



УДК 615.322:547.913

Компонентный состав эфирного масла полыни Сиверса (*Artemisia Sieversiana*) Сибири и его отдельных фракций

Пушкарева Е.С., Ефремов А.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация

By the method of Chromato-Mass-Spectrometry (CMS) we found 58 components in the essential oil of *Artemisia Sieversiana*, among which 53 components were identified, the percentage of which was more than 0,1% of whole oil. The main components of the obtained oil are 1,8-cineol (27,67 %), α -dehydro-ar-himachalene (9,02%), α -pinene (8,58%), β -myrcene (7,44%). However, content of chamazulene was low (1,25%).

Keywords: essential oil of *Artemisia Sieversiana*, component composition, method of chromatomass-spectrometry

Методом хромато-масс спектрометрии (ХМС) в эфирном масле полыни Сиверса обнаружили 58 компонентов, из которых идентифицировали 53 компонента, содержание которых составило более 0,1% от цельного масла. Основными компонентами полученного масла являются 1,8-цинеол (27,67 %), α -дегидро-ар-гимакален (9,02%), α -пинен (8,58%), β -мирцен (7,44%), однако масло отличается низким содержанием хамазулена (1,25%).

Ключевые слова: эфирное масло полыни Сиверса, компонентный состав, хромато-масс-спектрометрия

Введение

Высокий ресурсный потенциал полыней Сибири, Казахстана и Монгольской Народной Республики привлекает пристальное внимание к изучению состава биологически активных веществ этих растений, в том числе и эфирных масел [1-3]. Ранее были проведены исследования по изучению эфирного масла полыни Сиверса некоторых регионов Сибири. Так в масле полыни Сиверса, произрастающей в Бурятии и Иркутской области, идентифицировано до 45 компонентов, из которых основными являются гермакрен Д (8,66–12,36%), β -фарнезен Е (0,64–5,17%), селина-4,11-диен (1,95–4,66%), нерил-2-метилбутаноат (4,8–10,61%) и хамазулен (1,72–20,54%) [4]. Изучено эфирное масло полыни Сиверса Китая, которое заметно отличается по компонентному составу [5]. Основными компонентами являются эвкалиптол (13,1%), геранил бутират (9,2%), борнеол (7,9%), камфора (7,9%). Также имеются различия в компонентном составе масла Казахстана, которое в наибольшем

количестве содержит мирцен (14,2%), эвкалиптол (9,3%), линалоол (4,2%), р-цимен (3,4%), нерилизовалерат (3,4%) [6]. Вместе с тем, эфирное масло полыни Сиверса, произрастающее на территории Красноярского края, является не изученным. В этой связи представляло интерес изучить компонентный состав эфирного масла полыни Сиверса, собранной в Шушенском районе Красноярского края, а также исследовать состав его отдельных фракций, выделяемых методом гидропародистилляции в течение всего процесса.

Эксперимент

Эфирное масло полыни Сиверса получали из надземной части предварительно высушенного растения методом исчерпывающей гидропародистилляции с использованием цельнометаллической установки объемом 40 л, снабженной насадкой Клевенджера с использованием 1 кг сырья. Компонентный состав эфирных масел и их отдельных фракций исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 А 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 10 минут, 3 фракция – следующие 25 минут, 4 фракция – следующие 120 минут, 5 фракция – следующие 380 минут.

Содержание компонентов вычисляли по площадям пиков без учета поправочного коэффициента. 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

В работе проследили динамику выделения эфирного масла полыни Сиверса (рис.). В течение первых пяти часов наблюдается практически линейная зависимость выхода эфирного масла от времени процесса, затем выход масла замедляется, однако полностью процесс заканчивается через ~ 15 час. Это может свидетельствовать о преимущественном содержании легколетучих компонентов в начале процесса и об увеличении доли труднолетучих соединений в конце процесса.

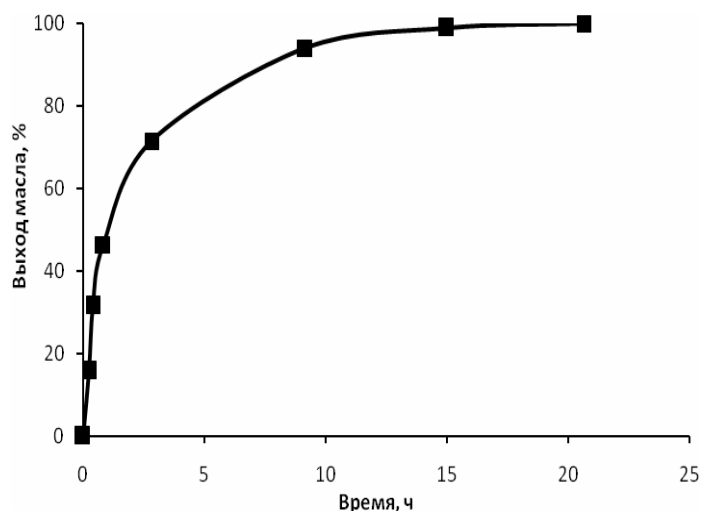


Рис. Динамика выделения эфирного масла полыни Сиверса в условиях гидропародистилляции

Количественно собранное эфирное масло представляло собой легкоподвижную жидкость темно-синего цвета с основными характеристиками: плотность – $0,9169 \text{ г/см}^3$, показатель преломления $-1,4888$.

