



УДК 615.322:547.913

Компонентный состав эфирного масла полыни холодной (*Artemisia frigida*) Красноярского края и его отдельных фракций

Пушкарева Е.С., Ефремов А.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация

Методом хромато-масс спектрометрии (ХМС) изучен компонентный состав эфирного масла полыни холодной. Эфирное масло содержит не менее 76 компонентов, из которых 74 компонента были идентифицированы с содержанием более 0,1% от цельного масла. Основные компоненты масла – камфора (49,89%), 1,8-цинеол (8,99%), борнеол (8,32%), α -фенхен (2,97%), борнилацетат (2,54%)

Ключевые слова: эфирное масло, полынь холодная, компонентный состав, метод хромато-масс-спектрометрии

Component composition of essential oil of *Artemisia frigida* was investigated by method of Chromato-Mass-Spectrometry (CMS). Essential oil contents at least 76 components, among which 74 components were identified, the percentage of which was more than 0,1% of whole oil. The main components of the oil are camphor (49,89%), 1,8-cineol (8,99%), borneol (8,32%), bornyl acetate (2,54%), α -fenchene (2,97%).

Keywords: essential oil, *Artemisia frigida*, component composition, method of chromato-vass-spectrometry

Введение

Поиск новых видов лекарственного растительного сырья перспективен, прежде всего, среди близкородственных видов растений. Интересным в этом отношении по своему многообразию, распространению и сырьевым запасам является род полыни *Artemisia* L., который насчитывает в Сибири 84 вида [1]. Фармакологические свойства растений рода полыни связывают с содержанием в них эфирных масел, поэтому представляет интерес изучить их компонентный состав.

В ранних исследованиях приводится компонентный состав эфирных масел полыни холодной Новосибирской области, Алтайского края и Бурятии [2, 3, 4]. Основными компонентами эфирного масла полыни холодной являются α -пинен (0,2–7,8%), камфен (1,9–5,8%), 1,8-цинеол (8,9–33,8%), камфора (6,7–40,0%), борнеол (3,9–15%), терпин-4-ол (1,5–6,5%), борнилацетат (1,4–22,0%), гермакрен D (1,4–14,6%). Также имеются данные по компонентному составу эфирного масла полыни холодной, собранной в Казахстане [5].

Различия в компонентном составе объясняются рядом причин [6]. Известно, что для многих видов полыней состав эфирного масла зависит от фазы развития растения и условий произрастания – в основном это касается количественного содержания компонентов. Многие виды полыней схожи морфологически, что делает возможным получение достоверных данных только при условии точной ботанической идентификации.

Биологическую активность эфирного масла полыни холодной связывают с высоким содержанием в нем камфоры и 1,8-цинеола [5], поэтому представляло интерес изучить компонентный состав эфирного масла полыни холодной, собранной на юге Красноярского края, и его отдельных фракций, выделенных в различное время.

Эксперимент

Материалом для исследований служили образцы полыни холодной (*Artemisia frigida*), собранной в Шушенском районе Красноярского края в июле 2010 года. В работе использовали высушенную при комнатной температуре надземную часть растения.

Эфирное масло полыни получали из надземной части растения (загрузка 1,00 кг сухого сырья) методом исчерпывающей гидропародистилляции с использованием цельнометаллической установки объемом 40 л, снабженной насадкой Клевенджера.

Компонентный состав эфирного масла и его отдельных фракций исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 А (фирмы США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 С в качестве детектора. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms с внутренним диаметром 0.25 мм. Отдельные фракции эфирного масла собирали, заменяя насадки Клевенджера через: 1 фракция – 15 минут, 2 фракция – следующие 15 минут, 3 фракция – следующие 30 минут, 4 фракция – следующие 120 минут, 5 фракция – следующие 360 минут.

Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков без учета поправочных коэффициентов. Для каждого компонента содержание в смеси из n компонентов определяется по формуле:

$$c_i = 100 \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$$

где c_i – содержание в смеси компонента i (в %), S_i – площадь пика компонента i .

