, время начального термостатирования – 1 мин, температура колонки поднималась со скоростью 5 °С/мин до 210 °С, далее подъем температуры со скоростью 12 °С/мин до 280 °С (изотермический режим в течение 40 мин, объемная скорость газа-носителя (He, 99.999%) – 0.9 см³/мин – постоянный поток. Объем пробы – 1 мм³, ввод с делением потока 1:100.

Идентификацию компонентов ЭМ выполняли, регистрируя масс-спектры ЭИ (70 эВ) в диапазоне m/z 50 – 550 а.е.м. Для подтверждения масс-спектров ЭИ соединений, в которых пики положительно заряженных электронных молекулярных ионов [M⁺] обладают небольшой интенсивностью ($\leq 1\%$ отн.), применяли ХИ (30 эВ, газ-реагент метан, «ос.ч.» по ТУ 51-841-87, поток 1.5 см³/мин), регистрируя более интенсивные пики протонированных молекул [M + H]⁺.

Обработку масс-спектрометрической информации проводили с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик (Хроматэк, Россия), NIST MS Search Program, V.2.3 (NIST, США) и электронных библиотек масс-спектров NIST'20 (NIST, США), Wiley (12-я редакция, Wiley, США).

Установка для получения ЭМ гидродистилляцией включала аппарат Квеленджера (Borosil Glass Works Ltd, Индия), колбонагреватель Stegler КН-2000 и штатив Бунзена (Stegler, КНР).

Применяли аналитические весы А&D HR-250 AZG (А&D, Корея), систему для получения деионизированной воды Barnstead Pacific-ТII (Thermo Fisher Scientific, США).

1.2. Материалы и реактивы. Для получения ЭМ 22 сентября 2021 г. проведен сбор хвои идентифицированных экземпляров растений *Cupressus sempervirens* L. и *Thuja occidentalis* L. (возраст 100 ± 5 лет), подтвержденных ваучерным депонированием и произрастающих на территории Верхнего парка Арборетума Никитского ботанического сада (г. Ялта, Россия).

Полученную хвойную массу промывали деионизированной водой, удаляли ветки и высушивали с помощью фильтровальной бумаги и бумажных салфеток. После высушивания хвойную массу измельчали лабораторным блендером Stegler LB-2 (Stegler, КНР) до размера частиц 1–2 мм. Навески от каждого образца растений массой 100 г помещали в аппарат Квеленджера, заливали 2.0 дм³ деионизированной воды и подвергали гидродистилляции в течение 3 ч. Полученные ЭМ сушили над безводным MgSO₄ («х.ч.») и для исключения испарения летучих соединений хранили в стерильных темных пробирках в холодильной камере при 4 °С. Выход ЭМ (% , масс.) в пересчете на сухое вещество составил: 0.58% для кипариса вечнозеленого и 0.75% для туи западной [21].

1.3. Определение фунгистатической и фунгицидной активности. В экспериментах с образцами ЭМ *Cupressus sempervirens* L. и *Thuja occidentalis* L. определяли: минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) и минимальную фунгицидную концентрацию (МФК) в отношении грибных фитопатогенов *Alternaria solani* К-100054, *Fusarium graminearum* FG-30 (ВНИИФ, Большие Вяземы, Россия), *Rhizoctonia solani* ВКМ F-895 (ВКМ ИБФМ РАН, г. Пущино, Россия) и *Microdochium nivale*, выделенных из собранных на территории Республики

Татарстан образцов [22] и идентифицированных в лаборатории инфекционных заболеваний растений ФИЦ «КазНЦ РАН» (г. Казань, Россия).

Определение МИК проводили методом двукратного последовательного разведения [23, 24] в жидкой среде. В каждую лунку, содержащую образец исследуемых ЭМ известной концентрации, помещали фрагмент мицелия грибов. После инкубирования визуально проводили оценку жизнедеятельности грибов и устанавливали минимальную концентрацию ЭМ, при которой рост культуры прекращался без ее гибели.

Для определения МФК исследуемых образцов ЭМ в чашки Петри с агаризованной питательной средой бактериологической петлей вносили фрагменты мицелия грибов, взятые из всех лунок без видимого роста. После инкубирования визуально оценивали рост мицелия и устанавливали минимальную концентрацию, при которой происходила его гибель.

Жидкий бульон со спорами готовили на стандартной картофельно-глюкозной питательной среде из 7-суточных культур грибов. В качестве контроля использовали питательную среду. Время инкубации грибов в термостате при 25 °С составляло 7 сут. Рост микроорганизмов определяли визуально [25].

Все исследования выполняли в трех повторностях, результаты количественных определений обрабатывали в соответствии с требованиями нормативных документов [26, 27].

2. Результаты и их обсуждение

В настоящее время накоплен большой массив данных по химическому составу ЭМ различных растений. Они являются неисчерпаемым источником биодоступных природных БАВ и их композиций, отвечающих современным требованиям «зеленой химии». Не исключением являются ЭМ большинства растений отдела Хвойные, и в частности семейства Кипарисовые: кипариса вечнозеленого и туи западной. Детальное исследование качественного и количественного химического состава ЭМ методом ГХ-МС с различными способами ионизации детектируемых соединений для надежной и достоверной интерпретации полученных результатов способствует успешному прогнозированию антимикробных свойств ЭМ в отношении различных патогенов [28, 29].

ГХ-МС анализ образцов ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной проводили в нативном виде, без их разбавления. Условия хроматографического разделения подбирали на основе известных данных [30, 31], свидетельствующих о том, что в составе ЭМ большинства растений присутствуют компоненты, различные по термостабильности, хроматографической лабильности, полярности и температура кипения которых находится в широком диапазоне.

