



Л.Б. ЧЕРНОГОРОД, В.Д. РАБОТЯГОВ, Б.А. ВИНОГРАДОВ

Никитский ботанический сад — Национальный научный центр УААН
Украина, 98648 АР Крым, г. Ялта, НБС-ННЦ УААН

ДИНАМИКА СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *ACHILLEA COLLINA* ВЕСК. (*EX REICH*) В ПРОЦЕССЕ ОНТОГЕНЕЗА

Изложены результаты исследования эфирного масла перспективной формы тысячелистника (Achillea collina Vesck.) из коллекции Никитского ботанического сада. Методом ГЖХ в эфирном масле идентифицировано 23 компонента, важнейшим из которых является хамазулен. Изучена динамика состава эфирного масла в различных органах в процессе онтогенеза. Установлена корреляционная зависимость между компонентами эфирного масла Achillea collina.

Тысячелистник холмовой (*Achillea collina* Vesck.) широко распространён в различных регионах Западной Европы и Средней Азии (Приднестровье, Крым, Закавказье, Киргизия, Камчатка, Дальний Восток). Сырье тысячелистников издавна широко используется в официальной и народной медицине в качестве противовоспалительного и кровоостанавливающего средства, при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, в стоматологии, гомеопатии [5].

В последнее время тысячелистник холмовой находит широкое применение в биокосметике (входит в состав паст, защитных и детских кремов, мазей, рекомендован для использования в отдушках косметических средств и мыла [3]), в пищевой промышленности (в качестве компонента напитков, бальзамов, фиточаев). По данным Мишуро-

вой и др., эфирное масло т. холмового подавляет рост *Escherichia coli* и *Serratia marcescens* [4].

Лечебный эффект экстрактов тысячелистника холмового во многом обусловлен рядом веществ, входящих в его состав. Литературные данные по этому вопросу немногочисленны и касаются только эфирного масла [4]. Методом газожиждкостной хроматографии обнаружено 18 компонентов, из которых 12 идентифицировано.

Важнейшим компонентом эфирного масла является хамазулен, придающий маслу синий цвет [2]. В сырье из дикорастущих растений содержание хамазулена незначительно, поэтому масло может оказаться бесцветным или слегка желтоватым. Проазулены (предшественники азулена) имеются примерно у 20% особей данного вида. Чтобы получить сырье, удовлетворяющее запросам промышленности, нужно выделить богатые

© Л.Б. ЧЕРНОГОРОД, В.Д. РАБОТЯГОВ, Б.А. ВИНОГРАДОВ, 2002

эфирным маслом и азуленом растения и размножить их вегетативно. Такие работы проводились в отделе технических и лекарственных культур в Никитском ботаническом саду. Методами многократного отбора и селекции были получены формы *Achillea collina* с высоким содержанием азулена (до 47%) [3].

Анализ эфирного масла, проведенный нами методом высокоэффективной ГЖХ, позволил выявить более 100 компонентов, из них идентифицировано на данный момент 23, которые составляют около 90% массы всех соединений. К этим компонентам относятся монотерпеновые углеводороды: α -пинен, камфен, сабинен, β -пинен, α -фелландрен, мирцен, Δ^3 -карен, π -цимол, 1,8-цинеол, октанон-3, γ -терпинен, терпинолен; монотерпеновые спирты: линалоол, камфора, борнеол, терпинен-4-ол, α -терпинеол; фенолы: тимол и карвакрол; сесквитерпеновые углеводороды и спирты: β -кариофиллен, гермакрен D, γ -кадинен; азулены: хамазулен.

Хамазулен как таковой в эфирном масле не содержится. Он образуется либо при обработке растительного сырья паром во время отгонки масла, либо под действием кислот или щелочей [10] из своих предшественников — проазуленов (сесквитерпеновые лактоны и спирты). По литературным данным, предшественниками азулена у *Achillea collina* являются матрицин, 8-ацетоксиартабсин, 2,3-дигидродезацетоксиматрицин [6, 7, 11]. Исследованиями установлено, что эфирное масло содержится во всех органах наземной части *Achillea collina* (от 0,1 до 1,0% в пересчете на сухую массу), а выход его в значительной степени зависит от условий произрастания (метеоусловия, влажность почвы, интенсивность освещения), возраста растения, фазы развития. По данным Мишуровой и др. [4], максимальное содержание эфирного масла (0,55%) отмечено в начале цветения: 0,7% — в листьях и 0,35% — в соцветиях. По другим данным [1], в соцветиях

в этот период масла содержится больше (0,31%), чем в листьях (0,14%). При этом не выясненными остались вопросы накопления азуленов и их предшественников. Такие исследования необходимы для решения ряда теоретических и практических задач: разработки рациональной технологии получения азуленов, установления оптимальных сроков сбора фармакопейного сырья.

