

УДК 615.322:547.913(571)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *ARTEMÍSIA ABSÍNTHIUM L.* И *ARTEMÍSIA VULGÁRIS L.*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

© А.А. Алякин¹, А.А. Ефремов^{1*}, А.С. Ангаскиева², В.В. Гребенникова²

¹Сибирский федеральный университет, пр.Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия), e-mail:AEfremov@sfu-kras.ru

²Красноярский государственный медицинский университет, ул. П. Железняка, 1, Красноярск (Россия)

В результате исчерпывающей гидропародистилляции получены эфирные масла полыни горькой (*Artemisia absinthium L.*) и полыни обыкновенной (*Artemisia vulgaris L.*), произрастающих на территории Красноярского края. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что компонентный состав исследованных масел заметно отличается как по минорным, так и по мажорным компонентам.

Ключевые слова: эфирное масло, компонентный состав, хромато-масс-спектрометрия, гидропародистилляция, полынь горькая, полынь обыкновенная.

Введение

Систематика рода *Artemisia* в целом насчитывает более 200 видов, на территории России и сопредельных стран отмечено произрастание около 180 видов, встречающихся практически повсеместно [1].

Непосредственно в Сибирском регионе наибольшее распространение получили такие полыни, как *Artemisia absinthium L.* (п. горькая), *Artemisia pontica L.* (п. понтийская), *Artemisia sieversiana Willd.* (п. сиверса), *Artemisia jacutica Drob.* (п. якутская), *Artemisia gmelinii Webb.* (п. гемелина), *Artemisia dracunculus L.* (п. тархун), *Artemisia subviscosa Turcz. Ex Bess.* (п. клейковатая), *Artemisia frigida Will.* (п. холодная) и *Artemisia vulgaris L.* (п. обыкновенная) [2].

Все вышеперечисленные виды полыней, будучи эфиромасличными культурами, находят свое применение в различных областях жизнедеятельности человека, а наиболее часто в кулинарии, производстве спиртных и прохладительных напитков, медицинских средств и лекарственных форм [3].

При этом важно отметить, что в состав эфирных масел некоторых полыней входят ядовитые вещества (чаще α - и β -туйоны), поэтому исследованию компонентного состава эфирных масел различных видов *Artemisia* уделяется особое внимание.

В таблице 1 представлены основные компоненты эфирных масел некоторых, наиболее ценных видов полыней, произрастающих в условиях сибирской климатической зоны.

Как видно из таблицы 1, компонентные составы эфирных масел разных видов полыней Сибирского региона сильно разнятся между собой. Вместе с тем практически не изученным остается эфирное масло наиболее заметного представителя рода *Artemisia*, такого как *A. vulgaris L.* (п. обыкновенная), несмотря на ее широкое распространение в данном регионе.

Важно также отметить, что разные исследователи по-разному подходят к вопросу об организации эксперимента в части извлечения эфирных масел из растительного сырья. И если при выборе способа выделения масел наблюдается единообразие, так как чаще всего практикуются паровые методы (гидродистилляция и пародистилляция), то длительность процессов выделения определяется самопроизвольно и составляет в среднем от 2 до 6 ч. Отметим, что, как показано в работе [11], компонентный состав конечного эфирного масла сильно зависит от времени его выделения, поэтому для получения более достоверной информации о химическом составе исследуемого эфирного масла его извлечение следует проводить исчерпывающим образом.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Основные компоненты эфирных масел некоторых видов полыней, произрастающих в Сибири

Вид полыни	Основные компоненты, % от цельного масла	Источник
<i>A. absinthium</i> L. (период цветения)	β-мирцен (до 20,0), сабинен (до 10,0), α-гуйон (до 17,3), β-гуйон (до 13,6), сабенилацетат (до 21,1)	[4]
<i>A. pontica</i> L. (период цветения)	1,8-цинеол (до 18,5), камфора (до 26), борнеол (до 12,8), сабинен (до 6,5), хамазулен (до 12,3), γ-терпинен (до 2,7), терпениол-4 (до 5,6)	[5]
<i>A. jasicica</i> Drob. (период цветения)	хамазулен (до 32,4), γ-евдесмол (до 14,3), 1,8-цинеол (до 6,1), α-бизаболол (до 9,6), β-мирцен (до 7,3), нерил-3-метилбутаноат (до 3,9), нерил-2-метилбутаноат (2,4)	[6]
<i>A. gmelinii</i> Webb. (период цветения)	камфора (до 39,9), 1,8-цинеол (до 17,2), борнеол (до 16,4), борнилацетат (до 3,5), терпениол-4 (до 2,5), спатчуленол (1,9), кариофиллен- α-оксид (2,5)	[7]
<i>A. dracunculus</i> L. (период цветения)	метилхавикол (до 21,4), 1-фенил-2,4-гексадин (до 22,2), п-цимол (до 8,7), метилевгенол (до 5,4), лимонен (до 3,5), спатчуленол (до 3,6)	[8]
<i>A. subviscosa</i> Turcz. Ex Bess. (фаза бутонизации)	сантолина-триен (17,5), кариофиллен (14,7), гермакрен-D (7,9), α-гвайен (6,6), β-селинен (7,0), β-элемен (3,2), δ-элемен (2,9),	[9]
<i>A. frigida</i> Will. (период цветения)	камфора (32,8), 1,8-цинеол (14,9), борнеол (15,3), борнилацетат (4,3), терпинеол-4 (6,6)	[10]

