

УДК 581.135.51

DOI: 10.25684/0513-1634-2023-147-28-36

ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА И ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛЫНИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ СЕЛЕКЦИИ НИКИТСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

Эмма Эдуардовна Айрапетян¹, Лидия Алексеевна Логвиненко²,
Дмитрий Алексеевич Коновалов¹

¹Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет»

Министерства здравоохранения Российской Федерации
357532, Россия, г. Пятигорск, пр. Калинина, д. 11

² Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт Никита, Никитский спуск, 52
E-mail: oksana_shevchuk1970@mail.ru², airapetyan0505@mail.ru¹

В статье приведены результаты изучения эфирного масла и фенольных соединений полыни метельчатой сорта 'Таврида' в период генеративного развития растений. Хромато-масс-спектрометрическим методом установлено качественное и количественное содержание компонентов эфирного масла полыни метельчатой травы. Одним из главных оценочных биохимических критериев перспективности эфиромасличных сортов является наибольшее содержание в эфирном масле суммы основных компонентов, массовая доля которых превышает 50,0%. Результаты показывают, что к таковым у полыни метельчатой сорта 'Таврида' относятся капиллен, β-пинен и лимонен. Идентификацию фенольных соединений в надземной части полыни метельчатой проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В результате проведенного исследования были обнаружены следующие соединения: флавоноиды – лютеолин 6,8-ди-С-глюкозид; рутин; гиперозид; кемпферол-О-рутинозид и лютеолин; фенольные кислоты – хлорогеновая, 3,5-, 3,4- и 4,5-дикофеилхинные кислоты; кумарины – скопарон, скополетин, умбеллиферон.

Ключевые слова: полынь метельчатая; сорт Таврида; трава; эфирное масло; фенольные соединения

Введение

Полынь метельчатая – *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. – это одно-, двулетний вид, характеризующийся неприхотливостью к условиям возделывания, формирующий значительную надземную массу высотой от 70 см до 130 см, имеющей интенсивный аромат благодаря содержащемуся в ней эфирному маслу. Данный вид накапливает богатый спектр биологически активных веществ, в связи с чем, активно изучается не только как перспективный источник эфиромасличного сырья, но и ценный ресурс целевых фармакологически активных природных полиацетиленовых и фенольных соединений, обладающих антимикробными, фунгицидными, противовирусными и противовоспалительными свойствами [1, 2].

Сорт 'Таврида' – это одно-, двулетние травянистые растения, которые размножаются семенами. Урожайность надземной массы достигает 68-70 ц/га, что позволяет отнести его к высокоурожайным культурам. Период максимального накопления эфирного масла совпадает с генеративным периодом развития растений. Эфирное масло, выделенное из надземной части в период цветения, характеризуется светло-коричневым цветом с красно-коричневым оттенком, усиливающимся при хранении, ярко выраженным гвоздично-перечным ароматом и доминированием в его составе полиацетилена капиллена и монотерпена β-пинена. Валовый сбор надземной массы (травы) составляет 48 кг/га. Сорт неприхотлив к условиям возделывания, выдерживают засуху, засоление, не повреждаются вредителями и болезнями [3, 4].

Данный вид полыни – это перекрестно опыляемые растения и при семенном способе размножения проявляют значительную полиморфность признаков, в том числе и на биохимическом уровне, что и определило необходимость селекционной работы при введении его в культуру [5]. Проблема совмещения в одном растении важнейших хозяйственно-биологических свойств и признаков чрезвычайно важна. Все признаки и свойства растений тесно (физиологически) связаны между собой, и характер их проявления зависит от влияния внешних условий. Для климата Южного берега Крыма созданный в результате селекции высокопродуктивный сорт полыни метельчатой 'Таврида' обладает не только комплексом биологических и хозяйственно ценных признаков, таких как скороспелость, урожайность и значительная массовая доля эфирного масла, но и стабильностью их проявления.

