

ЭФИРОМАСЛИЧНЫЕ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ

УДК 004.942:541.124:544.4: 547.913:581.543.3

DOI: 10.36305/0513-1634-2022-143-23-28

МОНОТЕРПЕНОВЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ *ARTEMISIA BALCHANORUM* KRASCH.**Геннадий Васильевич Ходаков, Валерий Николаевич Устименко**

ФГАОУ ВО "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского"

298653, Россия, г.Симферополь, просп. Вернадского 4

E-mail: gennadii-hodakov@mail.ru, uvn_@mail.ru

Хромато-масс-спектрометрическим методом установлено качественное и количественное содержание терпеновых компонентов гексановых экстрактов растений вида *Artemisia balchanorum* Krasch. по всем фазам вегетации с распределением компонентов по степени циклизации и определением их групповых количественных характеристик. Основными терпеновыми компонентами экстрактов являются шесть веществ, которые относятся к ациклическим монотерпенам: линалоол, гераниаль (α -цитраль), нераль (β -цитраль), гераниол, геранилацетат. Содержание линалоола по фазам вегетации соответствует 5,62%, 13,27%, 1,73%, 12,55%; для нерала содержание на одном уровне – 4,68%, 4,44%, 7,24%, 6,26%; гераниола – 11,46%, 2,40%, 4,41%, 13,14%; гераниола – 6,73%, 6,33%, 17,02%, 10,61%; геранилацетата – 12,80%, 5,18%, 11,38%, 2,81%. Среди ценных минорных компонентов выделяется 1,8-цинеол с количеством в процессе вегетации – 0,41%; 0,36%; 0,18% и 0,85%. Перспективным периодом для сбора растительного сырья в производственных целях является период массового цветения когда наблюдается наибольшее содержание ценных компонентов эфирного масла α - и β -цитралей.

Ключевые слова: *Artemisia balchanorum*; монотерпены; эфирные масла

Введение

Растения рода *Artemisia* L. (Asteraceae) издавна используются в народной медицине и кулинарии многих стран мира. Содержат биологически активные вещества, которые служат основой для разработки новых лекарств, некоторые из которых уже используются в клинике [1, 2]. Кроме того, виды полыней обладают высокой пищевой ценностью. Они используются в качестве специй, приправ и аперитивов, а также для ароматизации тортов, уксуса, алкогольных напитков и табака. Их употребляют в виде травяного чая и входят в состав салатов [3]. Биологическое значение полыней обеспечивают природные соединения: терпеноиды (преимущественно монотерпены эфирных масел) и сесквитерпеновые лактоны, флавоноиды, лигнаны, алкалоиды, стероиды, фенольные кислоты и кумарины [4, 5]. Все они хорошо известны как вещества с широким спектром биологического действия.

Подобно другим ароматическим растениям, наиболее важные химические соединения для использования в косметической и фармацевтической промышленности содержат их эфирные масла [6]. Ароматы, вкусы и лечебные свойства эфирных масел зависят от основных органических соединений, названных терпенами [7, 8]. Род *Artemisia* включает цитраль с сильным цитрусовым аромат; линалоол с приятным цветочным ароматом и антибактериальным эффектом [9]; и гераниол с цветочно-фруктовым ароматом, антибактериальным и противогрибковым действием [10]. Цитраль содержится в маслах лимонного мирта, лемонграсса, лимонного чайного дерева, лайма и лимона. Цитраль представляет собой либо пару, либо смесь ациклических монотерпенов с молекулярной формулой $C_{10}H_{16}O$. Два соединения являются геометрическими изомерами: *E*-изомер иначе гераниаль (*транс*-цитраль), а *Z*-изомер известен под названием нераль (*цис*-цитраль). Линалоол является основным компонентом масел кориандра, цимбопогона, цветков сладкого

апельсина, лаванды и сладкого базилика и другие. У него цветочный аромат, несколько пряный и древесный. Гераниол, помимо приятного аромата, обладает инсектицидными и репеллентными свойствами и используется в качестве средства борьбы с вредителями с низкой токсичностью [11]. Динамика биосинтеза и накопления ароматических соединений регулируется на разных стадиях развития, суточными ритмами, биологическими и абиотическими факторами [12, 13]. Стадия сбора урожая может существенно повлиять на биохимический состав. С практической точки зрения, изучение состава и накопления вторичных метаболитов в течение вегетации растений поможет определить оптимальный период сбора урожая для конкретных соединений. В то же время во многих ароматических и лекарственных растениях лучшие эфирные масла накапливаются на стадиях бутонизации или массового цветения [14, 15]. Следовательно, выделение хозяйственно-ценных метаболитов в эфирных маслах в периоды вегетации решающее значение имеет оптимизация времени сбора желаемой продукции.

