



УДК 668.52:581.135.51

ВЛИЯНИЕ ХРАНЕНИЯ СЫРЬЯ НА КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ³

**О.В. Шелепова, Т.В. Воронкова,
В.В. Кондратьева,
Л.С. Олехнович, Г.Ф. Бидюкова**

Главный ботанический сад
им. Н.В. Цицина РАН, Россия, 127276,
Москва, Ботаническая ул. 4
E-mail: lab-physiol@mail.ru

Изучен состав эфирного масла из свежесобранного и высушенного сырья 3 видов лекарственных растений (*Tanacetum vulgare* L., *Origanum vulgare* L., *Mentha spicata* L.). Выявлено, что при хранении в течение 1 месяца воздушно-сухого сырья наблюдаются изменения состава эфирного масла растений. В масле *T. vulgare* зафиксировано снижение в 3,5–4 раза доли α - и β -туйона, борнеола, гермакрена D. В масле *O. vulgare* – появление новых компонентов (спатуленол и кароифилленоксид). В масле *M. spicata* – снижение доли монотерпенов в 1.1–1.3 раза, повышение содержания кислородсодержащих производных моно- и сесквитерпенов в 1.1–1.2 раза.

Ключевые слова: эфирное масло, *Tanacetum vulgare* L., *Origanum vulgare* L., *Mentha spicata* L.

Введение

Многообразие сырьевых источников лекарственного растительного сырья и разнообразие экологических условий в местах их заготовок требуют точной идентификации качественного состава эфирного масла для стандартизации фармакопейного сырья. В фармакопее России [1], как и во многих других странах, рекомендованы методики основанные на использовании воздушно-сухого растительного сырья. Это во многом связано с тем, что высушивание сырья является простейшим способом консервации. Хотя известно, что при хранении эфиромасличного сырья наблюдается уменьшение выхода эфирного масла и изменение его компонентного состава [2, 3, 4], так как при срезке растений происходит нарушение нормальных процессов биосинтеза. Низшие терпеноиды – моно-, би- и сесквитерпеновые соединения – наиболее сильно изменяются при сушке сырья и последующем его хранении. Это обусловлено высокой летучестью многих компонентов эфирного масла и их способностью к окислению под воздействием кислорода воздуха.

Целью данной работы было изучение изменения состава эфирного масла растений, полученного из свежесобранного и высушенного (срок хранения 1 месяц) сырья. Объектами исследования были душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.), мята колосковая (*Mentha spicata* L.) (оба вида из семейства губоцветных (*Lamiaceae*)) и пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare* L.) (семейство сложноцветных (*Asteraceae*)). Данные эфиромасличные виды широко используются в народной медицине и фармакологии, так как обладают широким спектром терапевтических свойств.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были растения *O. vulgare* и *T. vulgare*, собранные в естественных местах обитания - луговом фитоценозе в окрестностях деревни Базарово Дмитровского района Московской области, и растения *M. spicata*, выращенные на экспериментальном участке лаборатории экологической физиологии и иммунитета ГБС РАН. Для получения эфирного масла использовали среднюю пробу из соцветий и листьев, собранных в фазу бутонизации и начала цветения (для *M. spicata*) и полного цветения (для *O. vulgare* и *T. vulgare*) с площади 0.5 м². Для каждого вида растений из измельченного материала методом гидродистилляции получали 2 образца масла: один – из свежесобранного материала, другой – из сырья, которое высушивалось в затененном месте до воздушно-сухого состояния (влажность образцов не превышала 14%) и хранилось при комнатной температуре в течение 1 месяца. Выбор срока хранения 1 месяц обусловлен результатами исследования легколетучих соединений эфирного масла мяты, которые показали, что максимальная потеря данной фракции наблюдалась в течение первых 10 дней после срезки растения [5]. Качественный анализ эфирного масла проводили на

³ НИР выполнена при поддержке программы ОБН РАН «Биологические ресурсы России: динамика в условиях глобальных климатических и антропогенных воздействий».



базе сервисной лаборатории комплексного анализа химических соединений кафедры физической и органической химии РГАУ-МСХА им. Тимирязева методом хроматомасс-спектрометрии на аналитической комплексе "Clarus 600M" фирмы "Perkin Elmer" (США) (ГХ капиллярная колонка "Elite Wax" – 60 м × 0.32 мм × 0.5 мк; газ-носитель гелий – 1 мл/мин, объем пробы – 0.5 мкл, деление потока 1/50; температурный режим термостата колонки: 60°C – 5 мин, 3 /мин до 195°C, изотерма 15 мин; t° инжектора – 230°C; детекторы пламенно-ионизационные (230°C) и масс-спектрометрический детектор (одновременно); режим масс-спектрометрии: энергия ионизации – 70 эВ, t° интерфейса – 210°C, t° источника – 180°C). Идентификация выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными библиотеки NIST 05-WILEY [6]. В таблице представлены средние значения 3 аналитических повторностей.