Цель исследований – изучить динамику накопления компонентов эфирного масла и фенольных соединений в надземной части полыни метельчатой сорта 'Таврида' в период генеративного развития растений.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась надземная часть полыни метельчатой сорта 'Таврида', выращенная в условиях сухого субтропического климата средиземноморского типа, на участках коллекционного питомника Никитского ботанического сада с географическими координатами территории 44°31' с.ш., 34°14' в.д., на высоте – 208 м н.у.м., где переход среднесуточной температуры воздуха выше 5°C происходит в первой-второй декаде марта, ниже – в начале декабря. Средняя годовая температура воздуха составляла плюс 12-15°C, с максимальными значениями летом (июль-август) – 36-38°C. Абсолютный минимум зимних температур (январь-февраль) варьировал в диапазоне 7-10°C ниже нуля. Годовое количество осадков составило 560 мм, с преобладанием в осенне-зимний период [6].

Массовую долю эфирного масла определяли методом гидродистилляции на аппаратах Гинзберга (ГОСТ 34213-2017) [7]. Компонентный состав эфирных масел исследовали на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с масс-спектрометрическим детектором и идентифицировали по результатам сравнения с данными библиотеки масс-спектров NIST14 MS Search [8].

Исследование фенольных соединений проводили на жидкостном хроматографе Стайер компании «Аквилон» (Россия) в режиме ступенчатого градиента с использованием подвижной фазы следующего состава: ацетонитрил – муравьиной кислоты водный раствор 0,1%. Детектирование осуществляли спектрофотометрически с УФ-детектором (UVV 104M) при 254 нм и с использованием масс-спектрометра Bruker Amazon SL (Bruker, США).

Сорт 'Таврида' – это одно-, двулетние травянистые растения, которые размножаются семенами. Урожайность надземной массы достигает 68-70 ц/га, что позволяет отнести его к высокоурожайным культурам. Период максимального накопления эфирного масла совпадает с генеративным периодом развития растений. Эфирное масло, выделенное из надземной части в период цветения, характеризуется светло-коричневым цветом с красно-коричневым оттенком, усиливающимся при хранении, ярко выраженным гвоздично-перечным ароматом и доминированием в его составе полиацетиленов капиллена и монотерпена β-пинена. Валовый сбор надземной массы (травы) составляет 48 кг/га. Сорт неприхотлив к условиям возделывания, выдерживают засуху, засоление, не повреждаются вредителями и болезнями [9].

Результаты и обсуждение

Фармакологические эффекты и парфюмерная оценка растительного сырья связаны с количественным содержанием в нем биологически активных веществ (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла полыни метельчатой в период начала цветения

№	Название компонента	Время	Площадь, %	RI
1	α -Пинен	7,01	0,43	942
2	Сабинен	7,91	0,15	978
3	β -Пинен	8,13	5,80	985
4	D-Лимонен	9,46	2,65	1034
5	Эвкалиптол	9,54	0,33	1037
6	(Z)-Оцимен	9,79	0,40	1047
7	γ -Терпинен	10,27	0,08	1066
8	Линалоол	11,37	0,02	1093
9	Неидентифицированное соединение	14,14	0,02	
10	α -Терпинеол	14,54	0,05	1193
11	Бензилдиацетилен	17,30	0,55	1278
12	Карвакрол	17,86	0,03	1281
13	Эвгенол	19,62	1,84	1352
14	Неидентифицированное соединение	20,67	0,36	
15	β -Кариофиллен	22,09	0,82	1425
16	Неидентифицированное соединение	23,01	0,02	
17	Гумулен	23,15	0,03	1439
18	γ -Куркумен + α -куркумен	23,60	1,15	1485
19	Капиллен	24,17	79,01	1497
20	Бициклогермакрен	24,40	0,60	1501
21	(+)-Спатуленол	26,70	0,77	1579
22	Неидентифицированное соединение	26,88	0,12	
23	(E,E)-Фарнезол	27,78	1,04	1625
24	Неидентифицированное соединение	28,38	0,39	
25	Неидентифицированное соединение	28,69	0,33	
26	Неидентифицированное соединение	29,08	0,10	
27	α -Бисаболол	29,50	0,25	1628
28	Неидентифицированное соединение	29,96	0,20	
29	(E,E)-Фарнезил ацетат	30,49	0,14	1633
30	Бутановой кислоты, 2-метил-, 2-метокси-4-(2-пропенил)фениловый эфир	31,05	1,48	1746
31	Бутановой кислоты, 2-метил-, 2-метокси-4-(2-пропенил)фениловый эфир	31,18	0,14	1750
32	Неидентифицированное соединение	34,58	0,70	