Растительным видом с высоким хозяйственным потенциалом является *Artemisia balchanorum* Krasch. – эфиромасличное растение, культивируемое для получения эфирного масла, является многолетним полукустарником (до 80 см) с сизыми листьями и метельчатыми соцветиями. Ареал произрастания: пустыни и полупустыни Центральной Азии, где это растение используется в кулинарии и народной медицине [16]. *A. balchanorum* содержит природные вещества терпеновой природы, а именно, моно- и сесквитерпены эфирных масел [17, 18], дитерпен (фитол), тритерпены (α -, β -амирины и их ацетаты) растительных экстрактов [19].

Целью работы является установление динамики накопления монотерпеновых углеводов в растительном виде *Artemisia balchanorum* Krasch. в период всей вегетации для оптимизации сроков сбора растительного сырья.

Объекты и методы исследования

Надземные части растений *Artemisia balchanorum* Krasch. собраны в Никитском ботаническом саду в четырех фазах вегетации: весеннего отрастания побегов (I), бутонизации (II), массового цветения (III) и созревания семян (IV). По 100 г каждого растительного объекта подвергли двукратному экстрагированию гексаном с настаиванием без нагревания в течение трёх дней. Затем экстракты отфильтровали, объединили по повторностям и упаривали под вакуумом до 1/3 объема. Упаренные экстракты каждой фазы вегетации подвергали масс-хроматографическому исследованию на приборе Agilent Technologies 6890 (США) с 5973 масс-спектрометром и базой данных NIST 02. Условия хроматографии: кварцевая колонка (30 м x 0,25 мм). Газ-носитель гелий, расход газа-носителя 1 мл/мин, температура испарителя 249°C, температурная программа с 50 до 230°C (3°C/мин), объём вводимой пробы 0,1 мкл. Полученные результаты компонентного состава представлены в таблице.

Результаты и обсуждение

В продолжение исследований монотерпеновых углеводов полыней, естественно произрастающих или выращиваемых человеком в Крыму [20], нами проведено детальное изучение динамики качественного состава и количественного содержания монотерпеновых компонентов гексановых экстрактов растений *Artemisia balchanorum* Krasch. Исследование проводили на протяжении всей вегетации, а именно, в фазы: весеннего отрастания побегов (I), бутонизации (II), массового цветения (III) и созревания семян (IV) с целью получения продуктов для парфюмерно-косметической и пищевой промышленности.

В гексановых экстрактах были идентифицированы компоненты монотерпеновой природы. Идентифицированные монотерпеновые компоненты распределены по

группам: ациклические, моно- и бициклические с приведением индивидуального и группового содержания каждого из них.

Основными терпеновыми компонентами экстрактов являются шесть веществ, которые относятся к ациклическим монотерпенам: линолоол, гераниаль (α -цитраль), нераль (β -цитраль), гераниол, геранилацетат. Количество их в процессе вегетации меняется, но остается на достаточно высоком уровне. Монотерпеновые компоненты представлены ациклическими, би- и трициклическими структурами, причем качественное содержание ациклических веществ преобладает (табл.).

Таблица

Качественный состав и количественное содержание монотерпеновых компонентов гексанового экстракта *Artemisia balchanorum* Krasch. на протяжении всей вегетации (фазы: I-IV)