В результате исследований методом ГХ-МС с различными способами ионизации в образцах ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной был идентифицирован ряд мажорных и минорных компонентов (табл.1), существенно расширяющий и уточняющий их перечень, известный благодаря ранее проведенным исследованиям. Анализ данных, представленных в табл. 1, свидетельствует о том, что в ЭМ кипариса вечнозеленого масс-спектрометрически было идентифицировано 58, а в ЭМ туи западной – 60 индивидуальных соединений. Их идентификацию осуществляли по коэффициентам относительного совпадения (RMF),

Табл. 1

Результаты определения количественного содержания компонентов в ЭМ *Siprressus sempervirens* L. и *Thuja occidentalis* L. (приведены компоненты с содержанием ≥ 0.040 % масс. от цельного ЭМ, $n = 3$, $P = 0.95$)

t_R , мин	Определяемый компонент	[M ⁺] (ЭИ, 70 эВ), [M + H] ⁺ (ХИ, 30 эВ), подтверждающие ионы (m/z) и их относительная интенсивность, %	Найдено, (с ± δ), % масс. в ЭМ кипарис вечнозеленый	туя западная
4.16	4-карен	136([M ⁺], 12%), 93(100%), 91(35%), 79(36%)	0.050 ± 0.004	–
4.59	борнилен	136([M ⁺], 32%), 93(100%), 121(90%), 77(27%)	0.080 ± 0.003	0.060 ± 0.003
5.03	α-гуйен	136([M ⁺], 10%), 93(100%), 91(52%), 77(42%)	1.380 ± 0.002	0.600 ± 0.004
5.33	α-пинен	136([M ⁺], 7%), 93(100%), 91(47%), 77(38%)	44.734 ± 0.050	27.740 ± 0.040
5.64	камфен	136([M ⁺], 9%), 93(100%), 121(38%), 79(77%)	3.572 ± 0.002	0.800 ± 0.004
6.18	сабинен	136([M ⁺], 18%), 93(100%), 91(38%), 77(79%)	1.182 ± 0.002	9.830 ± .005
6.29	α-терпинен	136([M ⁺], 36%), 93(100%), 121(30%), 77(28%)	0.345 ± 0.005	0.101 ± 0.002
6.33	β-пинен	136([M ⁺], 8%), 93(100%), 91(31%), 77(28%)	4.175 ± 0.0204	0.530 ± 0.006
6.46	β-мирцен	136([M ⁺], 4%), 93(86%), 91(10%), 69(80%)	5.690 ± 0.005	1.450 ± 0.002
6.96	α-фелландрен	136([M ⁺], 18%), 93(86%), 91(25%), 77(28%)	–	0.193 ± 0.004
7.22	γ-терпинен	136([M ⁺], 48%), 93(100%), 121(30%), 77(26%)	1.320 ± 0.004	0.620 ± 0.004
7.53	л-кумен	134([M ⁺], 25%), 119(100%), 120(10%), 91(16%)	–	0.060 ± 0.005
7.65	β-фелландрен	136([M ⁺], 19%), 93(89%), 91(24%), 77(30%)	–	0.560 ± 0.004
7.89	d-лимонен	136([M ⁺], 23%), 93(60%), 121(19%), 68(100%)	1.434 ± 0.005	2.160 ± 0.003
8.94	изотерпинолен	136([M ⁺], 82%), 93(100%), 121(76%), 79(43%)	0.110 ± 0.002	–
9.05	терпинолен	136([M ⁺], 61%), 93(100%), 121(78%), 79(46%)	0.090 ± 0.004	0.820 ± 0.002
9.11	1,5-триметил-3-метилен-1-циклогексен	136([M ⁺], 35%), 93(69%), 121(100%), 79(67%)	2.814 ± 0.020	–
9.47	L-фенхон	152([M ⁺], 12%), 81(100%), 69(48%), 41(30%)	–	22.034 ± 0.010
9.60	линалоол	154([M ⁺], 4%), 93(76%), 71(100%), 55(64%)	0.721 ± 0.005	0.871 ± 0.003
9.90	α-гуйон	152([M ⁺], 6%), 110(100%), 81(88%), 67(68%)	–	2.850 ± 0.003
10.00	вербенол	152([M ⁺], 5%), 109(62%), 81(94%), 67(67%)	0.090 ± 0.004	–
10.30	β-гуйон	152([M ⁺], 7%), 110(62%), 94(74%), 41(89%)	–	0.243 ± 0.005
10.32	транс-карвеол	152([M ⁺], 4%), 134(68%), 119(100%), 91(86%)	0.080 ± 0.003	–
10.44	α-фенхол	152([M ⁺], 2%), 81(100%), 55(27%), 43(82%)	0.080 ± 0.005	0.090 ± 0.006
10.49	цис-карвеол	152([M ⁺], 5%), 84(100%), 134(70%), 119(40%)	–	0.100 ± 0.004
10.49	лимоненоксид	153([M + H] ⁺ , 35%), 94(35%), 43(100%), 108(20%)	0.050 ± 0.003	–