Онтогенетическое состояние растений в период уборки может являться определяющим фактором их биологической активности, поскольку в процессе роста и развития растений полыни метельчатой наблюдается биогенез разных групп соединений, что и определяет целевое действующее начало используемого сырья [10] (рис. 1).

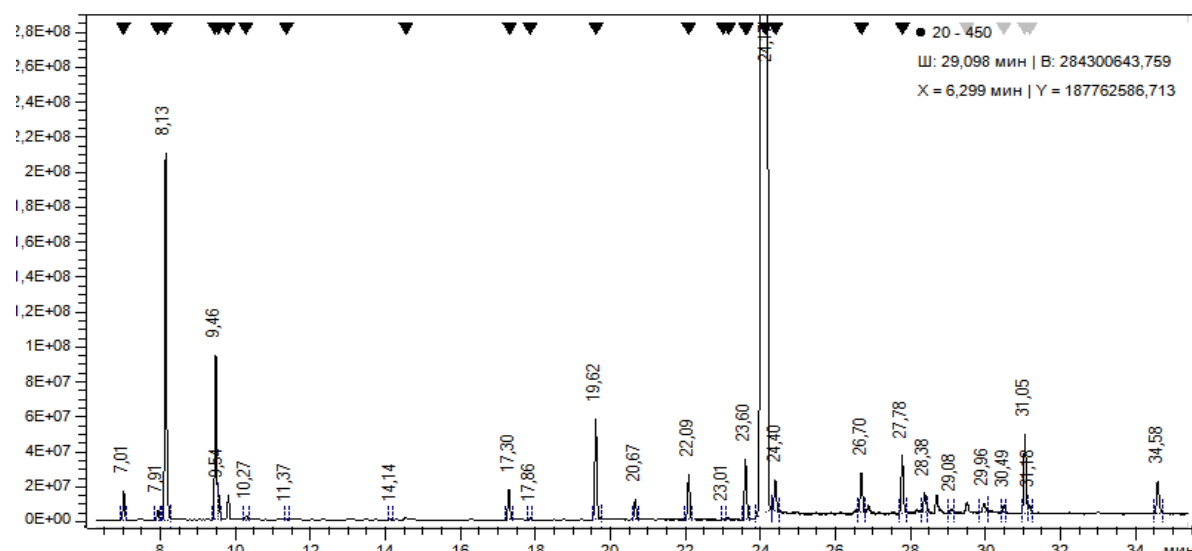


Рис. 1 Хроматограмма эфирного масла полыни метельчатой в период начала цветения

Ранее проведенными исследованиями установлено, что генеративное состояние растений от фазы начало цветения до конца цветения является периодом наибольшего накопления эфирного масла [11, 12] (рис. 2).