Выход эфирного масла составил $0,54 \%$ масс. в пересчете на абсолютно сухую навеску сырья.

Методом ХМС в масле полыни Сиверса обнаружили 58 компонентов, из которых идентифицировали 53 компонента, содержание которых составило более $0,1\%$ от цельного масла (табл. 1).

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

№ п/п	Время удерж. мин.	RI	Компонент	Содержание. % от цельного масла					
				Фр.1	Фр.2	Фр.3	Фр.4	Фр.5	Масло
1	7.73	926	3-гуйен	1.68	1.47	0.42	-	3.14	0.72
2	7.96	932	α -пинен	5.68	4.92	1.37	-	-	8.58
3	8.42	943	туя-2,4(10)-диен	-	-	-	0.12	0.28	0.20
4	8.42	945	α -фенхен	0.95	0.89	0.26	-	-	0.66
5	8.59	952	Вербенен	-	-	0.30	-	-	0.53
6	8.61	958	бензальдегид	0.11	0.18	-	-	-	0.20
7	9.27	973	сабинен	3.14	3.09	1.00	0.20	0.15	1.30
8	9.36	975	β -пинен	1.45	1.43	0.48	-	-	1.38
9	9.51	979	окт-1-ен-3-ол	0.37	0.36	0.41	-	-	0.40
10	9.95	991	β -мирцен	15.4	15.52	5.49	1.89	0.74	7.44
11	10.32	1004	α -фелландрен	1.56	1.85	0.90	0.40	-	1.09
12	10.52	1010	3-карен	0.19	0.20	-	-	-	0.30
13	10.76	1017	α -терпинен	0.55	0.84	1.13	0.48	-	1.04
14	11.11	1022	мета-цимен	1.51	1.31	0.62	0.15	-	0.43
15	11.38	1031	1,8-цинеол	37.8	39.8	27.3	7.41	6.90	27.68
16	11.54	1038	β -цис-оцимен	0.94	1.03	0.48	-	-	0.64
17	11.90	1048	β -транс-оцимен	0.29	0.31	0.16	-	-	0.11
18	12.27	1061	γ -терпинен	1.15	1.70	2.11	1.22	0.58	2.34
19	12.58	1062	?	2.77	2.10	1.64	-	-	0.97
20	13.33	1088	Терпинолен	0.21	0.30	0.48	0.20	-	0.39
21	13.68	1098	гидрат цис-сабинена	0.77	0.61	0.65	-	-	0.55

Таблица 1. (продолжение)