10.71	<i>транс</i> -2-норборнарол	154([M ⁺], 2%), 121(28%), 81(100%), 43(63%)	–	0.084 ± 0.005
10.91	<i>транс</i> -пинокарвеол	153([M + H] ⁺ , 40%), 55(91%), 92(100%), 134(33%)	0.220 ± 0.050	–
10.95	<i>цис</i> -сабинол	153([M + H] ⁺ , 44%), 41(46%), 92(100%), 109(30%)	–	0.590 ± 0.002
11.06	камфора	152([M ⁺], 25%), 108(36%), 95(100%), 81(72%)	0.212 ± 0.004	0.230 ± 0.003
11.22	2,2,5-тирметил-4-циклогептен-1-он	152([M ⁺], 100%), 95(65%), 109(52%), 67(48%)	0.170 ± 0.005	–
11.36	2-норборнарол	152([M ⁺], 2%), 71(100%), 96(40%), 86(39%)	–	0.180 ± 0.004
11.61	изоборнеол	154([M ⁺], 7%), 95(100%), 93(19%), 41(20%)	0.053 ± 0.002	–
11.95	борнеол	154([M ⁺], 4%), 110(29%), 95(100%), 93(9%)	3.060 ± 0.005	–
12.07	4-терпинеол	154([M ⁺], 15%), 111(48%), 71(100%), 93(40%)	0.231 ± 0.005	0.600 ± 0.004
12.47	α-терпинеол	155([M + H] ⁺ , 41%), 93(90%), 59(100%), 121(55%), 197([M + H] ⁺ , 52%), 43(96%), 81(100%), 80(46%)	4.040 ± 0.002	5.143 ± 0.003
12.75	фенхилацетат	150([M ⁺], 60%), 91(59%), 107(100%), 135(81%), 162([M ⁺], 52%), 91(30%), 119(100%), 147(90%), 156([M ⁺], 5%), 69(100%), 41(94%), 67(59%)	0.060 ± 0.005	0.370 ± 0.002
12.82	вербенон	150([M ⁺], 60%), 91(59%), 107(100%), 135(81%), 162([M ⁺], 52%), 91(30%), 119(100%), 147(90%), 156([M ⁺], 5%), 69(100%), 41(94%), 67(59%)	0.060 ± 0.005	0.080 ± 0.003
13.13	2-метокси-4-метил-1-(1-метил-этил)бензен	156([M ⁺], 5%), 69(100%), 41(94%), 67(59%)	–	0.040 ± 0.004
13.33	β-цитронеллол	183([M + H] ⁺ , 48%), 41(74%), 93(100%), 80(39%)	–	0.183 ± 0.005
13.50	линалилформиаг	185([M + H] ⁺ , 50%), 41(82%), 69(100%), 55(48%)	–	0.104 ± 0.004
13.77	метилцитронеллад	185([M + H] ⁺ , 52%), 54(46%), 82(100%), 39(32%)	0.050 ± 0.003	0.210 ± 0.005
13.78	карвон	185([M + H] ⁺ , 52%), 54(46%), 82(100%), 39(32%)	–	–
13.85	лимонен оксид	153([M + H] ⁺ , 40%), 67(58%), 43(100%), 41(43%)	0.230 ± 0.005	–
13.89	неогуйилацетат	157([M + H] ⁺ , 35%), 43(50%), 93(100%), 121(41%)	–	0.320 ± 0.004
14.00	<i>цис</i> -гераниол	155([M + H] ⁺ , 48%), 41(66%), 69(100%), 93(29%)	–	0.064 ± 0.003
14.41	терпинилформиаг	183([M + H] ⁺ , 32%), 93(72%), 121(100%), 136(55%)	–	0.093 ± 0.002
14.45	α-терпинилацетат	197([M + H] ⁺ , 44%), 93(91%), 59(100%), 121(55%), 197([M + H] ⁺ , 43%), 93(45%), 95(100%), 121(42%)	0.870 ± 0.002	–
14.61	борнилацетат	195([M + H] ⁺ , 36%), 92(48%), 91(100%), 43(23%), 197([M + H] ⁺ , 43%), 93(100%), 121(65%), 136(46%)	0.353 ± 0.002	5.540 ± 0.002
14.91	<i>транс</i> -сабинилад	197([M + H] ⁺ , 43%), 93(100%), 121(53%)	–	7.020 ± 0.003
15.00	4-терпинилацетат	171([M + H] ⁺ , 42%), 43(63%), 109(100%), 127(53%)	–	0.451 ± 0.005
15.51	1,4-дигидрокси- <i>n</i> -мент-2-ен	150([M ⁺], 98%), 135(100%), 91(37%), 107(30%)	0.053 ± 0.003	0.043 ± 0.004
15.63	розефуран	197([M + H] ⁺ , 42%), 93(42%), 43(100%), 136(43%)	–	–
16.00	изопулеголацетат	204([M ⁺], 20%), 161(100%), 105(97%), 119(93%)	0.124 ± 0.004	0.081 ± 0.004
16.08	α-кубебен	197([M + H] ⁺ , 52%), 93(83%), 43(100%), 121(90%)	6.224 ± 0.005	–
16.29	β-терпинилацетат	204([M ⁺], 20%), 161(100%), 119(94%), 105(90%)	0.324 ± 0.003	1.960 ± 0.004
16.91	α-копаен	204([M ⁺], 20%), 161(100%), 119(94%), 105(90%)	0.324 ± 0.003	0.060 ± 0.005

17.00	геранилацетат	197([M ⁺ + H] ⁺ , 47%), 41(52%), 69(100%), 68(20%)	0.080 ± 0.005	–
17.26	β-элемен	205([M ⁺ + H] ⁺ , 68%), 68(86%), 81(100%), 41(84%),	–	0.280 ± 0.003
17.67	транс-метил-циннамаг	162([M] ⁺ , 37%), 131(100%), 103(38%), 77(19%)	–	0.054 ± 0.005
18.12	кариофиллен	205([M+H] ⁺ , 72%), 91(85%), 93(100%), 33(92%),	1.820 ± 0.004	0.201 ± 0.002
18.30	цедрен	204([M] ⁺ , 41%), 41(100%), 119(76%), 161(67%)	0.360 ± 0.002	–
18.53	сесквисабинен	205([M+H] ⁺ , 43%), 93(44%), 69(100%), 41(43%)	0.080 ± 0.004	–
18.76	β-кубебен	204([M] ⁺ , 20%), 161(100%), 105(34%), 119(30%)	0.144 ± 0.003	–
18.83	цис-муурола-3,5-диен	204([M] ⁺ , 26%), 161(100%), 105(86%), 119(79%)	–	0.074 ± 0.005
18.85	β-сескифелландрен	204([M] ⁺ , 25%), 161(100%), 41(67%), 93(46%)	–	–
19.18	цис-муурола-4(15),5-диен	204([M] ⁺ , 26%), 161(100%), 105(32%), 91(27%)	0.160 ± 0.003	0.082 ± 0.004
19.36	сорберол 8 ацетат	213([M+H] ⁺ , 30%), 43(55%), 109(100%), 119(20%)	0.081 ± 0.005	–
19.39	кадина-1(6),4-диен	204([M] ⁺ , 29%), 161(100%), 105(44%), 81(39%)	–	0.075 ± 0.003
19.48	γ-кадинен	204([M] ⁺ , 26%), 161(100%), 105(64%), 91(21%)	0.243 ± 0.005	0.351 ± 0.003
19.67	гермацен D	204([M] ⁺ , 29%), 161(100%), 105(77%), 91(68%)	0.420 ± 0.002	0.055 ± 0.004
19.93	валенсен	204([M] ⁺ , 58%), 161(100%), 105(57%), 91(54%)	0.180 ± 0.005	–
20.08	α-мууролен	204([M] ⁺ , 25%), 161(49%), 105(100%), 94(32%)	0.124 ± 0.005	0.262 ± 0.002
20.23	α-химахален	204([M] ⁺ , 51%), 105(52%), 93(100%), 41(74%)	0.480 ± 0.004	–
20.38	(±)-β-аласкен	204([M] ⁺ , 8%), 121(100%), 136(42%), 122(11%)	0.080 ± 0.002	–
20.48	γ-мууролен	204([M] ⁺ , 33%), 161(49%), 105(38%), 119(34%)	0.094 ± 0.003	0.083 ± 0.004
20.54	кадина-1(10),4-диен	204([M] ⁺ , 45%), 161(100%), 119(63%), 105(57%)	0.450 ± 0.004	0.551 ± 0.005
21.02	α-кадинен	204([M] ⁺ , 31%), 161(68%), 105(100%), 93(25%)	–	0.052 ± 0.003
22.28	кариофиллен оксид	220([M] ⁺ , 8%), 43(100%), 41(93%), 79(89%)	0.294 ± 0.002	–
22.80	каротол	204([M] ⁺ , 37%), 161(100%), 69(32%), 43(26%)	2.730 ± 0.004	–
23.10	цедрол	222([M] ⁺ , 12%), 150(81%), 151(68%), 95(100%)	4.960 ± 0.002	–
23.45	α-эвдесмол	204([M] ⁺ , 36%), 161(44%), 149(51%), 59(100%)	–	0.060 ± 0.005
24.05	γ-эвдесмол	204([M] ⁺ , 69%), 189(100%), 161(61%), 59(50%)	–	0.080 ± 0.004
27.39	бисаболол	223([M+H] ⁺ , 25%), 41(89%), 43(100%), 69(80%)	0.093 ± 0.005	–
29.73	м-камфорен	272([M] ⁺ , 6%), 69(100%), 41(47%), 91(26%)	0.324 ± 0.004	0.051 ± 0.003
29.85	хибаен	272([M] ⁺ , 55%), 134(100%), 135(89%), 105(79%)	–	0.091 ± 0.002
30.45	п-камфорен	272([M] ⁺ , 7%), 69(100%), 41(48%), 93(44%)	0.143 ± 0.005	–
43.27	кемферол	286([M] ⁺ , 100%), 285(49%), 287(25%), 121(97%)	1.063 ± 0.004	1.330 ± 0.005
46.52	кверцетин	302([M] ⁺ , 100%), 137(23%), 69(20%), 301(17%)	1.234 ± 0.004	1.110 ± 0.003