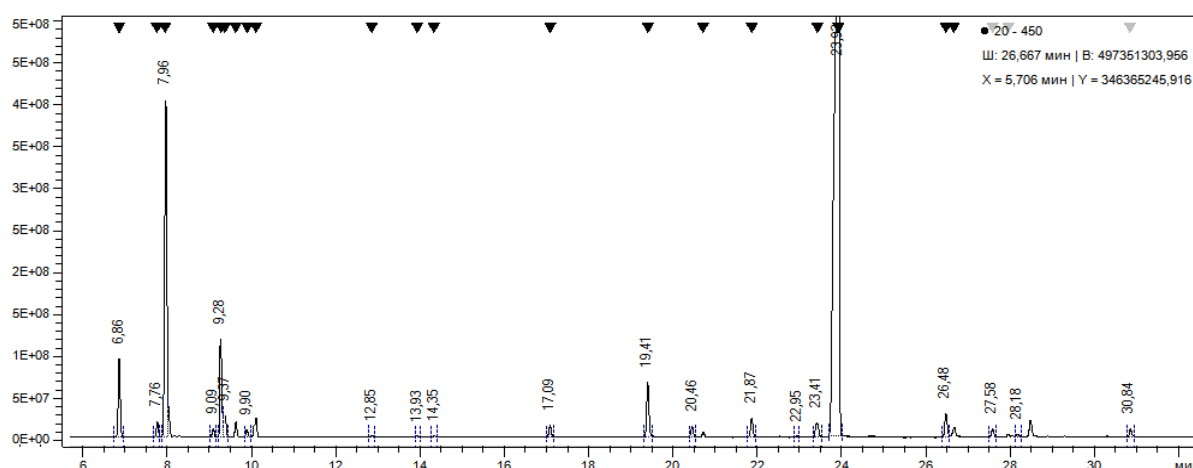


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла полыни метельчатой в период массового цветения

В связи с этой важной задачей комплексное биохимическое изучение растительного сырья в период максимального накопления эфирного масла в надземной массе позволяет расширить диапазон практической значимости предлагаемых селекционерами высокопродуктивных сортов (см. рис. 1). Одним из главных оценочных биохимических критериев перспективности эфиромасличных сортов является наибольшее содержание в эфирном масле суммы основных компонентов, массовая доля которых превышает 50,0%. У сорта 'Таврида' к таковым относятся капиллен, β -пинен и лимонен.

Преобладающими компонентами эфирного масла в надземной части полыни метельчатой в период начала цветения являются полиацетилен капиллен и монотерпеноиды β -пинен и d-лимонен (табл. 2; рис. 1). В период массового цветения преобладающими компонентами эфирного масла в надземной части полыни метельчатой являются полиацетилен капиллен и монотерпеноиды β -пинен, d-лимонен и эвгенол.

Таблица 2

Компонентный состав эфирного масла полыни метельчатой в период массового цветения

№	Название компонента	Время	Площадь, %	RI
1	α -Пинен	6,86	3,48	945
2	Сабинен	7,76	0,66	981
3	β -Пинен	7,96	16,96	988
4	<i>n</i> -Цимен	9,09	0,38	1030
5	D-Лимонен	9,28	4,91	1036
6	Эвкалиптол	9,37	0,88	1039
7	cis- β -Оцимен	9,62	0,67	1048
8	Артемизия кетон	9,90	0,34	1057
9	γ -Терпинен	10,09	0,93	1063
10	Камфора	12,85	0,13	1151
11	Терпинен-4-ол	13,93	0,07	1185
12	α -Терпинеол	14,35	0,08	1197
13	Неидентифицированное соединение	17,09	0,58	1283
14	Эвгенол	19,41	2,72	1356
15	Неидентифицированное соединение	20,46	0,51	1388
16	Метилэвгенол	20,72	0,25	1395
17	Кариофиллен	21,87	1,01	1435
18	Неидентифицированное соединение	22,95	0,06	1471
19	α -Куркумен	23,41	0,99	1486
20	Капиллен	23,93	60,49	1503
21	(+)-Спатуленол	26,48	1,30	1589
22	Кариофиллен оксид	26,67	0,61	1595
23	trans-Фарнезол	27,58	0,40	1630
24	Капиллин	27,95	0,15	1644
25	Неидентифицированное соединение	28,18	0,14	1652
26	Неидентифицированное соединение	28,48	0,93	1663
27	Бутановой кислоты, 2-метил-, 2-метоксн-4-(2-пропенил)фениловый эфир	30,84	0,39	1751

В период конца цветения (табл. 3, рис. 3) преобладающими компонентами эфирного масла в надземной части полыни метельчатой являются полиацетилен капиллен и монотерпеноиды β -пинен, d-лимонен, (E)-оцимен и эвгенол.