Целью данной работы является изучение динамики накопления эфирного масла и прохамазуленов в процессе онтогенеза у *Achillea collina*, а также изменения качественного состава эфирного масла.

Материалы и методика. Объектом исследования явилась одна из перспективных азуленовых форм *Achillea collina* из коллекции отдела технических и лекарственных культур НБС — ННЦ.

Массовую долю эфирных масел в свежесобранном сырье определяли методом гидродистилляции по Гинзбергу. Выход эфирного масла исследовали в основные фазы развития (бутонизация, цветение, конец цветения) и отдельно по органам (листья, соцветия, стебли).

Качественный состав эфирных масел изучали методом высокоэффективной ГЖХ на кварцевых капиллярных колонках с жидкими фазами Carbowax-20 M и SE-30. Для идентификации индивидуальных терпеноидов использовали метод индексов удерживания, а также метод добавок чистых веществ и смесей известного химического состава [8]. Математическая обработка экспериментальных данных проведена методами корреляционного и регрессионного анализа [9].

Результаты и обсуждение. Изучение динамики содержания эфирного масла у *Achillea collina* Beck. позволило установить, что наибольший выход масла может быть получен на стадии бутонизации из соцветий (0,41%). В листьях в этот момент масла в два-три раза меньше. В процессе дальнейшего развития растения общий выход масла

снижается и к концу цветения достигает 0,09%. В листьях же, наоборот, происходит постепенное увеличение количества масла, и на стадии отцветания выход масла из листьев даже превышает таковой из соцветий (табл. 1). В стеблях на всех исследуемых фазах развития обнаружены следовые количества масла, поэтому в дальнейшем эти данные не учитывались.

По качественному составу масла наблюдается совсем иная картина (табл. 2). Анализ хроматограмм позволил установить, что больше всего азулена содержится в листьях во время цветения (78,69%). На этой стадии в листьях отсутствуют многие компоненты эфирного масла (монотерпеновые спирты, фенолы), незначительно содержание сесквитерпеновых углеводородов и спиртов. Это компенсируется значительной аккумуляцией хамазулена. К концу цветения его количество несколько снижается, но при этом происходит обогащение масла другими компонентами.

В соцветиях, по нашим данным, содержание азулена в масле на всех исследованных

Таблица 1

Динамика содержания эфирного масла в надземной части *Achillea collina* Beck. на разных фазах развития

Фаза развития	Массовая доля эфирного масла в % (в пересчете на сухой вес)		
	Общий выход	Соцветия	Листья
Бутонизация	0,25	0,41	0,14
Цветение	0,12	0,16	0,11
Конец цветения	0,09	0,09	0,13

фазах оставалось примерно на одном уровне. Изменения в составе масла касались в основном других компонентов.

По мере развития растения от стадии бутонизации к стадии цветения происходит существенное увеличение содержания монотерпеновых углеводородов, фенолов, сесквитерпеновых углеводородов и спиртов.

В конце цветения наблюдается общее уменьшение количества всех компонентов эфирного масла за исключением азулена и компонента n1, пока не идентифицированного. Общим для всех фаз является отсутствие в масле легколетучих монотерпеновых

Таблица 2

Состав эфирного масла *Achillea collina* Beck.