Идентификацию отдельных компонентов проводили сравнением времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием линейных индексов удерживания [7]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Обсуждение результатов

Отдельными экспериментами установлено, что количественно эфирное масло из полыни холодной выделяется в течение 9 часов (рис.). Выход масла составил не более 0,34% масс. от веса абсолютно сухой навески. Эфирное масло представляет

собой легкоподвижную жидкость зеленого цвета, застывающее при комнатной температуре (ввиду большого содержания камфоры).

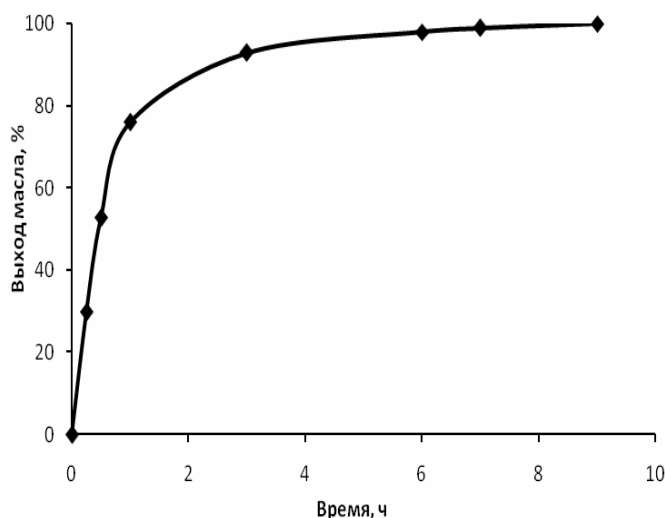


Рис. 1. Динамика выделения эфирного масла полыни холодной в условиях гидропародистилляции

Методом ХМС в масле полыни холодной обнаружено 76 компонентов, из которых идентифицировано 74 компонента, содержание которых составило более 0,1% от цельного масла (табл.).

Таблица 1. Компонентный состав эфирного масла полыни холодной, полученного в условиях исчерпывающей гидропародистилляции