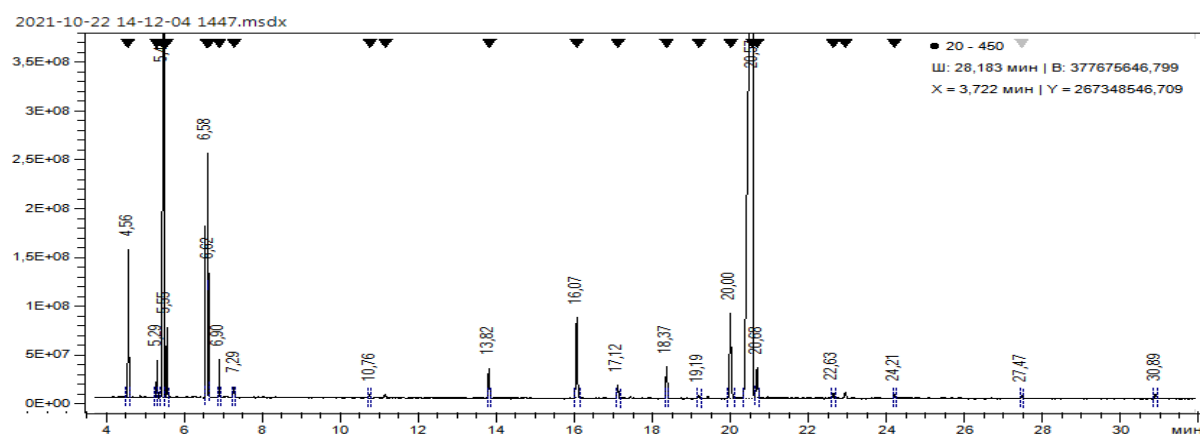


Рис. 3 Хроматограмма эфирного масла полыни метельчатой в период конца цветения

Таблица 3

Компонентный состав эфирного масла полыни метельчатой в период конца цветения

№	Название	Время	Площадь, %	RI
1	α -Пинен	4,56	3,40	943
2	Сабинен	5,29	0,92	979
3	β-Пинен	5,46	17,06	987
4	β -Мирцен	5,55	1,65	990
5	D-Лимонен	6,58	7,31	1036
6	(E)-Оцимен	6,62	2,97	1037
7	(Z)-Оцимен	6,90	0,95	1049
8	γ -Терпинен	7,29	0,28	1063
9	Терпинен-4-ол	10,76	0,13	1183
10	α -Терпинеол	11,16	0,17	1195
11	Бензилдиацетилен	13,82	0,96	1281
12	Эвгенол	16,07	2,87	1353
13	Неидентифицированное соединение	17,12	0,43	
14	β -Кариофиллен	18,37	1,06	1427
15	(E)- β -Фарнезен	19,19	0,10	1454
16	γ -Куркумен	20,00	3,23	1481
17	Капиллен	20,57	54,42	1498
18	Бициклогермакрен	20,68	1,27	1502
19	Неидентифицированное соединение	22,63	0,18	
20	(+)-Спатуленол	22,95	0,28	1581
21	Фарнезол	24,21	0,12	1626
22	Бутановой кислоты, 2-метил-, 2-метокси-4-(2-пропенил)фениловый эфир	27,47	0,11	1747
23	Неидентифицированное соединение	30,89	0,14	

Таким образом, исследование образцов эфирных масел полыни метельчатой, заготовленных в разные периоды фазы цветения показывает, что содержание основного полиацетиленового соединения – капиллена от начала до конца данной фазы существенно снижается.