t_R – время удерживания, мин.

Табл. 2

Фунгистатическая и фунгицидная активности ЭМ *Cupressus sempervirens* L. и *Thuja occidentalis* L. по отношению к фитопатогенным грибам ($n = 3$, $P = 0.95$)

Исследуемое ЭМ	<i>Rhizoctonia solani</i> ВКМ F-895		<i>Alternaria solani</i> К-100054		<i>Microdochium nivale</i>		<i>Fusarium graminearum</i> FG-30	
	МИК, % масс.	МФК, % масс.	МИК, % масс.	МФК, % масс.	МИК, % масс.	МФК, % масс.	МИК, % масс.	МФК, % масс.
ЭМ кипариса вечнозеленого	0.125 ± 0.003	0.25 ± 0.03	0.125 ± 0.002	0.125 ± 0.002	0.015 ± 0.003	0.015 ± 0.002	0.062 ± 0.004	0.062 ± 0.005
ЭМ туи западной	0.125 ± 0.004	0.25 ± 0.02	0.125 ± 0.004	0.125 ± 0.003	0.031 ± 0.004	0.031 ± 0.003	0.031 ± 0.005	0.031 ± 0.003

генерируемым программным обеспечением NIST MS Search Program при автоматической деконволюции экспериментального масс-спектра и его сравнении с имеющимся в референтных электронных библиотеках. Для большинства соединений RMF находился в диапазоне 890–930 (усл. ед.), что подтверждает точность идентификации компонентов ЭМ. Менее чем для трети соединений RMF был ниже 890. Это связано со слабой интенсивностью пиков $[M^+]$ в масс-спектрах ЭИ (как правило, менее $\leq 1\%$) и низким содержанием этих соединений в ЭМ. В таких случаях методом ХИ регистрировали более интенсивные пики $[M + H]^+$ (табл. 1), существенно повышающие надежность идентификации [32].

С помощью метода ГХ-МС в образцах ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной установлено высокое содержание монотерпенов, сесквитерпенов, монотерпеновых и сесквитерпеновых спиртов, простых и сложных эфиров, а также флавоноидов, обладающих антимикробными и антиоксидантными свойствами. Это обстоятельство явилось основанием для последующего изучения фунгистатических и фунгицидных свойств ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной.

Результаты исследований противогрибковой активности образцов ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной, исходная концентрация которых составляла 1.0%, по отношению к фитопатогенным грибам *Rhizoctonia solani* ВКМ F-895, *Alternaria solani* К-100054, *Microdochium nivale*, *Fusarium graminearum* FG-30 представлены в табл. 2.

Значения фунгистатических и фунгицидных концентраций варьировали в диапазоне 0.015–0.250% в зависимости от вида фитопатогенных грибов. Показатели МИК и МФК ЭМ кипариса вечнозеленого в отношении *Microdochium nivale* и *Fusarium graminearum* FG-30 составили 0.015% и 0.062%, для *Rhizoctonia solani* ВКМ F-895 и *Alternaria solani* К-100054 МИК – 0.125%, МФК – 0.25% и 0.125% соответственно. ЭМ туи западной также обладало противогрибковой активностью в отношении исследованных фитопатогенных штаммов грибов. Показатели МИК и МФК в отношении *Microdochium nivale* и *Fusarium graminearum* FG-30 составили 0.031%. Показатели МИК и МФК для *Rhizoctonia solani* ВКМ F-895 и *Alternaria solani* К-100054 ЭМ туи западной имели одинаковые значения с ЭМ кипариса вечнозеленого.

Согласно классификации, представленной в работе [33], экстракты растений, значения МИК которых менее 0.0100%, следует рассматривать как очень

активные, в диапазоне 0.0100–0.0512% – как обладающие значительной активностью, 0.0512–0.2048% – как обладающие умеренной активностью, более 0.2048% – как неактивные. В работе [34] при рассмотрении антимикробной активности перспективными предлагается считать экстракты лекарственных растений с показателями МИК $\leq 0.016\%$, а ЭМ с показателями $\leq 0.1\%$.

Исследованные ЭМ обладают избирательным действием по отношению к штаммам фитопатогенных грибов – от умеренного (*Rhizoctonia solani* ВКМ F-895 и *Alternaria solani* К-100054) до значительного (*Microdochium nivale* и *Fusarium graminearum* FG-30).

Полученные результаты согласуются с данными по антимикробной активности ЭМ кипариса в отношении фитопатогена *Botrytis cinerea*. Высокая антигрибковая активность исследованных ЭМ обусловлена высоким содержанием α -пинена, сабинена, α -терпинеола, борнилацетата, α -терпинилацетата [35–39].

Заключение

Совокупность результатов сравнительных исследований химического состава, а также фунгистатической и фунгицидной активностей ЭМ кипариса вечнозеленого и туи западной позволяет сделать вывод о перспективности их применения в качестве активного вещества биологических средств защиты растений, а также источника антиоксидантов в кормовых добавках для сельскохозяйственных животных.