Компоненты	I		II		III		IV	
	w, %	t, мин						
<i>Ациклические монотерпены</i>								
Мирцен	0,39	9,03	2,96	9,03	0,37	9,03	2,43	9,03
транс-Оцимен	-	-	-	-	-	-	0,27	10,86
транс-Оцимен	-	-	-	-	-	-	0,35	11,28
Линалоолоксид	0,19	12,31	-	-	-	-	-	-
Линолоол	5,62	13,63	13,27	13,70	1,73	13,51	12,55	13,58
Лавандулол	-	-	-	-	-	-	0,62	16,43
2,6-Диметил-3,7-октадиен-2,6-диол	0,42	17,65	0,28	17,71	0,72	17,64	0,47	17,63
Цитронеллол	-	-	-	-	0,23	19,21	-	-
Нерол	-	-	0,23	19,34	-	-	0,58	19,16
Эпоксинераль	-	-	-	-	0,20	19,36	0,22	19,35
Нераль	4,68	19,87	4,44	19,90	7,24	19,76	6,26	19,73
Гераниол	11,46	20,80	2,40	20,62	4,41	20,42	13,14	20,44
Гераниаль	6,73	21,26	6,33	21,30	17,02	21,15	10,61	21,10
цис-2,6-Диметил-1,7-октадиен-3,6-диол	-	-	-	-	-	-	0,34	21,24
транс-2,6-Диметил-1,7-октадиен-3,6-диол	-	-	-	-	-	-	0,20	21,49
Лавандулиацетат	-	-	-	-	-	-	0,17	21,91
Геранилформиат	-	-	0,19	22,42	-	-	-	-
Нерилацетат	-	-	-	-	0,39	25,04	-	-
Геранилацетат	12,80	26,11	5,18	26,08	11,38	25,97	2,81	25,89
2,6-Диметил-2,6-октадиен-1,8-диол	0,45	28,21	-	-	-	-	-	-
Геранилпропионат	0,20	29,60	-	-	0,71	26,60	-	-
Геранилизобутират	0,61	31,19	-	-	0,19	31,19	0,32	31,17
Геранилбутират	1,15	33,05	-	-	0,62	33,02	0,46	32,99
Геранилизовалерат	0,22	34,87	-	-	-	-	-	-
Сумма компонентов	40,24		35,28		45,21		51,80	
<i>Моноциклические монотерпены</i>								
α -Фелландрен	-	-	-	-	-	-	0,21	9,51
α -Терпинен	-	-	0,28	10,00	-	-	-	-
p-Цимен	-	-	-	-	-	-	0,36	10,31
β -Фелландрен	-	-	-	-	-	-	1,46	10,47
1,8-Цинеол	0,41	10,57	0,36	10,60	0,18	10,57	0,85	10,56
γ -Терпинен	-	-	-	-	-	-	0,29	11,70
Терпинолен	-	-	-	-	-	-	1,34	12,93
Терпинен-4-ол	0,42	16,86	0,15	16,91	-	-	0,30	16,84
p-Цимен-8-ол	-	-	-	-	-	-	0,16	17,26
α -Терпинеол	-	-	0,22	17,53	-	-	-	-
транс-Пиперитол	-	-	-	-	-	-	0,25	18,22

Продолжение таблицы

Окси- α -терпенилацетат	0,30	30,34	-	-	-	-	-	-
Сумма компонентов	1,13		1,01		0,18		5,22	

Бициклические монотерпены

α -Пинен	-	-	-	-	-	-	0,17	7,04
Сабинен	-	-	0,35	8,40	-	-	0,69	8,39
Карен	-	-	-	-	-	-	0,58	9,98
α -Туйон	-	-	1,19	13,85	1,79	13,70	3,33	13,71
β -Туйон	-	-	2,07	14,34	0,90	14,16	1,85	14,18
Изогуйол	-	-	0,19	15,08	-	-	-	-
М.в. 150 (схож с туйоном)	-	-	0,19	15,92	-	-	-	-
Борнеол	1,52	16,39	-	-	0,39	16,34	0,50	16,33
Туйол	-	-	0,80	16,42	-	-	-	-
Сабинол	-	-	0,20	16,56	-	-	-	-
Туйилацетат	-	-	0,52	22,04	-	-	-	-
Миртенилацетат	-	-	0,15	22,74	0,19	22,74	-	-
Сумма компонентов	1,52		5,47		3,27		7,12	

w – содержание, %; t мин – время удержания

Качественное разнообразие моноциклических монотерпенов меньше, чем ациклических, разнообразие бициклических веществ существенно меньше. По количественному содержанию абсолютно преобладают ациклические монотерпены. Содержание главных компонент экстракта варьирует в процессе вегетации.