Компоненты эфирного масла	Бутонизация			Цветение		Конец цветения		
	Бутоны	Листья	Надземная часть	Соцветия	Листья	Соцветия	Листья	Надземная часть
линалоол	1,10	1,02	1,92	1,62	0	0,29	0,38	3,28
камфора	0,91	0,28	0,93	0,56	0	0,11	0	2,37
терпинен-4-ол	5,62	0,41	10,17	8,22	0	0,76	0,56	13,67
α-терпинеол	1,69	0,41	2,68	2,88	0	0,53	0,27	6,37
нерол	0,10	0	0,10	0,42	0	0,17	0	0,58
гераниол	0,37	0	0,65	0,87	0	0,17	0	2,83
тимол	0,55	0	0,72	1,72	0	0	0	1,44
карвакрол	1,07	0,27	1,59	3,40	0	0,21	0,14	3,17
β-кариофиллен	2,76	0,48	2,35	5,30	0,21	0,94	0,47	6,39
гермакрен D	7,55	7,11	11,10	7,74	3,31	2,53	6,14	13,85
γ-кадинен	3,30	2,43	3,27	4,26	1,21	2,09	2,62	8,43
n1	7,76	4,81	6,99	10,87	8,16	17,05	8,74	7,24
n2	0,88	4,87	1,92	0,84	3,64	2,03	4,59	0,62
хамазулен	58,10	71,80	45,11	40,32	78,69	59,29	66,49	11,72

Взаимная корреляционная зависимость компонентов эфирного масла *Achillea collina* Beck

Компоненты эфирного масла	линалоол	камфора	терпинен-4-ол	α -терпинеол	нерол	гераниол	тимол	карвакрол	β -кариофиллен	гермакрен D	γ -кадинен	н1	н2	хамазулен
линалоол	1,00	0,94	0,94	0,96	0,80	0,91	0,80	0,84	0,87	0,95	0,93	-0,35	-0,62	-0,93
камфора	0,94	1,00	0,90	0,96	0,78	0,95	0,70	0,74	0,83	0,89	0,94	-0,30	-0,67	-0,90
терпинен-4-ол	0,94	0,90	1,00	0,95	0,79	0,86	0,87	0,89	0,90	0,90	0,86	-0,22	-0,78	0,93
α -терпинеол	0,96	0,96	0,95	1,00	0,89	0,98	0,84	0,88	0,93	0,88	0,97	-0,18	-0,72	-0,98
нерол	0,80	0,78	0,79	0,89	1,00	0,90	0,88	0,90	0,95	0,61	0,89	0,16	-0,76	-0,92
гераниол	0,91	0,95	0,86	0,98	0,90	1,00	0,76	0,80	0,88	0,81	0,98	-0,14	-0,65	-0,95
тимол	0,80	0,70	0,87	0,84	0,88	0,76	1,00	1,00	0,96	0,69	0,78	-0,07	-0,78	-0,85
карвакрол	0,84	0,74	0,89	0,88	0,90	0,80	1,00	1,00	0,97	0,73	0,82	-0,08	-0,76	-0,89
β -кариофиллен	0,87	0,83	0,90	0,93	0,95	0,88	0,96	0,97	1,00	0,74	0,90	-0,05	-0,82	-0,93
гермакрен D	0,95	0,89	0,90	0,88	0,61	0,81	0,69	0,73	0,74	1,00	0,85	-0,55	-0,46	-0,82
γ -кадинен	0,93	0,94	0,86	0,97	0,89	0,98	0,78	0,82	0,90	0,85	1,00	-0,20	-0,62	-0,95
н1	-0,35	-0,30	-0,22	-0,18	0,16	-0,14	-0,07	-0,08	-0,05	-0,55	-0,20	1,00	-0,27	0,01
н2	-0,62	-0,67	-0,78	-0,72	-0,76	-0,65	-0,78	-0,76	-0,82	-0,46	-0,62	-0,27	1,00	0,76
хамазулен	-0,93	-0,90	-0,93	-0,98	-0,92	-0,95	-0,85	-0,89	-0,93	-0,82	-0,95	0,01	0,76	1,00



углеводородов. Очевидно, это связано с климатическими особенностями 2001 года (очень засушливое лето). Суммарное количество осадков для данного региона в июне не превысило 58,1 мм рт. ст., а в июле — 1,2 мм рт. ст. при среднемесячной температуре 17,9°C в июне и 27,1°C в июле.

С помощью математического пакета "Statistica 5" была проведена обработка результатов хроматографического анализа эфирного масла тысячелистника холмового (табл. 3).

Анализ корреляций показывает, что почти все компоненты эфирного масла связаны между собой существенными связями. В табл. 3 показаны значения коэффициента корреляции. Значения выше 0,73 являются значимыми на уровне более 99,5%. Содержание главного компонента, хамазулена, увеличивается при уменьшении практически всех компонентов.