Литература

1. Указ Президента Российской Федерации от 11 марта 2019 г. № 97 «Об основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу» // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2019. – № 11, Ст. 1106. – С. 4021–4034.
2. Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642 «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2016. – № 49, Ст. 6887. – С.16747–16760.
3. Avery S.V., Singleton I., Magan N., Goldman G.H. The fungal threat to global food security // Fungal Biol. – 2019. – V. 123, No 8. – P. 555–557. – doi: 10.1016/j.funbio.2019.03.006.
4. Fones H.N., Bebbler D.P., Chaloner T.M., Kay W.T., Steinber G., Gurr S.J. Threats to global food security from emerging fungal and oomycete crop pathogens // Nat. Food. – 2020. – V. 1. – P. 332–342. – doi: 10.1038/s43016-020-0075-0.
5. Fisher M.C., Henk D.A., Briggs C.J., Brownstein J.S., Madoff L.C., McCraw S.L., Gurr S.J. Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health // Nature. – 2012. – V. 488, No 7393. – P. 186–194. – doi: 10.1038/nature10947.
6. Savary S., Ficke A., Aubertot J.-N., Hollier C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security // Food Secur. – 2012. – V. 4. – P. 519–537. – doi: 10.1007/s12571-012-0200-5.
7. Гаврилова О.П., Орина А.С., Гагкаева Т.Ю., Усольцева М.Ю. Эффективность подавления фунгицидами роста грибов р. *Microdochium* – возбудителей снежной плесени злаков // Защита и карантин растений. – 2021. – № 4. – С. 17–20. – doi: 10.47528/1026-8634_2021_4_17.

8. *Орина А.С., Гагкаева Т.Ю., Гаврилова О.П., Усольцева М.Ю.* Действие фунгицидов на рост грибов, вызывающих снежную плесень злаков // *Агрохимия*. – 2021. – № 5. – С. 52–61. – doi: 10.31857/S0002188121050094.
9. *Щербакowa Л.А.* Развитие резистентности к фунгицидам у фитопатогенных грибов и их хемосенсибилизация как способ повышения защитной эффективности триазолов и стробилуринов // *Сельскохозяйственная биология*. – 2019. – Т. 54, № 5. – С. 875–891. – doi: 10.15389/agrobiology.2019.5.875rus.
10. *Насонов А.И., Якуба Г.В., Астанчук И.Л.* Чувствительность краснодарской популяции *Venturia inaequalis* к дифеноконазолу, ингибитору деметилирования стериннов // *Микология и фитопатология*. – 2021. – Т. 55, № 4. – С. 297–308. – doi: 10.31857/S0026364821040103.
11. *Lindsey A.P.J., Murugan S., Renitta R.E.* Microbial disease management in agriculture: Current status and future prospects // *Biocatal. Agric. Biotechnol.* – 2020. – V. 23. – Art. 101468, P. 1–4. – doi: 10.1016/j.bcab.2019.101468.
12. *Lengai G.M.W., Muthomi J.W., Mbega E.R.* Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production // *Sci. Afr.* – 2020. – V. 7. – Art. e00239, P. 1–13. – doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00239.
13. *Марьин А.А., Коломиец Н.Э.* Лекарственные растения и биологически активные вещества противогрибкового действия // *Фундаментальная и клиническая медицина*. – 2017. – Т. 2, № 4. – С. 45–55. – doi: 10.23946/2500-0764-2017-2-4-45-55.
14. *Sarikurkcu C., Sabih Ozer M., Eskici M., Tepe B., Can Ş., Mete E.* Essential oil composition and antioxidant activity of *Thymus longicaulis* C. Presl subsp. *longicaulis* var. *longicaulis* // *Food Chem. Toxicol.* – 2010. – V. 48, No 7. – P. 1801–1805. – doi: 10.1016/j.fct.2010.04.009.
15. *Arif T., Bhosale J.D., Kumar N., Mandal T.K., Bendre R.S., Lavekar G.S., Dabur R.* Natural products – antifungal agents derived from plants // *J. Asian Nat. Prod. Res.* – 2009. – V. 11, No 7. – P. 621–638. – doi: 10.1080/10286020902942350.
16. *Abad M.J., Ansuategi M., Bermejo P.* Active antifungal substances from natural sources // *ARKIVOC*. – 2006. – V. 2007, No 7. – P. 116–145. – doi: 10.3998/ark.5550190.0008.711.
17. *Кьосев П.А.* Русский травник: Описание и применение лекарственных растений. – М.: Эксмо, 2015. – 896 с.
18. *Селлар В.* Энциклопедия эфирных масел. – М.: Гранд-Фаир, 2005. – 400 с.
19. *Лапко И.В., Аксенова Ю.Б., Кузнецова О.В., Василевский С.В., Аксенов А.В., Таранченко В.Ф., Антохин А.М., Ихалайнен А.А.* Эфирные масла: методы определения подлинности и выявления фальсификации. // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 444–475. – doi: 10.15826/analitika.2019.23.4.010.
20. *Gupta M., Sharma K.* A review of phyto-chemical constituent and pharmacological activity of *Thuja* species // *Int. J. Pharm. Res. Appl.* – 2021. – V. 6, No 1. – P. 85–95. – doi: 10.35629/7781-06018595.
21. ГОСТ 17082.5-88. Плоды эфирномасличных культур. Промышленное сырье. Методы определения массовой доли эфирного масла. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 13 с.
22. *Gorshkov V., Osipova E., Ponomareva M., Ponomarev S., Gogoleva N., Petrova O., Gogoleva O., Meshcherov A., Balkin A., Vetchinkina E., Potapov K., Gogolev Y., Korzun V.* Rye snow mold-associated *Microdochium nivale* strains inhabiting a common area: variability in genetics, morphotype, extracellular enzymatic activities, and virulence // *Fungi*. – 2020. – V. 6, No 4. – Art. 335, P. 1–35. – doi: 10.3390/jof6040335.
23. *Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically* // 11th ed. CLSI Standard M07. – Wayne, PA: Clin. Lab. Stand. Inst., 2018. – 112 p.

24. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts // 4th ed. CLSI Standard M27. – Wayne, PA: Clin. Lab. Stand. Inst., 2017. – 31 p.
25. Рахмаева А.М., Гумерова С.М., Теренжеев Д.А., Шаронова Н.Л., Фицев И.М. Анти-микробная активность и фитотоксичность экстрактов некоторых видов растений рода *Centaurea* // Вестн. Казан. гос. аграр. ун-та. – 2020. – № 3. – С. 37–42. – doi: 10.12737/2073-0462-2020-37-42.
26. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 23 с.
27. ГОСТ 34100.1-2017. Неопределенность измерения. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 28 с.
28. Tongnuanchan P., Benjakul S. Essential oils: Extraction, bioactivities, and their uses for food preservation // Food Sci. – 2014. – V. 79, No 7. – P. R1231–R1249. – doi: 10.1111/1750-3841.12492.
29. Santoyo S., Cavero S., Jaime J., Ibañez E., Señoráns F.J., Reglero G. Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction // J. Food Prot. – 2005. – V. 68, No 4. – P. 790–795. – doi: 10.4315/0362-028X-68.4.790.
30. Señoráns F.J., Ibañez E., Cavero S., Tabera J., Reglero G. Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical-fluid extracts of rosemary plants // Chromatogr. – 2000. – V. 870, No 1–2. – P. 491–499. – doi: 10.1016/s0021-9673(99)00941-3.
31. Wang Y., Li X., Jiang Q., Sun H., Jiang J., Chen S., Guan Z., Fang W., Chen F. GC-MS analysis of the volatile constituents in the leaves of 14 compositae plants // Molecules. – 2018. – V. 23, No 1. – Art. 166, P. 1–12. – doi: 10.3390/molecules23010166.
32. Sharonova N., Nikitin E., Terenzhev D., Lyubina A., Amerhanova S., Bushmeleva K., Rakhmaeva A., Fitsev I., Sinyashin K. Comparative assessment of the phytochemical composition and biological activity of extracts of flowering plants of *Centaurea cyanus* L., *Centaurea jacea* L. and *Centaurea scabiosa* L. // Plants. – 2021. – V. 10, No 7. – Art. 1279, P. 1–19. – doi: 10.3390/plants10071279.
33. Álvarez-Martínez F.J., Barrajón-Catalán E., Herranz-López Micol V. Antibacterial plant compounds, extracts and essential oils: An updated review on their effects and putative mechanisms of action // Phytomed. – 2021. – V. 90. – Art. 153626, P. 1–19. – doi: 10.1016/j.phymed.2021.153626.
34. Van Vuuren S., Holl D. Antimicrobial natural product research: A review from a South African perspective for the years 2009–2016 // J. Ethnopharmacol. – 2017. – V. 208. – P. 236–252. – doi: 10.1016/j.jep.2017.07.011.
35. Rguez S., Djéballi N., Slimene I.B., Abid G., Hammemi M., Chenenaoui S., Bachkouel S., Daami-Remadi M., Ksouri R., Hamrouni-Sellami I. *Cupressus sempervirens* essential oils and their major compounds successfully control postharvest grey mould disease of tomato // Ind. Crops Prod. – 2018. – V. 123. – P. 135–141. – doi: 10.1016/j.indcrop.2018.06.060.
36. Espinosa-García F.J., Langenheim J.H. Effects of sabinene and γ -terpinene from coastal redwood leaves acting singly or in mixtures on the growth of some of their fungus endophytes // Biochem. Syst. Ecol. – 1991. – V. 19, No 8. – P. 643–650. – doi: 10.1016/0305-1978(91)90080-J.
37. Badr M.M., Badawy M.E.I., Taktak N.E.M. Characterization, antimicrobial activity, and antioxidant activity of the nanoemulsions of *Lavandula spica* essential oil and its main monoterpenes // J. Drug. Delivery Sci. Technol. – 2021. – V. 65. – Art. 102732, P. 1–11. – doi: 10.1016/j.jddst.2021.102732.

38. An P., Yang X., Yu J., Qi J., Ren X., Kong Q. α -Terpineol and terpine-4-ol, the critical components of tea tree oil, exert antifungal activities *in vitro* and *in vivo* against *Aspergillus niger* in grapes by inducing morphous damage and metabolic changes of fungus // *Food Control*. – 2019. – V. 98. – P. 42–53. – doi: 10.1016/j.foodcont.2018.11.013.
39. Stefanova G., Girova T., Gochev V., Stoyanova M., Petkova Z., Stoyanova A., Zheljazkov V.D. Comparative study on the chemical composition of laurel (*Laurus nobilis* L.) leaves from Greece and Georgia and the antibacterial activity of their essential oil // *Helicon*. – 2020. – V. 6, No 12. – Art. E05491, P. 1–6. – doi: 10.1016/j.helicon.2020.e05491.

Поступила в редакцию
13.05.2022

Фицев Игорь Михайлович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий отделением токсикологии

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: fitzev@mail.ru

Никитин Евгений Николаевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией переработки растительного сырья для экологически чистого агрохозяйства

Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»
ул. Лобачевского, д. 2/31, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: enikitin@knc.ru

Рахмаева Аделя Марселовна, младший научный сотрудник лаборатории переработки растительного сырья для экологически чистого агрохозяйства

Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»
ул. Лобачевского, д. 2/31, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: ermakowa.adelya@yandex.ru

Терензев Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории переработки растительного сырья для экологически чистого агрохозяйства

Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН»
ул. Лобачевского, д. 2/31, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: Dmitriy.terenzhev@mail.ru

Сахно Татьяна Михайловна, кандидат биологических наук, заведующая лабораторией ароматических и лекарственных растений

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН
пгт. Никита, Никитский спуск, 52, г. Ялта, 298648, Россия
E-mail: sahno_tanya@mail.ru

Насыбуллина Жанна Равилевна, врио директора

Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности
ул. Научный городок-2, г. Казань, 420075, Россия
E-mail: vnivi@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2022.3.392-407

**Chemical Composition of *Cupressus sempervirens* L.
and *Thuja occidentalis* L. Essential Oils and Their Activity
against Phytopathogenic Fungi***I.M. Fitsev*^{a*}, *E.N. Nikitin*^{b**}, *A.M. Rakhmaeva*^{b***}, *D.A. Terenzhev*^{b****},
T.M. Sakhno^{c*****}, *Z.R. Nasybullina*^{a*****}^aFederal Center for Toxicological, Radiation, and Biological Safety, Kazan, 420075 Russia^bFederal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”,
Kazan, 420111 Russia^cNikitsky Botanical Garden – National Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Yalta, 298648 RussiaE-mail: *fitzev@mail.ru, **enikitin@knc.ru, ***ermakowa.adelya@yandex.ru,
****Dmitriy.terenzhev@mail.ru, *****sahno_tanya@mail.ru, *****vnivi@mail.ru

Received May 13, 2022

Abstract

This article presents the results of a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) study of the chemical composition of *Cupressus sempervirens* L. (Mediterranean cypress) and *Thuja occidentalis* L. (northern white-cedar) essential oils, as well as their activity against four strains of pathogenic fungi infecting crops. Our observations revealed high concentrations of monoterpenes, sesquiterpenes, monoterpene and sesquiterpene alcohols, ethers and esters, and flavonoids in the essential oil samples of both plants. Notably, the growth of pathogens was significantly inhibited by α -pinene (44.73% for *C. sempervirens* and 27.74% for *T. occidentalis*) and α -terpineol (4.04% and 5.14%, respectively) found at high levels. The selective effect exerted by all the compounds on the strains of the phytopathogenic fungi tested was established. *C. sempervirens* L. essential oil displayed the highest antifungal activity against fusarial wilt (*Fusarium graminearum* FG-30) and snow mold (*Microdochium nivale*) pathogens.