Содержание других идентифицированных данным методом полиацетиленов: бензилдиацетилена, 2,4-пентадиинилбензена, капиллина – незначительно. Также очевидно, что бензилдиацетилен и 2,4-пентадиинилбензен являются «осколками» других менее устойчивых к условиям данного метода анализа полиацетиленовых соединений.

Идентификацию фенольных соединений спиртового извлечения полыни метельчатой травы проводили методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-МС с использованием стандартных образцов. Результаты представлены на рисунках 4,5 и в таблице 4.

Таким образом, методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-МС обнаружены следующие группы фенольных соединений: флавоноиды (лютеолин 6,8-ди-С-глюкозид; рутин; гиперозид; кемпферол-О-рутинозид, лютеолин), фенольные кислоты (хлорогеновая, 3,5-, 3,4- и 4,5-дикофеилхинные кислоты) и кумарины (скополетин, скопарон, умбеллиферон).

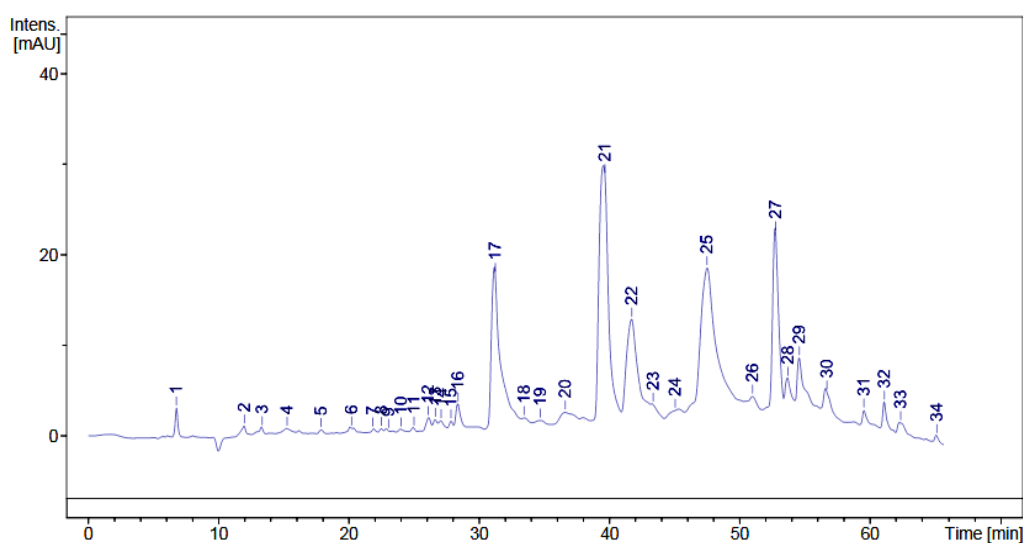


Рис. 4 Хроматографический профиль спиртового извлечения (70%)

полыни метельчатой травы (ВЭЖХ-МС):

15 – лютеолин 6,8-ди-С-глюкозид; 16 – скополетин; 17 – хлорогеновая кислота; 21 – рутин;
22 – гиперозид; 23 – кемпферол-О-рутинозид; 24 – гесперидин; 25 – 3,5-дикофеилхинная кислота;
27 – 3,4-дикофеилхинная кислота; 29 – 4,5-дикофеилхинная кислота; 30 – лютеолин