Результаты и их обсуждение

Основными компонентами эфирного масла являются низшие терпеноиды, которые при сушке и последующем хранении сырья подвержены сильным качественным и количественным изменениям по сравнению с другими вторичными метаболитами (алкалоидами, флавоноидами и т. п.). Монотерпены, наиболее летучая часть эфирных масел, при хранении теряется быстрее других, их содержание в масле уменьшается, а доля менее летучих соединений (кислородсодержащих монотерпеноидов и сесквитерпеновых соединений) увеличивается. Большинство компонентов эфирного масла являются ненасыщенными соединениями, они нестойки во внешней среде и подвержены разнообразными химическим реакциям, инициированным кислородом воздуха и светом. Наиболее подвержены окислению кислородом воздуха соединения, молекулы которых содержат сопряженные двойные углеродные связи [3]. Кроме того, компоненты эфирного масла растений имеют разные скорости диффузии и испарения, что также может сказываться на изменении состава масла при хранении.

В составе эфирного масла исследованных растений было обнаружено до 45 компонентов, все компоненты с содержанием более 0.1% от общей суммы легко идентифицировались по времени удерживания и масс-спектрам. Сопоставление состава двух образцов эфирного масла (табл. 1), выделенных из одного и того же растения, показало, что при переходе от эфирного масла из свежесобранного сырья, к эфирному маслу, полученному после высушивания сырья и хранения его в течение 1 месяца, для всех исследованных растений характерны потеря легколетучих компонентов и процесс окисления соединений масла. Так, в образцах масел значительно изменялось содержание сопряженных ненасыщенных диеновых углеводов – гермакрена D (*T. vulgare*, *O. vulgare*), β-мирцена (*O. vulgare*, *M. spicata*), транс- и цис- оцименов (*O. vulgare*), что показывает существенную роль окислительной деструкции в изменении состава эфирного масла в процессе хранения сырья.

Содержание идентичных компонентов в составе масла отдельных видов растений менялось неодинаково. Так, если при переходе от свежего к высушенному сырью содержание α- и β-пиненов и сабинена у всех исследованных растений снижалось (при этом скорость снижения примерно одинакова), то содержание 1,8-цинеола уменьшалось у *T. vulgare* и увеличивалось у *O. vulgare* и *M. spicata*, гермакрена D – снижалось у *T. vulgare* и *O. vulgare*, увеличивалось у *M. spicata*.

Таблица 1

Содержание основных компонентов эфирного масла растений, %

Компоненты	Содержание в эфирном масле, %	
	Свежесобранное сырье	Высушенное сырье
1	2	3
Пижма обыкновенная (<i>Tanacetum vulgare</i> L.)		
α-пинен	6.18	5.28
сабинен	12.14	8.80
β-пинен	2.33	2.10
1,8-цинеол	12.26	11.01
γ-терпинен	1.76	1.84
α-туйон	15.39	3.90
β-туйон	1.30	0.31
хризантенон	3.15	2.78
камфора	3.98	2.40

1	2	3
пинокарвон	1.40	1.72
борнеол	1.48	0.40
терпинен-4-ол	3.9	5.02
миртеналь	1.41	0.95
миртенол	12.85	14.38
фрагранол	7.37	16.82
миртенилацетат	2.60	1.52
гермакрен D	2.45	0.75
Душица обыкновенная (<i>Origanum vulgare</i> L.)		
α-пинен	0.65	0.52
сабинен	7.87	6.72
β-пинен	1.12	0.97
мирцен	4.66	3.88
1,8-цинеол	9.26	10.71



Окончание табл. 1

1	2	3
цис-оцимен	21.83	15.77
γ-терпинен	1.17	1.25
линалоол	2.84	2.96
α-терпинеол	1.21	0.98
тимол	0.23	0.23
β-кариофиллен	9.59	10.34
гумулен	0.90	0.93
гермакрен D	10.69	8.68
бициклогермакрен	4.41	3.91
1,6-гермакрадиен-5-ол	1.24	3.63
α-кадинол	2.46	3.92
спатуленол	0	3.46
кариофилленоксид	0	2.17

1	2	3
Мята колосковая (<i>Mentha spicata</i> L.)		
сабинен	1.35	1.00
β-пинен	1.81	1.59
мирцен	3.92	3.68
лимонен	6.57	5.09
1,8-цинеол	3.24	3.48
линалоол	2.95	3.12
ментон	2.10	2.86
изоментон	6.94	6.11
ментол	36.79	37.78
изоментол	1.96	0
α-терпинеол	0.68	1.65
нераль	0.73	1.49
геранилацетат	4.59	5.44
гермакрен D	4.66	5.07

Примечание: в составе эфирных масел не отражены минорные компоненты.

Наиболее существенные изменения в составе масла наблюдались у *T. vulgare* – резко уменьшилось содержание α- и β-туйона (практически в 4 раза), борнеола (в 3.7 раза), гермакрена D (в 3.3 раза), снизилась доля монотерпеноидов (α- и β-пиненов, сабинена в 1.1–1.4 раза); увеличилась доля окисленных и кислородсодержащих производных – фрагранола в 2.2 раза, терпинен-4-ола – в 1.3 раза, миртенола – в 0.9 раза.