Выводы

1. Изучаемая форма тысячелистника холмового, полученная в НБС — НИЦ УААН является перспективным продуцентом эфирного масла с высоким содержанием азулена (до 79%).

2. Эфирное масло тысячелистника холмового содержит в своем составе более 100 компонентов, 23 из которых идентифицировано методом ГЖХ.

3. Изучение динамики состава эфирного масла *Achillea collina* Beck. по фазам развития показало, что наибольший выход масла с богатым компонентным составом может быть получен из соцветий в фазу бутонизации (0,41%).

4. По содержанию азулена самым продуктивным является масло, полученное из листьев в фазу цветения (до 79%), однако, компонентный состав такого масла очень беден.

1. Капелев И.Г. Тысячелистник — перспективное эфирномасличное растение // Масло-жировая пром-сть. — 1976. — № 6. — С. 28–30.

2. Коновалов Д.А. Природные азулены // Раст. ресурсы. — 1995. — 31. — Вып. 1. — С. 101–132.

3. Машанов В.И., Андреева Н.Ф., Машанова Н.С., Логвиненко И.Е. Новые эфирномасличные культуры: Справ. изд. — Симферополь: Таврия. — 1988. — С. 114–117.

4. Мишурова С. С., Аббасов Р.М., Малиновская Т.А., Мамедалиева Ф.М. Эфирное масло *Achillea collina* Beck. и проверка его антибактериальной активности // Раст. ресурсы. — 1985. — 21 — Вып. 1. — С. 69–73.

5. Сербин А.Г., Картмазова Л.С., Ткаченко Н.М. Химический состав и лечебное применение видов *Achillea* L. // Там же. — 1987. — 23. — Вып. 2. — С. 275–287.

6. Cernaj P., Repcak M., Tesarik K. and Honcariv R. Terpenoid compounds from different parts of *Achillea collina* Becker inflorescens // Biologia plantarum (Praha). — 1983. — Vol. 25 (3). — P. 221–224.

7. Fischer N.H. et al. // Fortshr. Chem. Org. Naturst. — Wien. — 1979. — Vol. 38. — P. 47–390.

8. Jennings W., Shibamoto T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography // N.Y. Academic Press., 1980.

9. STATISTICA 5, StatSoft. Inc. (1999): Электронный учебник по статистике. — Москва, StatSoft, WEB. <http://www.statsoft.ru/home/text-book/default.htm>.

10. Vezar-Petri G., Cuong B.N., Tamas J. et al. The main azulengenous sesquiterpene lactons of *Achillea millefolium* L. ssp. *collina* as compounds in the plant kingdom // Planta med. — 1979. — Vol. 36 (3) — P. 273–274.

11. Vezar-Petri G., Tamas J., Radies L., Ujszasz K. Separation and identification of prochamazulenes of *Achillea millefolium* L. ssp. *collina* Becker // Herba Hung. — 1980. — Vol. 19 (1). — P. 105–112.



ДИНАМІКА СКЛАДУ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ
ACHILLEA COLLINA BECK. (EX REICH)
У ПРОЦЕСІ ОНТОГЕНЕЗУ

Л.Б. Черногород, В.Д. Работягов,
Б.А. Виноградов

Нікітський ботанічний сад — Національний науковий центр УААН, Україна, м. Ялта

Викладено результати дослідження ефірної олії перспективної форми деревію (*Achillea collina* Beck.) з колекції Нікітського ботанічного саду. Методом ГЖХ в ефірній олії ідентифіковано 23 компоненти, найважливішим з яких є хамазулен. Вивчено динаміку складу ефірної олії в різних органах у процесі онтогенезу. Встановлено кореляційну залежність між компонентами ефірної олії *Achillea collina*.

DYNAMICS OF COMPOSITION OF
ESSENTIAL OIL *ACHILLEA COLLINA* BECK.
(EX REICH) IN ONTOGENESIS

L.B. Chernogorod, V.D. Rabotyagov,
B.A. Vinogradov

Nikita Botanical Gardens, National Scientific Center of UAAS, Ukraine, Yalta

The results of research of essential oil of the perspective form *Achillea collina* Beck. from the collection of the Nikita Botanical Gardens are presented. By the method GLC in essential oil identified 23 components, the most important of which is chamazulen. Dynamics of composition of essential oil in various organs in ontogenesis is investigated. The correlation between components of essential oil *Achillea collina* Beck. is established.