22	13.79	1100	Линалоол	3.07	2.84	4.29	1.72	-	0.92
23	13.91	1105	2-метил-бутил 2-метилбутаноат	0.24	0.25	0.18	-	-	0.17
24	14.87	1130	4-ацетил-1-метил-циклогексен	0.43	0.40	0.67	0.40	-	0.42
25	15.37	1141	?	1.15	1.01	1.46	-	-	0.99
26	16.14	1166	Борнеол	2.30	2.20	0.11	4.13	1.52	1.99
27	16.55	1177	терпинен-4-ол	0.93	1.10	2.86	4.35	1.19	1.83
28	17.05	1191	α -терпинеол	2.28	2.15	4.61	5.74	1.69	1.95
29	18.49	1233	(Z)-гекс-3-ен-1-ил 2 метилбутаноат	0.13	0.12	0.16	-	-	0.13
30	22.77	1359	Эвгенол	-	-	0.22	0.87	-	0.33
31	23.38	1378	α -копаен	0.52	0.51	0.85	1.36	-	0.55
32	23.69	1387	β -бурбонен	0.64	0.60	1.08	2.52	2.60	0.47
33	23.91	1392	β -элемен	0.35	0.27	0.49	0.99	0.79	0.50
34	24.12	1399	(Z)-жасмон	-	-	0.13	0.86	0.80	0.54
35	24.28	1406	метил эвгенол	-	-	0.10	0.77	0.90	0.49
36	24.81	1422	кариофиллен	1.56	1.49	2.96	3.75	1.48	1.80
37	25.11	1432	β -копаен	0.14	0.14	0.29	0.92	1.27	0.40
38	25.57	1445	изогермакрен D	-	-	0.12	0.51	0.60	0.27
39	25.94	1458	(E)- β -фарнезен	1.95	1.75	3.76	4.24	4.52	2.00
40	26.09	1464	алло-аромадендрен	-	-	0.14	0.76	0.75	0.42
41	26.56	1477	селина-4,11-диен	0.21	0.22	0.53	-	-	0.53
42	26.65	1482	γ -куркумен	-	-	0.21	1.42	0.67	0.37
43	26.78	1484	гермакрен D	4.64	4.15	9.36	9.95	3.81	4.50
44	26.92	1488	β -селинен	0.56	0.50	1.20	2.36	1.46	1.10
45	27.13	1496	α -зингиберен	0.14	0.12	0.41	1.24	2.01	0.32
46	27.22	1500	Бициклогермакрен	0.489	0.43	1.18	2.45	2.48	0.80
47	27.51	1506	α -бисаболен	0.72	0.75	-	-	-	0.34
48	27.50	1510	(E,E)- α -фарнезен	-	-	1.81	3.06	0.90	1.52
49	27.74	1515	α -дегидро-ар-химахален	0.12	0.23	1.57	15.38	45.4	9.02
50	27.87	1522	?	0.19	0.21	0.26	2.58	1.89	1.37
51	27.99	1527	δ -кадинен	-	-	0.58	1.07	2.38	2.87
52	29.54	1579	нерил 2-метилбутаноат	0.17	0.13	0.43	0.86	-	0.20
53	29.64	1580	спатуленол	0.16	0.14	0.42	0.76	1.36	0.46
54	29.72	1585	нерил 3-метилбутаноат	-	-	0.24	0.65	2.03	0.56
55	32.61	1688	α -бисаболол	-	-	0.30	1.26	1.32	0.92
56	32.74	1689	?	-	-	0.18	0.42	0.52	0.10
57	32.82	1692	?	-	-	0.12	0.38	0.21	0.35
58	33.92	1730	хамазулен	-	-	0.30	0.89	1.66	1.25
Всего									99.70
Идентифицировано									96.01

Основными компонентами масла полыни Сиверса Красноярского края являются 1,8-цинеол (27,67 %), α -дегидро-ар-химахален (9,02%), α -пинен (8,58%), β -мирцен (7,44%), однако масло отличается низким содержанием хамазулена (1,25%). Сравнение полученных данных с опубликованными в разное время сведениями о составе различных образцов масла полыни Сиверса показывает существенные расхождения в содержании основных составляющих. Следует отметить также, что полученное масло отличается низким содержанием хамазулена (1,25%), тогда как в масле полыни Сиверса из Бурятии и Иркутской области содержание хамазулена составляет от 7 до 20% от цельного масла.

Также изучен компонентный состав отдельных фракций, полученных в разное время выделения масла (табл.). Из полученных данных видно, что в процессе отгонки масла его компонентный состав может заметно изменяться. Увеличение времени выделения масла заметно увеличивает содержание труднолетучих компонентов и, естественно, увеличивает выход полученного масла.

Таким образом, для объективной оценки содержания эфирного масла в исходном сырье и его компонентов необходимо проводить процесс его выделения до конца, так как его физико-химические характеристики и компонентный состав изменяется по мере его выделения.

Список литературы

1. Руцких И.Б., Ханина М.А., Серых Е.А. и др. Состав эфирного масла полыни тархун (*Artemisia dracunculus* L.) сибирской флоры // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 65-76.
2. Ханина М.А., Серых Е.А., Королюк А.Ю., Бельченко Л.А. и др. Состав эфирного масла сибирских популяций *Artemisia pontica* L. — перспективного лекарственного растения // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 85-94.
3. Болдина И.Г., Назаренко Н.В. Фармакологические свойства эфирного масла полыни Сиверса // Химия и технология эфирных масел и душистых веществ: материалы IV Международного конгресса по эфирным маслам. Тбилиси, 1968. Т.1. С. 45-46.
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. Liu Z.L., Chu S.S., Liu Q.R., Jiang G.H. Insecticidal activity and chemical composition of the essential oils of *Artemisia lavandulaefolia* and *Artemisia sieversiana* from China // Chemistry and Biodiversity. 2010. Т. 7. № 8. S. 2040-2045.
6. Suleimenov Ye.M., Ozek T., Demirci F, Demirci B., Baser K.H.C., Adekenov S.M. Component composition of *Artemisia lercheana* and *A. sieversiana* essential oils of Kazakstani flora // Chemistry of Natural Compounds. 2009. №45 (1). S. 120-123.
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