Динамика накопления главных компонент ациклических монотерпенов в течение вегетации практически совпадает для всех компонентов. Содержание их в начале вегетации возрастает до фазы бутонизации или цветения, а к концу вегетации падает. Содержание линалоола по фазам вегетации сильно варьирует и соответствует 5,62%, 13,27%, 1,73%, 12,55%; для нерала содержание на одном уровне – 4,68%, 4,44%, 7,24%, 6,26%; гераниола – 11,46%, 2,40%, 4,41%, 13,14%; гераниала – 6,73%, 6,33%, 17,02%, 10,61%; геранилацетата – 12,80%, 5,18%, 11,38%, 2,81%.

Количественное содержание ациклических монотерпенов превышает все остальные группы монотерпенов. Наибольшее содержание наблюдается в фазе массового цветения (45,21%) и в фазе плодоношения (51,80%). Наибольшее содержание моно- и бициклических монотерпенов наблюдается в фазе плодоношения (5,22% и 7,12% соответственно).

Наибольшей ценностью в эфирном масле растения *Artemisia balchanorum* Krasch. обладают цитрали, придающие маслу особый лимонный аромат. Среди минорных компонентов выделяется своей фармакологической ценностью 1,8-цинеол с количеством в процессе вегетации – 0,41%; 0,36%; 0,18% и 0,85%.

Таким образом, впервые проведено детальное изучение качественного и количественного содержания монотерпеновых компонентов растений вида *A. balchanorum* по всем фазам вегетации.

Заключение

Выявлено качественное и количественное содержание монотерпеновых углеводов в растениях *Artemisia balchanorum* Krasch. по всем фазам вегетации с распределением компонентов по степени циклизации и определением их групповых количественных характеристик.

В период массового цветения наблюдается наибольшее содержание ценных компонентов эфирного масла α - и β -цитралей и является наиболее перспективным периодом для сбора растительного сырья в производственных целях.

Список литературы

1. *Котиков И.В., Ходаков Г.В.* Липиды из надземной части растения *Artemisia balchanorum* Krasch. // Ученые записки Крымского Федерального университета им. Вернадского. Биология. Химия. – 2013. – № 2. – P. 222-225.
2. *Работягов В.Д., Исиков В.П., Овчаренко Н.С.* Изменчивость компонентного состава эфирного масла у растений *Artemisia balchanorum* Krasch., инфицированных ржавчинным грибом *Puccinia absinthii* DC. // Физиология и биохимия культ. растений. – 2011. – № 5. – P. 419-424.
3. *Свиденко Л.В.* Итоги интродукции и селекции *Artemisia balchanorum* Krasch. В степной зоне юга Украины // Сборник трудов Государственного Никитского ботанического сада. – 2011. – № 133. – P. 209-220.
4. *Al-Snafi A.E.* Oils and fats contents of medicinal plants, as natural ingredients for many therapeutic purposes – A review // IOSR J. Pharm. – 2020. – Vol.10. – P. 1-41.
5. *Chen W., Viljoen A.* Geraniol – A review of a commercially important fragrance material. // S. Afr. J. Bot. – 2010. – Vol. 76. – p. 643-651.
6. *Figueiredo A.C., Barroso L.G., Pedro J.G., Scheffer J.J.C.* Factors affecting secondary metabolite production in plants: Volatile components and essential oils // Flavour Fragr. J. – 2008. – Vol. 23. – P. 213-226.
7. *Gruessner B.M., Cornet-Vernet L., Desrosiers M., Lutgen P., Towler M.J., Weathers P.J.* It is not just artemisinin: *Artemisia* sp. for treating diseases including malaria and schistosomiasis // Phytochem. Rev. – 2019. – Vol. 18. – P. 1509-1527.
8. *Howyzeh M.S., Noori S.A.S., Shariati J.V.* Essential oil profiling of Ajowan (*Trachyspermum ammi*) industrial medicinal plant // Ind. Crop. Prod. – 2018. – Vol. 119. – P. 255-259.
9. *Khodakov G.V., Kotikov I.V.* Component composition of essential oil from *Artemisia annua* and *A.scoparia* // Chemistry of Natural compounds. – 2009. – Vol. 45. – P. 909-912.
10. *Koul B., Taak P., Kumar A., Khatri T., Sanyal I.* The *Artemisia* genus: A review on traditional uses, phytochemical constituents, pharmacological properties and germplasm conservation // J. Glycom. Lipidom. – 2018. – Vol. 7. – P. 1-7.
11. *Lei Y., Fu P., Jun X., Cheng P.* Pharmacological properties of geraniol – A review // Planta Med. – 2018. – Vol. 85. – P. 48-55.
12. *Li Y., Kong D., Fu Y., Sussman M.R., Wu H.* The effect of developmental and environmental factors on secondary metabolites in medicinal plants // Plant Physiol. Biochem. – 2020. – Vol. 148. – P. 80-89.
13. *Liu X., Cai J., Chen H., Zhong Q., Hou Y., Chen W., Chen W.* Antibacterial activity and mechanism of linalool against *Pseudomonas aeruginosa*. Microb. Pathog. – 2020. – p. 141
14. *Malik S., Viales D., Hayat M., Korobkov A., Garnatje T., Vallès, J.* Pharmacology Phylogeny and biogeography of *Artemisia* subgenus *Seriphidium* (Asteraceae: Anthemideae) // Taxon. – 2017. – Vol. 66(4). – P. 934-952.
15. *Nigam M., Atanassova M., Mishra A.P., Pezzani R., Devkota H.P., Plygun S., Salehi B., Setzer W.N., Sharifi-Rad J.* Bioactive compounds and health benefits of *Artemisia* species // Nat. Prod. Commun. – 2019. – Vol.14. – P. 11.
16. *Radulović N.S., Blagojević P.D.* Average mass scan of the total ion chromatograms: A new gas chromatography-mass spectrometry derived variable for fast and reliable multivariate statistical treatment of essential oil compositional data // J. Chromatogr. A. – 2013. – Vol.1301. – P. 190-199.
17. *Rashid M.U., Alamzeb M., Ali S., Ullah Z., Shah Z.A., Naz I., Khan M.R.* The chemistry and pharmacology of alkaloids and allied nitrogen compounds from *Artemisia* species: A review // Phytother. Res. – 2019. – Vol. 33. – P. 2661-2684.