Опираясь на вышесказанное, исследование химического состава эфирных масел наиболее распространенных представителей рода *Artemisia*, таких как *A. vulgaris* L. и *A. absinthium* L., произрастающих на территории Красноярского края, представляется актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Для получения эфирных масел *Artemisia absinthium* L. и *Artemisia vulgaris* L. собирали надземную часть растений в период цветения в Емельяновском районе Красноярского края (район дачного массива «Нанжуль»), сушили в сухом, хорошо проветриваемом, прохладном месте в течение трех суток до воздушно-сухого состояния. Выделение масла проводили методом гидропародистилляции на экспериментальной лабораторной установке.

Компонентный состав выделенных в ходе настоящей работы эфирных масел исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на газовом хроматографе Agilent 7890А с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 5975С в качестве детектора и 30 м кварцевой хроматографической колонкой HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан с внутренним диаметром 0,25 мм). Температура испарителя составляла 280 °С, температура источника ионов – 173 °С, в качестве газа-носителя использовался гелий, со скоростью потока 1 мл/мин.

В ходе хроматографирования в течение первых трех минут температура колонки поддерживалась на уровне 50 °С, далее повышалась линейным образом от 50 до 270 °С со скоростью 4 °С в минуту, в течение последних 10 мин выдерживался изотермический режим.

С целью повышения точности эксперимента применяли метод внутреннего стандарта, для этого использовали стандартный раствор *n*-алканов (C₈–C₂₄), относительно которых рассчитывались приведенные времена удерживания экспериментально определяемых веществ в составе исследуемых масел, отталкиваясь от которых, в свою очередь, рассчитывались и линейные индексы удерживания.

Идентификацию компонентов исследуемых масел проводили по приведенным временам их удерживания и экспериментально определенным линейным индексам удерживания, а также по данным электронных библиотек масс-спектров NIST 05, Wiley07 с применением компьютерных программ Agilent ChemStation и Amdis. Использовались также данные атласа масс-спектров и индексов удерживания [12].

Результаты и обсуждение

В результате исчерпывающей гидропародистилляции были получены эфирные масла полыни горькой и полыни обыкновенной, произрастающих в центральной части Красноярского края. Процесс извлечения масел из исследуемого лекарственного растительного сырья длился более 18 ч (для всех видов сырья) и был остановлен после полного прекращения поступления какого-либо количества масла в приемник.

В таблице 2 представлены основные технологические параметры процесса выделения исследуемых эфирных масел.

Таблица 2. Технологические данные процесса гидропародистилляции исследуемого растительного сырья

Вид сырья	Масса навески (в.с.с), г	Масса выделенного масла, г	Выход масла, %	Внешний вид масла
<i>A. absinthium L.</i>	680	2,4	0,35	Сине-зеленая легкоподвижная маслянистая жидкость
<i>A. vulgaris L.</i>	673	0,9	0,13	Коричневая легкоподвижная маслянистая жидкость

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что исследуемое эфирное масло *A. absinthium L.* состоит из 90 индивидуальных веществ, основными из которых являются 1,8-цинеол (15,83%) и хамазулен (12,28%), их суммарное содержание едва не достигает 1/3 от всего масла. Группа вещества с концентрациями от 1 до 10% (16 веществ) составляет 49,39% от цельного масла, компоненты, содержащиеся в пределах концентраций от 0,1 до 0,9% (55 соединений), в сумме составляют 21,51%, а вещества с индивидуальным содержанием менее 0,1% (17 соединений) в общем составляют менее 1% от всего состава исследуемого масла.

В ходе настоящей работы было идентифицировано 65 компонентов эфирного масла полыни горькой (82,75% от цельного масла).