| № п/п | TR, мин. | RI | Компонент | Содержание. % от цельного масла | | | | | |
|-------|----------|------|--------------------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|-------|
| | | | | Фр.1 | Фр.2 | Фр.3 | Фр.4 | Фр.5 | Масло |
| 1 | 7.60 | 921 | трициклен | 0.80 | 0.17 | 0.11 | - | - | 0.14 |
| 2 | 7.97 | 932 | α -пинен | 2.80 | 0.68 | 0.16 | 0.32 | 0.22 | 0.91 |
| 3 | 8.46 | 945 | α -фенхен | 3.53 | 3.03 | 0.67 | 0.62 | 0.73 | 2.97 |
| 4 | 8.64 | 970 | 3.7.7-триметилциклопента-1.3.5-триен | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.10 | - | 0.11 |
| 5 | 9.29 | 973 | сабинен | 0.30 | 0.12 | 0.10 | - | - | 0.11 |
| 6 | 9.38 | 975 | β -пинен | 1.26 | 0.40 | 0.15 | - | - | 0.40 |
| 7 | 9.89 | 991 | β -мирцен | 0.42 | 0.18 | 0.15 | - | - | 0.33 |
| 8 | 10.37 | 1004 | α -фелландрен | 0.68 | 0.10 | 0.16 | 0.30 | 0.29 | 0.39 |
| 9 | 10.55 | 1010 | 3-карен | 0.17 | 0.15 | 0.13 | - | - | 0.14 |
| 10 | 10.78 | 1017 | α -терпинен | 0.90 | 0.51 | 0.26 | 0.21 | 0.34 | 0.80 |
| 11 | 11.33 | 1031 | 1.8-цинеол | 16.7 | 9.66 | 3.01 | 2.21 | 4.06 | 9.00 |
| 12 | 12.30 | 1058 | γ -терпинен | 1.13 | 0.76 | 0.35 | 0.26 | 0.70 | 0.89 |
| 13 | 12.39 | 1062 | артемизиа-кетон | 0.29 | 0.23 | 0.11 | 0.18 | 0.11 | 0.14 |
| 14 | 13.36 | 1088 | терпинолен | 0.54 | 0.18 | 0.11 | 0.45 | 0.23 | 0.34 |
| 15 | 13.85 | 1100 | линалоол | 0.47 | 0.16 | 0.23 | 0.18 | 0.13 | 0.43 |
| 16 | 13.99 | 1106 | α -туйон | 0.67 | 0.23 | 0.28 | - | - | 0.54 |
| 17 | 14.39 | 1117 | β -туйон | 0.22 | 0.19 | - | - | - | 0.20 |
| 18 | 14.65 | 1121 | <i>цис-пара-мент-2-ен-1-ол</i> | 0.42 | 0.28 | 0.27 | 0.26 | 0.22 | 0.30 |
| 19 | 14.76 | 1126 | α -камфоленал | - | - | 0.14 | - | - | 0.11 |
| 20 | 15.62 | 1144 | камфора | 54.7 | 66.7 | 73.3 | 61.8 | 46.1 | 49.90 |
| 21 | 16.06 | 1160 | пинокарвон | 0.91 | 0.91 | 0.30 | - | - | 0.68 |
| 22 | 16.13 | 1163 | <i>цис-хризантенол</i> | 0.90 | 1.12 | 1.30 | 1.09 | 1.35 | 1.11 |
| 23 | 16.26 | 1166 | борнеол | 3.91 | 5.43 | 8.86 | 12.8 | 11.7 | 8.33 |
| 24 | 16.63 | 1177 | терпинен-4-ол | 0.85 | 1.22 | 1.85 | 1.99 | 1.85 | 1.77 |

Таблица 1. (продолжение)