18. *Sharmeen J.B., Mahomoodally F.M., Zengin G., Maggi F.* Essential oils as natural sources of fragrance compounds for cosmetics and cosmeceuticals // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – P. 666.

19. *Senkal B., Kiralan M., Yaman C.* The Effect of different harvest stages on chemical composition and antioxidant capacity of essential oil from *Artemisia annua* L. // *Tarım Bilim. Derg.* – 2014. – Vol. 21. – P. 71.

20. *Trendafilova A., Moujir L.M., Sousa P.M.C., Seca A.M.L.* Research advances on health effects of edible *Artemisia* species and some sesquiterpene lactones constituents // *Foods*. – 2021. – Vol.10. – P. 65.

Статья поступила в редакцию 01.03.2022 г.

Khodakov G.V., Ustimenko V.N. Monoterpene composition of *Artemisia balchanorum* Krasch. plants // *Bull. Of the State Nikita Botan. Gard.* – 2022. – № 143. – P. 23-28

With the chromatography-mass spectrometric method we specified the qualitative and quantitative content of terpene components of hexane extracts of plants of *Artemisia balchanorum* Krasch species in all phases of vegetation with the distribution of components according to the degree of cyclization and the determination of their group quantitative characteristics. The main terpene components of the extracts are six substances that belong to acyclic monoterpenes: linalool, geranal (α -citral), neral (β -citral), geraniol, geranyl acetate. The content of linalool in the phases of vegetation corresponds to 5.62%, 13.27%, 1.73%, 12.55%; for neral, the content is on the same level – 4.68%, 4.44%, 7.24%, 6.26%; geraniol – 11.46%, 2.40%, 4.41%, 13.14%; geranyl acetate – 6.73%, 6.33%, 17.02%, 10.61%; geranyl acetate – 12.80%, 5.18%, 11.38%, 2.81%. Among the valuable minor components, 1,8-cineol stands out with an amount during the growing season – 0.41%; 0.36%; 0.18% and 0.85%. A promising period for the collection of plant raw materials for production purposes is the period of mass flowering when the highest content of valuable components of the essential oil of α - and β -citral is observed.

Key words: *Artemisia balchanorum; monoterpenes; essential oils*