Базовыми компонентами эфирного масла *A. vulgaris L.* являются камфора (29,49%) и борнеол (14,71%). Практически на треть (34,13%) данное масло состоит из веществ с содержанием более 1% (12 соединений), компоненты с индивидуальными концентрациями от 0,1 до 0,9% (54 вещества) образуют 22,72% от общего состава, а оставшиеся 0,68% эфирного масла образованы 8 соединениями, содержание которых не превысило предел в 0,1%. Всего в эфирном масле полыни обыкновенной идентифицировано 60 веществ с суммарным содержанием 94,90%.

В таблице 3 представлены полные данные по содержанию всех компонентов исследуемых эфирных масел.

Таблица 3. Компонентный состав исследуемых эфирных масел

R.I.	Название компонента	Концентрация, % от цельного масла		R.I.	Название компонента	Концентрация, % от цельного масла	
		<i>A. absinthium L.</i>	<i>A. vulgaris L.</i>			<i>A. absinthium L.</i>	<i>A. vulgaris L.</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
921	трициклен	–	0,14	1405	п/а	0,13	0,12
926	α -туйен	0,11	0,07	1406	метилевгенол	–	0,53
932	α -пинен	0,78	0,63	1412	α -гурьюнен	–	0,10
947	камфен	0,14	4,06	1416	п/а	0,25	0,09
952	вербинен	0,06	0,08	1422	β -кариофиллен	1,28	2,41
973	1-бутанол-3-метилпропаноат	0,06	–	1432	β -копаен	0,34	0,28
973	сабинен	0,60	1,65	1437	п/а	0,07	–
975	β -пинен	0,27	0,41	1448	п/а	0,21	–
991	β -мирцен	5,11	0,42	1444	β -фарнезен	2,29	–
1004	α -фелландрен	0,60	0,17	1454	геранилацетон	–	0,34
1007	изобутил-3-метилбутаноат	0,02	–	1456	гумулен	–	0,83
1007	гекс-3-ен-1-ил ацетат	0,05	–	1464	алло-аромадендрен	–	0,29
1010	δ -3-карен	0,02	–	1465	п/а	0,15	–
1017	α -терпинен	0,36	0,53	1471	п/а	0,10	–
1024	п-цимол	1,00	0,72	1477	селина-4,11-диен	3,51	0,53
1028	β -фелландрен	–	0,25	1484	гармакрен-D	5,81	4,28
1031	1,8-цинеол	15,83	8,77	1488	β -ионон	–	0,28
1038	цис- β -оцимен	0,13	0,31	1490	п/а	0,25	–
1042	н-бутил-2-метилбутаноат	0,02	0,09	1493	п/а	0,26	–
1042	бензенацетальдегид	0,06	–	1496	α -фарнезен	–	0,62
1047	н-бутил-3-метилбутаноат	0,04	–	1496	зингибирен	0,36	–
1048	транс- β -оцимен	0,04	0,30	1500	бициклогермакрен	0,51	0,59

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
1058	γ -терпинен	0,67	0,97	1502	α -муролен	0,35	0,39
1038	<i>транс</i> -сабинен гидрат	0,57	–	1510	Е,Е- α -фарнезен	0,90	0,52
1072	<i>цис</i> -линалоол оксид	0,14	–	1511	β -бисаболен	0,69	–
1088	α -терпинолен	0,23	0,41	1514	ионол	–	0,17
1100	линалоол	2,58	0,49	1517	п/а	9,44	–
1105	2-метилбутил-2-метилбутаноат	0,34	–	1518	п/а	–	0,53
1109	изоамил изовалерат	0,20	–	1519	п/а	1,12	–
1120	дегидро сабинакетон	–	0,11	1527	δ -кадинен	0,86	2,51
1130	4-ацетил-1-метилциклогексен	0,18	–	1536	<i>транс</i> -кадина-1,4-диен	–	0,33
1132	п/а	–	0,38	1537	п/а	0,17	–
1145	3-гексен-1-ил изобуаноат	0,21	–	1544	п/а	0,24	–
1144	камфора	0,28	29,50	1546	α -колокорен	–	0,56
1156	сабинакетон	–	0,17	1558	п/а	0,09	–
1162	пинокарвон	–	0,53	1560	изокариофиллен эпооксид В	–	0,17
1166	борнеол	0,91	14,71	1565	β -калакорен	–	0,78
1177	терпинеол-4	0,95	1,53	1574	п/а	–	0,94
1184	α -туйеналь	–	0,41	1579	нерил-2-метилбутаноат	4,89	0,36
1191	α -терпинеол	0,70	–	1540	нерил-3-метилбутаноат	4,03	–
1192	β -фенхенол	0,50	–	1582	п/а	–	0,23
1195	мертираль	–	0,51	1586	кариофиллен- α -оксид	–	2,24
1210	вербенон	0,16	0,32	1587	кариофилл-8(13)-ен-5-аль	0,31	–
1215	1-р-ментен-9-аль	0,12	–	1593	п/а	0,24	–
1217	1-р-ментен-9-аль (изомер)	0,12	–	1598	салиал-4(14)-ен-1-он	–	0,35
1229	борнеол формиат	–	0,53	1600	гексадекан	0,31	–
1233	3-гексен-1-ил 2-метилбутаноат	0,22	–	1600	п/а	0,34	–
1237	3-гексен-1-ил 3-метилбутаноат	0,17	–	1603	п/а	0,25	–
1241	куминал	–	0,30	1609	п/а	0,33	–
1245	карвон	–	0,14	1610	β -оплопенон	–	0,97
1253	п/а	–	0,08	1623	2,2,3-триметил-1(2Н)-нафталенон	1,98	–
1276	фелландраль	–	0,67	1630	п/а	–	0,20
1287	борнилацетат	1,72	2,99	1637	3-этил-1-(1-метилэтил)-1Н-инден	1,85	–
1298	бензил изобуаноат	0,08	–	1644	п/а	–	0,10
1307	п/а	–	0,08	1649	β -маалиен	0,75	–
1313	п/а	0,10	–	1650	п/а	–	1,12
1324	п/а	0,09	–	1659	п/а	–	1,40
1339	п/а	0,14	–	1661	п/а	0,55	0,69
1351	п/а	0,06	–	1672	п/а	1,07	–
1355	п/а	0,05	0,15	1687	геранил гексаноат	1,61	–
1378	α -копаен	0,70	1,17	1695	п/а	0,51	–
1387	β -бурбонен	1,12	0,50	1714	п/а	–	0,23
1392	β -элемен	0,54	0,20	1730	хамазулен	12,28	0,28
1392	<i>цис</i> -жасмон	0,26	–				