Keywords: essential oil, *Cupressus sempervirens* L., *Thuja occidentalis* L., gas chromatography-mass spectrometry, biologically active substances, fungicidal activity, fungistatic activity, phytopathogenic fungi

References

1. Decree of the President of the Russian Federation no. 97 of March 11, 2019 “On basic principles of the state policy of the Russian Federation in ensuring the chemical and biological safety for the period up to 2025 and further”. *Collection of Legislative Acts of the Russian Federation*, 2019, no. 11, art. 1106, pp. 4021–4034. (In Russian)
2. Decree of the President of the Russian Federation no. 642 of December 1, 2016 “On the strategy of scientific and technological development of the Russian Federation”. *Collection of Legislative Acts of the Russian Federation*, 2016, no. 49, art. 6887, pp.16747–16760. (In Russian)
3. Avery S.V., Singleton I., Magan N., Goldman G.H. The fungal threat to global food security. *Fungal Biol.*, 2019, vol. 123, no. 8, pp. 555–557. doi: 10.1016/j.funbio.2019.03.006.
4. Fones H.N., Bebbler D.P., Chaloner T.M., Kay W.T., Steinber G., Gurr S.J. Threats to global food security from emerging fungal and oomycete crop pathogens. *Nat. Food*, 2020, vol. 1, pp. 332–342. doi: 10.1038/s43016-020-0075-0.

5. Fisher M.C., Henk D.A., Briggs C.J., Brownstein J.S., Madoff L.C., McCraw S.L., Gurr S.J. Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health. *Nature*, 2012, vol. 488, no. 7393, pp. 186–194. doi: 10.1038/nature10947.
6. Savary S., Ficke A., Aubertot J.-N., Hollier C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security. *Food Secur.*, 2012, vol. 4, pp. 519–537. doi: 10.1007/s12571-012-0200-5.
7. Gavrilova O.P., Orina A.S., Gagkaeva T.Yu., Usol'tseva M.Yu. The effectiveness of using fungicides to inhibit growth in the snow mold-causing fungus *Microdochium* sp. *Zashch. Karantin Rast.*, 2021, no. 4, pp. 17–20. doi: 10.47528/1026-8634_2021_4_17. (In Russian)
8. Orina A.S., Gagkaeva T.Yu., Gavrilova O.P., Usol'tseva M.Yu. Effect of fungicides on the growth of fungi causing snow mold of cereals. *Agrokimiya*, 2021, no. 5, pp. 52–61. doi: 10.31857/S0002188121050094. (In Russian)
9. Shcherbakova L.A. Fungicide resistance of plant pathogenic fungi and their chemosensitization as a tool to increase anti-disease effects of triazoles and strobilurines. *S-kh. Biol.*, 2019, vol. 54, no. 5, pp. 875–891. doi: 10.15389/agrobiology.2019.5.875rus. (In Russian)
10. Nasonov A.I., Yakuba G.V., Astapchuk I.L. Sensitivity of the Krasnodar population of *Venturia inaequalis* to difenoconazole, an inhibitor of sterol demethylation. *Mikol. Fitopatol.*, 2021, vol. 55, no. 4, pp. 297–308. doi: 10.31857/S0026364821040103. (In Russian)
11. Lindsey A.P.J., Murugan S., Renitta R.E. Microbial disease management in agriculture: Current status and future prospects. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 2020, vol. 23, art. 101468, pp. 1–4. doi: 10.1016/j.bcab.2019.101468.
12. Lengai G.M.W., Muthomi J.W., Mbega E.R. Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. *Sci. Afr.*, 2020, vol. 7, art. e00239, pp. 1–13. doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00239.
13. Mar'in A.A., Kolomiets N.E. Medicinal plants and biologically active substances with antifungal properties. *Fundam. Klin. Med.*, 2017, vol. 2, no. 4, pp. 45–55. doi: 10.23946/2500-0764-2017-2-4-45-55. (In Russian)
14. Sarikurkcü C., Sabih Ozer M., Eskici M., Tepe B., Can Ş., Mete E. Essential oil composition and antioxidant activity of *Thymus longicaulis* C. Presl subsp. *longicaulis* var. *longicaulis*. *Food Chem. Toxicol.*, 2010, vol. 48, no. 7, pp. 1801–1805. doi: 10.1016/j.fct.2010.04.009.
15. Arif T., Bhosale J.D., Kumar N., Mandal T.K., Bendre R.S., Lavekar G.S., Dabur R. Natural products – antifungal agents derived from plants. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, 2009, vol. 11, no. 7, pp. 621–638. doi: 10.1080/10286020902942350.
16. Abad M.J., Ansuategi M., Bermejo P. Active antifungal substances from natural sources. *ARKIVOC*, 2006, vol. 2007, no. 7, pp. 116–145. doi: 10.3998/ark.5550190.0008.711.
17. K'osev P.A. *Russkii travnik: Opisaniye i primeneniye lekarstvennykh rastenii* [Russian Herbal: Description and Use of Medicinal Plants]. Moscow, Eksmo, 2015. 896 p. (In Russian)
18. Sellar W. *Entsiklopediya efirnykh masel* [The Directory of Essential Oils]. Moscow, Grand-Fair, 2005. 400 p. (In Russian)
19. Lapko I.V., Aksenova Yu.B., Kuznetsova O.V., Vasilevskii S.V., Aksenov A.V., Taranchenko V.F., Antokhin A.M., Ihalajnen A.A. Essential oils: Methods for determining the authenticity and detecting adulteration. *Anal. Kontrol'*, 2019, vol. 23, no. 4, pp. 444–475. doi: 10.15826/analitika.2019.23.4.010. (In Russian)
20. Gupta M., Sharma K. A review of phyto-chemical constituent and pharmacological activity of Thuja species. *Int. J. Pharm. Res. Appl.*, 2021, vol. 6, no. 1, pp. 85–95. doi: 10.35629/7781-06018595.
21. State Standard 17082.5-88. Fruits of essential oil-bearing crops. Industrial raw material. Methods for the determination of the mass fraction of essential oil. Moscow, Izd. Stand., 1989. 13 p. (In Russian)
22. Gorshkov V., Osipova E., Ponomareva M., Ponomarev S., Gogoleva N., Petrova O., Gogoleva O., Meshcherov A., Balkin A., Vetchinkina E., Potapov K., Gogolev Y., Korzun V. Rye snow mold-