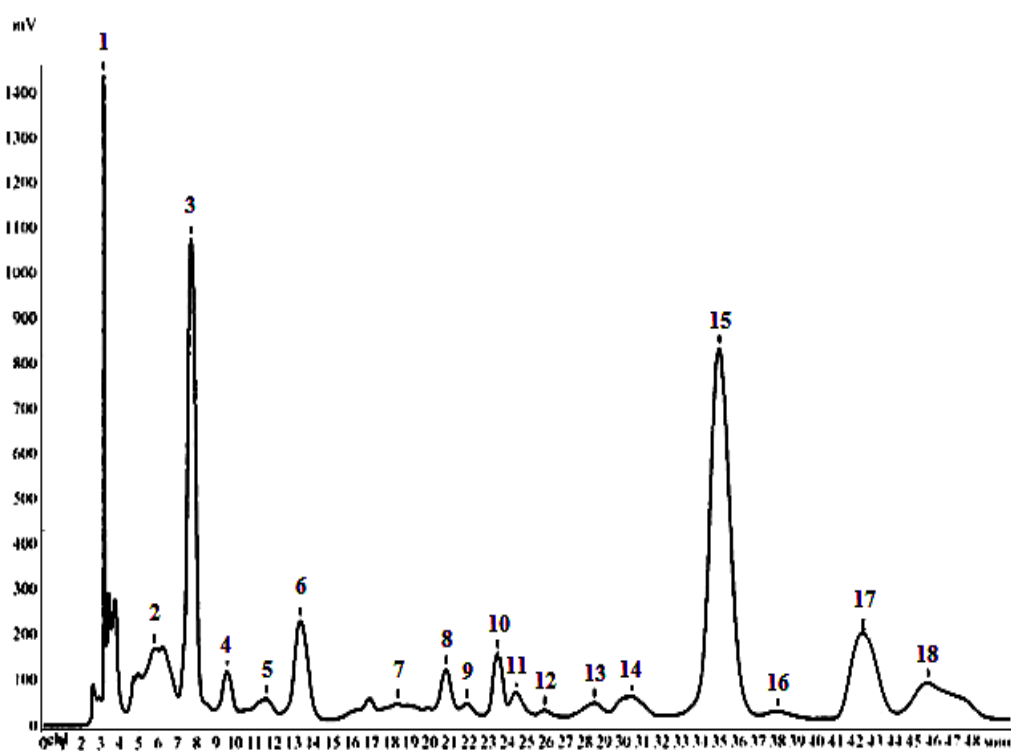


Рис. 5 Хроматографический профиль спиртового извлечения (70 %) полыни метельчатой травы (ВЭЖХ-УФ): 3 – хлорогеновая кислота, 10 – скополетин, 11 – умбеллиферон, 17 – скопарон

Таблица 4

Фенольные соединения спиртового извлечения полыни метельчатой травы

№ пика	Соединение	УФ-детектор, нм	m/z прекурсор	MS ² -фрагментация*
1.	Лютеолин 6,8-ди-С-глюкозид	254	609	489, 369
2.	Скополетин	254, 280	399	353, 191, 176
3.	Скопарон	280	-	-
4.	Умбеллиферон	280	-	-
5.	Хлорогеновая кислота	254	353	191, 179
6.	Рутин	254	609	301, 271, 255, 179, 343
7.	Гиперозид	254	463	301, 179, 271, 151
8.	Кемпферол-О-рутинозид	254	593	285
9.	Гесперидин	254	609	301, 286, 242, 199, 325, 227, 283
10.	3,5-Дикофеилхинная кислота	254	515	353, 191, 173
11.	Не идентифицировано	254	287	259, 243, 269, 201, 215
12.	3,4-Дикофеилхинная кислота	254	515	353, 203, 173, 299
13.	4,5-Дикофеилхинная кислота	254	515	353, 255, 173, 203
14.	Лютеолин	254	285	241, 257, 199

Выводы

Проведенные исследования показывают, что в разные фенофазы генеративного состояния растений изменчивость биохимических признаков эфирного масла прослеживается в динамичности количественного соотношения главных компонентов, тогда как по качественному составу терпеноидов масло сохраняет стабильность идентифицированных компонентов на 93,7%. Исследованиями установлено, что максимальный синтез в эфирном масле капиллена, являющегося доминирующим компонентом сорта «Таврида» наблюдается в фазу начала цветения полыни метельчатой. К концу фазы цветения массовая доля капиллена снижается на 24,6%, тогда как содержание β-пинена и лимонена возрастает в сумме с 8,5% до 20,46%. Экспериментальные данные показывают, что полыни метельчатой трава содержит богатый комплекс фенольных соединений. Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать «Полыни метельчатой траву» для более глубокого изучения и внедрения в медицинскую практику.