Заключение

В результате проведенных в данной работе исследований компонентного состава эфирных масел *A. absinthium L.* и *A. vulgaris L.*, произрастающих в условиях центральной части Красноярского края, стало понятно, что эти два весьма близкие между собой в биологическом отношении вида полыней на химическом уровне оказываются абсолютно разными.

Компонентный состав эфирного масла *A. absinthium L.*, представленный в данной работе, наиболее близок составу *A. gmelinii Webb.* и *A. jacutica Drob.*, а исследованное эфирное масло *A. vulgaris L.* ближе всего по составу к маслам из *A. gmelinii Webb.* и *A. frigida Will.*

Список литературы

1. Атлас лекарственных растений СССР. М., 1962. 711 с.
2. Красноборов И.М. Род *Artemisia L.* // Флора Сибири. Новосибирск, 1997. Т. 13. С. 90–141.
3. Березовская Т.П., Амельченко В.П., Красноборов И.М., Серых Е.А. Полыни Сибири: систематика, экология, химия, хемосистематика, перспективы использования. Новосибирск, 1991. 125 с.
4. Ханина М.А., Серых Е.А., Покровский Л.М., Ткачёв А.В. Новые данные по химическому составу эфирного масла *Artemisia absinthium L.* Сибирской флоры // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 33–40.
5. Макарова Д.Л., Ханина М.А., Амельченко В.П., Домрачев Д.В., Ткачёв А.В. Изучение химического состава эфирного масла *Artemisia pontica L.* флоры Сибири // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 55–60.
6. Ханина М.А., Серых Е.А., Амельченко В.П., Покровский Л.М., Ткачёв А.В. Результаты интродукционного исследования полыни якутской *Artemisia jacutica Drob.* // Химия растительного сырья. 1999. №3. С. 63–78.
7. Ханина М.А., Серых Е.А., Покровский Л.М., Ткачёв А.В. Результаты химического исследования *Artemisia gmelinii Webb. et Stechm.* флоры Сибири // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 77–84.
8. Руцких И.Б., Ханина М.А., Серых Е.А., Покровский Л.М., Ткачёв А.В. Состав эфирного масла полыни тархун (*Artemisia dracunculus L.*) сибирской флоры // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 65–76.
9. Бодоев Н.В., Базарова С.В., Намзалов Б.Б. Химический состав эфирного масла полыни клейковатой *Artemisia subviscosa Turcz.* // Химия растительного сырья. 2002. №1. С. 81–84.
10. Бодоев Н.В., Базарова С.В., Покровский Л.М., Намзалов Б.Б., Ткачёв А.В. Химический состав эфирного масла полыни холодной (*Artemisia frigida Will.*), произрастающей в Забайкалье // Химия растительного сырья. 2000. №3. С. 41–44.
11. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Струкова Е.Г. Динамика выделения и компонентный состав эфирного масла тысячелистника обыкновенного пригорода Красноярска // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 73–78.
12. Ткачёв А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

Поступило в редакцию 16 апреля 2010 г.