- associated *Microdochium nivale* strains inhabiting a common area: Variability in genetics, morphotype, extracellular enzymatic activities, and virulence. *Fungi*, 2020, vol. 6, no. 4, art. 335, pp. 1–35. doi: 10.3390/jof6040335.
23. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically. *11th ed. CLSI Standard M07*. Wayne, PA, Clin. Lab. Stand. Inst., 2018. 112 p.
 24. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts. *4th ed. CLSI Standard M27*. Wayne, PA, Clin. Lab. Stand. Inst., 2017. 31 p.
 25. Rakhmaeva A.M., Gumerova S.M., Terenzhev D.A., Sharonova N.L., Fitsev I.M. Antimicrobial activity and phytotoxicity of extracts of some species of the genus *Centaurea*. *Vestn. Kazan. Gos. Agrar. Univ.*, 2020, no. 3, pp. 37–42. doi: 10.12737/2073-0462-2020-37-42. (In Russian)
 26. State Standard 8.736-2011. State system for ensuring uniform measurement (SSM). Multiple direct measurements. Methods for processing the results of measurements. Main principles. Moscow, Standartinform, 2013. 23 p. (In Russian)
 27. State Standard 34100.1-2017. Uncertainty of measurement. Introduction to guides on the expression of uncertainty in measurement. Moscow, Standartinform, 2018. 28 p. (In Russian)
 28. Tongnuanchan P., Benjakul S. Essential oils: Extraction, bioactivities, and their uses for food preservation. *Food Sci.*, 2014, vol. 79, no. 7, pp. R1231–R1249. doi: 10.1111/1750-3841.12492.
 29. Santoyo S., Cavero S., Jaime J., Ibañez E., Señoráns F.J., Reglero G. Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction. *J. Food Prot.*, 2005, vol. 68, no. 4, pp. 790–795. doi: 10.4315/0362-028X-68.4.790.
 30. Señoráns F.J., Ibañez E., Cavero S., Tabera J., Reglero G. Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of supercritical-fluid extracts of rosemary plants. *J. Chromatogr. A*, 2000, vol. 870, nos. 1–2, pp. 491–499. doi: 10.1016/S0021-9673(99)00941-3.
 31. Wang Y., Li X., Jiang Q., Sun H., Jiang J., Chen S., Guan Z., Fang W., Chen F. GC-MS analysis of the volatile constituents in the leaves of 14 compositae plants. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 1, art. 166, pp. 1–12. doi: 10.3390/molecules23010166.
 32. Sharonova N., Nikitin E., Terenzhev D., Lyubina A., Amerhanova S., Bushmeleva K., Rakhmaeva A., Fitsev I., Sinyashin K. Comparative assessment of the phytochemical composition and biological activity of extracts of flowering plants of *Centaurea cyanus* L., *Centaurea jacea* L. and *Centaurea scabiosa* L. *Plants*, 2021, vol. 10, no. 7, art. 1279, pp. 1–19. doi: 10.3390/plants10071279.
 33. Álvarez-Martínez F.J., Barrajón-Catalán E., Herranz-Lopez M., Micol V. Antibacterial plant compounds, extracts and essential oils: An updated review on their effects and putative mechanisms of action. *Phytomedicine*, 2021, vol. 90, art. 153626, pp. 1–16. doi: 10.1016/j.phymed.2021.153626.
 34. Van Vuuren S., Holl D. Antimicrobial natural product research: A review from a South African perspective for the years 2009–2016. *J. Ethnopharmacol.*, 2017, vol. 208, pp. 236–252. doi: 10.1016/j.jep.2017.07.011.
 35. Rguez S., Djéballi N., Slimene I.B., Abid G., Hammemi M., Chenenaoui S., Bachkouel S., Daami-Remadi M., Ksouri R., Hamrouni-Sellami I. *Cupressus sempervirens* essential oils and their major compounds successfully control postharvest grey mould disease of tomato. *Ind. Crops Prod.*, 2018, vol. 123, pp. 135–141. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.06.060.
 36. Espinosa-García F.J., Langenheim J.H. Effects of sabinene and γ -terpinene from coastal redwood leaves acting singly or in mixtures on the growth of some of their fungus endophytes. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1991, vol. 19, no. 8, pp. 643–650. doi: 10.1016/0305-1978(91)90080-J.
 37. Badr M.M., Badawy M.E.I., Taktak N.E.M. Characterization, antimicrobial activity, and antioxidant activity of the nanoemulsions of *Lavandula spica* essential oil and its main monoterpenes. *J. Drug. Delivery Sci. Technol.*, 2021, vol. 65, art. 102732, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.jddst.2021.102732.
 38. An P., Yang X., Yu J., Qi J., Ren X., Kong Q. α -Terpineol and terpene-4-ol, the critical components of tea tree oil, exert antifungal activities *in vitro* and *in vivo* against *Aspergillus niger* in grapes by inducing morphous damage and metabolic changes of fungus. *Food Control*, 2019, vol. 98, pp. 42–53. doi: 10.1016/j.foodcont.2018.11.013.

39. Stefanova G., Girova T., Gochev V., Stoyanova M., Petkova Z., Stoyanova A., Zhelezkov V.D. Comparative study on the chemical composition of laurel (*Laurus nobilis* L.) leaves from Greece and Georgia and the antibacterial activity of their essential oil. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 12, art. E05491, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e05491.

Для цитирования: Фицев И.М., Никитин Е.Н., Рахмаева А.М., Теренжев Д.А., Сахно Т.М., Насыбуллина Ж.Р. Химический состав эфирных масел *Cupressus sempervirens* L. и *Thuja occidentalis* L. и их активность в отношении фитопатогенных грибов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2022. – Т. 164, кн. 3. – С. 392–407. – doi: 10.26907/2542-064X.2022.3.392-407.

For citation: Fitsev I.M., Nikitin E.N., Rakhmaeva A.M., Terenzhev D.A., Sakhno T.M., Nasybullina Z.R. Chemical composition of *Cupressus sempervirens* L. and *Thuja occidentalis* L. essential oils and their activity against phytopathogenic fungi. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 3, pp. 392–407. doi: 10.26907/2542-064X.2022.3.392-407. (In Russian)