| | | | | | | | | | |
|------------------|-------|------|-------------------------------|------|------|------|------|------|--------------|
| 25 | 16.89 | 1186 | цис-пинокарвеол | - | - | - | 0.16 | 0.23 | 0.16 |
| 26 | 17.09 | 1191 | α -терпинеол | 0.38 | 0.22 | 0.84 | 1.23 | 1.30 | 0.82 |
| 27 | 17.29 | 1197 | миртенол | 0.28 | 0.19 | 0.43 | 0.64 | 0.98 | 0.70 |
| 28 | 17.68 | 1207 | <i>транс</i> -пиперитол | - | - | - | - | - | 0.15 |
| 29 | 17.77 | 1210 | ? | 0.10 | 0.18 | 0.22 | 0.30 | 0.51 | 0.14 |
| 30 | 17.93 | 1213 | фрагранол | - | 0.21 | 0.30 | 0.68 | 0.82 | 0.53 |
| 31 | 18.08 | 1219 | <i>транс</i> -карвеол | - | - | - | 0.14 | 0.68 | 0.22 |
| 32 | 18.49 | 1233 | <i>цис</i> -карвеол | - | - | - | - | - | 0.18 |
| 33 | 18.95 | 1245 | карвон | - | - | - | 0.12 | 0.51 | 0.20 |
| 34 | 19.31 | 1255 | пиперитон | - | 0.18 | 0.32 | 0.31 | 0.58 | 0.49 |
| 35 | 19.55 | 1263 | <i>цис</i> -хризантенилацетат | 0.13 | 0.23 | 0.14 | 0.17 | 0.16 | 0.15 |
| 36 | 20.02 | 1277 | <i>транс</i> -вербинилацетат | - | - | - | - | - | 0.20 |
| 37 | 20.42 | 1287 | борнилацетат | 0.84 | 0.99 | 1.29 | 1.56 | 2.46 | 2.55 |
| 38 | 20.62 | 1292 | тимол | - | - | - | - | - | 0.11 |
| 39 | 21.74 | 1334 | бициклоэлемен | - | - | - | - | - | 0.19 |
| 40 | 22.36 | 1345 | фраганилацетат | 0.19 | 0.20 | 0.44 | 1.47 | 3.02 | 1.09 |
| 41 | 22.53 | 1351 | α -терпенилацетат | - | - | 0.12 | - | - | 0.07 |
| 42 | 22.81 | 1362 | γ -терпенилацетат | 0.11 | - | 0.13 | 0.39 | 0.49 | 0.31 |
| 43 | 23.43 | 1378 | α -копаен | 0.16 | 0.17 | 0.30 | 0.43 | 0.99 | 0.32 |
| 44 | 23.63 | 1387 | β -бурбонен | - | - | - | - | - | 0.14 |
| 45 | 23.95 | 1392 | β -элемен | - | - | - | - | - | 0.17 |
| 46 | 24.42 | 1406 | метилэвгенол | - | - | - | - | - | 0.14 |
| 47 | 24.86 | 1422 | кариофиллен | - | - | 0.12 | 0.81 | 1.42 | 0.72 |
| 48 | 25.93 | 1456 | гумулен | - | - | - | 0.21 | 0.66 | 0.49 |
| 49 | 26.64 | 1480 | γ -мууролен | - | - | - | 0.32 | 0.80 | 0.28 |
| 50 | 26.80 | 1484 | гермакрен D | 0.17 | 0.14 | 0.62 | 1.85 | 3.79 | 1.74 |
| 51 | 26.88 | 1487 | тимолазобутаноат | - | - | - | - | - | 0.19 |
| 52 | 26.96 | 1488 | β -селинен | - | - | - | - | - | 0.21 |
| 53 | 27.16 | 1496 | α -зингиберен | - | - | - | - | - | 0.27 |
| 54 | 27.26 | 1500 | бициклогермакрен | - | - | - | 0.15 | 1.10 | 0.26 |
| 55 | 27.36 | 1502 | α -мууролен | - | - | - | 0.10 | 0.15 | 0.14 |
| 56 | 27.59 | 1511 | β -бизаболон | - | - | 0.32 | 1.42 | 1.93 | 1.01 |
| 57 | 27.80 | 1517 | γ -кадинен | - | - | - | - | - | 0.26 |
| 58 | 28.07 | 1527 | δ -кадинен | - | - | - | 0.27 | 1.98 | 0.55 |
| 59 | 29.21 | 1565 | E-неролидол | - | - | - | - | - | 0.22 |
| 60 | 29.70 | 1580 | спатуленол | - | - | - | 0.44 | 0.87 | 0.34 |
| 61 | 29.87 | 1586 | окись кариофиллена | - | - | - | - | - | 0.17 |
| 62 | 30.20 | 1602 | элеменол | - | - | - | - | - | 0.24 |
| 63 | 30.49 | 1606 | ледол | - | - | - | - | - | 0.13 |
| 64 | 30.62 | 1610 | β -орлопенон | - | - | - | - | - | 0.13 |
| 65 | 30.89 | 1620 | селин-6-ен-4-ол | - | - | - | - | - | 0.11 |
| 66 | 31.02 | 1624 | сильфиперфол-6-ен-5-он | - | - | 0.71 | 1.10 | 1.34 | 0.61 |
| 67 | 31.22 | 1632 | ? | - | - | - | - | - | 0.11 |
| 68 | 31.42 | 1645 | алисмол | - | - | - | - | - | 0.12 |
| 69 | 31.52 | 1649 | δ -кадинол | - | - | - | 0.24 | 0.50 | 0.36 |
| 70 | 31.65 | 1657 | валерианол | - | - | - | - | - | 0.11 |
| 71 | 31.90 | 1658 | α -кадинол | - | 0.34 | 0.44 | 0.62 | 1.26 | 0.56 |
| 72 | 32.67 | 1686 | эпи- α -бизаболол | - | - | - | - | - | 0.19 |
| 73 | 32.73 | 1688 | α -бизаболол | - | - | - | - | - | 0.31 |
| 74 | 32.88 | 1694 | акоренон | - | - | - | - | - | 0.18 |
| 75 | 33.98 | 1730 | хамазулен | - | - | - | - | - | 0.12 |
| 76 | 39.82 | 1965 | ди-н-бутилфгалат | - | - | - | - | - | 0.36 |
| Всего | | | | | | | | | 99.56 |
| Идентифицировано | | | | | | | | | 99.31 |