Список литературы

1. Айрапетян Э.Э., Мезенова Т.Д., Шевчук О.М., Логвиненко Л.А., Коновалов Д.А. Разработка и валидация методики определения капиллина в эфирном масле полыни метельчатой // Вестник Волгоградского государственного медицинского университета. – 2020. – № 1(73). – С.173-176.
2. ГОСТ 34213-2017. Межгосударственный стандарт. Сырье эфиромасличное цветочно-травянистое. ФГУП «Стандартинформ». – [Электронный ресурс] – URL: www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
3. Исигов В.П., Работягов В.Д., Хлыпенко Л.А., Логвиненко И.Е., Логвиненко Л.А., Кутько С.П., Бакова Н.Н., Марко Н.В. Интродукция и селекция ароматических и лекарственных культур. Методологические и методические аспекты. – Ялта, НБС-ННЦ,

2009. – 110 с.

4. Коновалов Д.А. Природные полиацетиленовые соединения // Фармация и фармакология. – 2014. – № 4 (5). – С. 23-48.

5. Логвиненко И.Е., Исигов В.П., Логвиненко Л.А. Лекарственные растения коллекции Никитского ботанического сада. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2017. – 72 с.

6. Логвиненко Л.А., Шевчук О.М. Особенности развития и компонентного состава эфирного масла *Artemisia annua* L. в условиях Южного берега Крыма // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2017. – №. 68. – С. 96-102.

7. Плугатарь Ю.В., Корсакова С.П., Ильницкий О.А. Экологический мониторинг Южного берега Крыма. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2015. – 164 с.

8. Плугатарь Ю.В., Шевчук О.М. Итоги и направления селекции ароматических и лекарственных растений в Никитском ботаническом саду // Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. – 2019. – № 130. – С. 9-17.

9. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. – Новосибирск: «Офсет», 2008. – 969 с.

10. Хлыпенко Л.А., Работягов В.Д., Логвиненко Л.А., Шевчук О.М. Сорта эфиромасличных и лекарственных растений, перспективные для возделывания на юге России // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2015. – № 55. – С. 272-277.

11. Ranjbar M., Naghavi M., Alizadeh H. Chemical composition of the essential oils of *Artemisia* species from Iran: a comparative study using multivariate statistical analysis // Journal of Essential Oil Research. – 2020. – Vol. 32. – № 4. – P. 361-371.

Статья поступила в редакцию 23.05.2023 г.

Ayrapetyan E.E., Logvinenko L.A., Konovalov D.A. Study of essential oil and phenolic compounds of paniculate wormwood of the Nikitsky Botanical Gardens' breeding // Bull. of the State Nikita Botan. Gard. – 2023. – № 147. – P. 28-36

The article presents the results of studies of the dynamics of accumulation of essential oil components in the aerial part of *Artemisia scoparia* cv. 'Tavrida' during the period of generative development of plants. Chromatography-mass-spectrometric method established the qualitative and quantitative content of the components of the essential oil of *Artemisia scoparia*. One of the main evaluative biochemical criteria for the prospects of essential oil cultivars is the highest content in the essential oil of the sum of the main components, the mass fraction of which exceeds 50.0%. The results show that capillene, β -pinene, and limonene are among those in *Artemisia scoparia* cv. 'Tavrida'. Identification of phenolic compounds in the aboveground part of paniculate wormwood was carried out by high-performance liquid chromatography. As a result of the study, the following compounds were found: flavonoids – luteolin 6,8-di-C-glucoside; rutin; hyperoside; kaempferol-O-rutinoside and luteolin; phenolic acids – chlorogenic, 3,5-, 3,4- and 4,5-dicofeylquinic acids; coumarins – scoparone, scopoletin, umbelliferon.

Key words: *Artemisia scoparia*; cultivar *Tavrida*; herb; essential oil; phenolic compounds