В составе эфирного масла *O. vulgare* в группе монотерпеновых соединений снизилась доля транс- и цис-оцименов (в 1.3 и 1.34 раза, соответственно), α- и β-пиненов, сабинена и гермакрена D в 1.1–1.3 раза; увеличилась доля окисленных производных, в частности 1,8-цинеола и β-кариофиллена в 1.2 раза и тяжелокипящих сесвитерпеноидов – 1,6-гермакрадиен-5-ола (в 2.9 раза), α-кадинола (в 1.6 раза). Характерный для эфирного масла душицы спатуленол и кариофилленоксид появился только в составе масла, полученного из высушенного сырья. При этом в составе масла отсутствуют предшественники, из которых при неферментативных реакциях могли бы получиться данные соединения. Это свидетельствует о важном значении смены направленности и интенсивности биохимических процессов при сушке сырья. Механические повреждения при срезке растений вызывают нарушение метаболизма в их тканях, а потеря влажности растительным сырьем способствует стабилизации и замедлению биохимических реакций в клетках высушенных растений.

Наиболее незначительно изменился состав масла *M. spicata* – уменьшилась доля монотерпеноидов и увеличилась доля менее летучих сесквитерпеновых соединений: среди монотерпеноидов снизилась доля лимонена (в 1.3 раза) и увеличилась доля окисленных производных (1,8-цинеол и линалоол – в 1.1 раза). Среди сесквитерпеноидов наблюдалось увеличение содержания гермакрена D (в 1.1 раза), геранилацетата (в 1.2 раза) и нералья (в 2.1 раза).

Выводы

Проведенные исследования изменения компонентного состава эфирного масла 3 видов лекарственных растений показали, что состав масла при переходе от свежесобранного к высушенному сырью меняется, что обусловлено улетучиванием легкокипящих компонентов и процессами окисления ненасыщенных соединений. Изменения могут быть незначительными (у *M. spicata* зафиксировано снижение доли монотерпенов в 1.1–1.3 раза и увеличение доли кислородсодержащих производных моно- и сесквитерпенов в 1.1–1.2 раза) и весьма серьезными (у *T. vulgare* наблюдалось снижение в 3.5–4 раза доли α- и β-туйона, борнеола, гермакрена D; *O. vulgare* – появление новых компонентов (спатуленол и кариофилленоксид)). Эфиромасличное сырье после сбора не должно подвергаться сильному измельчению в целях сохранения максимальной целостности секреторных структур. При стандартизации эфиромасличного сырья, используемого в качестве фармакопейного, необходимо точно указывать методики его хранения.

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. XII изд. (часть I). – 2008. – 704 с.
2. Long-term effects of drying conditions on the essential oil and color of tarragon leaves during storage / A. Arabhosseini, W. Huisman, A. van Boxtel, J. Muller // J. of Food Eng. – 2007. – Vol. 79. – Pp. 561–566.

3. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А.В. Ткачев, Е.А. Королюк, М.С. Юсубов, А.М. Гурьев // Химия растительного сырья. – 2002. – №1. – С. 19–30.

4. Исследование качественного состава эфирного масла душицы обыкновенной, произрастающей в восточной Сибири / В.М. Минович, Т.А. Коненкина, Г.М. Федосеева, Н.Н. Головных // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С. 61–64.

5. Воронкова Т.В., Шелепова О.В. Патент № 2490867 RU A01G 7/00 (20006.01), С11В 9/00 (20006.01) «Способ определения фракции легколетучих соединений в эфирном масле листа мяты» // Бюл. №24. – 27.08.2013.

6. О взаимосвязи выхода и состава эфирного масла и уровня салициловой кислоты у растений мяты на разных этапах онтогенеза / О.В. Шелепова, В.В. Кондратьева, Т.В. Воронкова, Л.С. Олехнович // Изв. РАН. Сер. биол. – 2013. – №3. – С. 309–314.

INFLUENCE OF STORAGE PLANTS MATERIALS ON THE QUALITATIVE COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF SOME MEDIGINAL PLANTS

**O.V. Shelepova, T.V. Voronkova,
V.V. Kondratieva,
L.S. Olehnovich, G.F. Bidukova**

*N.V. Tsitsin Main Botanical Gardens
of RAS, 4 Botanicheskaya St, Moscow,
127276, Russia*

E-mail: lab-physiol@mail.tu

The composition of the essential oil in fresh and dried material of 3 species of plants (*Tanacetum vulgare* L., *Origanum vulgare* L., *Mentha spicata* L.) was studied. Changes in the composition of the essential oils of plants were observed when air-dried raw materials were stored for 1 month. In the oil of *T. vulgare*, there was registered a decrease of 3.5-4 times in the proportion of α - and β -thujone, borneol, germacrene D. In oil of *O. vulgare* - new components (spathulenol and caryophyllene). In the oil of *M. spicata* - the decline in the share of monoterpenes of 1.1-1.3 times, the increase in the content of oxygen-containing derivatives of mono- and sesquiterpenes of 1.1-1.2 times.

Key words: essential oil, *Tanacetum vulgare* L., *Origanum vulgare* L., *Mentha spicata* L.