Полученное масло полыни холодной выгодно отличается наибольшим содержанием камфоры (49,89%), что превышает количество камфоры в *Artemisia frigida* из республик Тувы и Хакасии (33-40% [2]) и других регионов (6,7-25%). Также доминирующими компонентами являются 1,8-цинеол (8,99%), борнеол (8,32%), α -фенхен (2,97%), борнилацетат (2,54%). Сравнение полученных данных с опубликованными в разное время сведениями о составе различных образцов масла полыни холодной показывает существенные расхождения в количественном содержании основных составляющих. Такие различия можно объяснить тем, что состав эфирного масла зависит от места и условий произрастания.

Изучен компонентный состав отдельных фракций, полученных в разное время выделения масла (табл. 1). По приведенным в таблице данным можно заметить высокое содержание легколетучих компонентов в первых фракциях, количество которых значительно снижается в последних. Соответственно количество труднолетучих веществ преобладает в последних фракциях. Выделение отдельных фракций эфирного масла дает возможность получать большее количество необходимых компонентов, содержание которых в некоторых фракциях преобладает по сравнению с содержанием в цельном масле.

Список литературы

1. Амельченко В.П. Биосистематика полыней Сибири. – Кемерово: КРЭОО «Ирбис», 2006. 238 с.
2. Королюк Е.А., Ткачев А.В. Химический состав двух видов полыни: *Artemisia frigida* и *Artemisia argyrophylla* // Химия растительного сырья, 2009. №4. С. 63 – 72.
3. Жигжитжапова С.В., Соктоева Т.Э., Раднаева Л.Д., Тараскин В.В. Состав эфирного масла полыни Сиверса *Artemisia sieversiana* Willd, произрастающей в Бурятии и Иркутской области // Бюллетень Восточно-Сибирского научного центра СО РАМН, 2009. – №2 (66).
4. Жигжитжапова С.В., Соктоева Т.Э., Тараскин В.В., Раднаева Л.Д. Химический состав эфирного масла полыни Сиверса *Artemisia sieversiana* Willd, произрастающей в Бурятии // Вестник Бурятского государственного университета, 2009. – №3. С. 69 – 71.
5. Lopes-Lutz Daíse, Alviano Daniela S., Alviano Celuta S., Kolodziejczyk Paul P. Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils // *Phytochemistry*, 2008. V. 69, I. 8, P. 1732-1738.
6. Бодеев Н.В., Базаров С.В., Покровский Л.М., Намзалов Б.Б., Ткачев А.В. Химический состав эфирного масла полыни холодной (*Artemisia frigida* Willd.), произрастающей в Забайкалье // Химия растительного сырья, 2000. №3. С. 41 – 44.
7. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Офсет, 2008. 969 с.

Пушкарева Екатерина Сергеевна – аспирант, Сибирский федеральный университет, Красноярск

Ефремов Александр Алексеевич – д.х.н., профессор, зав. лабораторией хроматографических методов анализа ЦКП С, Сибирский федеральный университет, Красноярск

Pushkareva Ekaterina S. – aspirant SFU, Krasnoyarsk

Efremov Alexander A. – professor, doctor of chemistry, head of the chromatographic analysis laboratory, Krasnoyarsk, e-mail: Aefremov@sfu-kras.ru