

© Коллектив авторов, 2008

А. С. Никитина<sup>1</sup>, О. И. Попова<sup>1</sup>, Л. С. Ушакова<sup>1</sup>, В. В. Чумакова<sup>2</sup>, Л. И. Иванова<sup>1</sup>

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ЗМЕЕГОЛОВНИКА МОЛДАВСКОГО, КУЛЬТИВИРУЕМОГО В УСЛОВИЯХ СТАВРОПОЛЬСКОГО КРАЯ

<sup>1</sup> Пятигорская государственная фармацевтическая академия, Ставропольский край;

<sup>2</sup> Ставропольский НИИ сельского хозяйства РАСХН, г. Михайловск, Ставропольский край

Из надземной части селекционных образцов змееголовника молдавского выделено эфирное масло. Проведено изучение количественного содержания эфирного масла (0,10 – 0,43 %) и определена динамика его накопления по органам растения в условиях интродукции в Ставропольском крае. Оптимизированы условия количественного определения содержания эфирного масла методом перегонки. Исследована изменчивость массовой доли эфирного масла в органах растения и их количественное соотношение в навеске сырья в период массового цветения. Полученные экспериментальные данные позволяют обосновать правильность выбора оптимальной высоты среза растения при уборке. Сырьё (трава) должно содержать в своей массе соцветия, листья и не более 30 % стеблей, так как они характеризуются наименьшим содержанием эфирного масла. При этом установлено, что оптимальной высотой среза растения является 35 – 40 см. Анализ эфирного масла методом газожидкостной хроматографии показал, что в его состав входят до 36 компонентов, основным из которых является цитраль. Терпинеол, линалоол, лимонен, ациклические монотерпеноиды: геранил ацетат, нерол, линалил ацетат, геранил ацетат и гераниол присутствуют в образцах эфирного масла в значительных количествах и составляют около 35 %.

Проблема повышения продуктивности возделываемых эфиромасличных культур остаётся достаточно актуальной на протяжении многих лет. Известно, что создание новых, более продуктивных сортов эфиромасличных растений в значительной степени определяет экономический эффект при производстве эфирных масел. Применение различных удобрений, методов и условий посева семян и других агротехнических приёмов способствует увеличению массы растительного сырья, что также приводит к повышению экономической эффективности при возделывании эфиромасличных культур [1].

Змееголовник молдавский (*Dracocephalum moldavica* L.) — однолетнее травянистое эфиромасличное, пряноароматическое лекарственное растение семейства яснотковые (*Lamiaceae*), в высоту достигает 25 – 75 см. Стебель прямой, четырёхгранный. Листья супротивные, продолговато-яйцевидные, короткочерешковые. Цветки на коротких цветоножках голубовато-фиолетового цвета. Растение в диком виде широко распространено в Европе, европейской части России, в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке, в Приморье, на Кавказе, в Крыму, Монголии, Гималаях, где поднимается на высоту 2700 – 3000 м над уровнем моря [2].

В народной медицине вид находит применение в качестве обезболивающего, противовоспалительного, противосудорожного, ранозаживляющего, седативного средства. Настой травы используется при головных и зубных болях, обмороках, учащённом сердцебиении,

простудных заболеваниях, невралгиях. Травяные препараты и компрессы рекомендуют при ушибах и ревматизме суставов, свежие измельчённые листья прикладывают к гноящимся ранам и язвам [3]. Благодаря последним фармакологическим исследованиям доказаны адаптогенная и нейротропная активности спирто-водных извлечений из змееголовника молдавского, что позволяет использовать его в составе чаёв, сборов и напитков седативного и снотворного действия [4]. Эфирное масло проявляет протистоцидную и антимикробную активность [5].

Изучаемый вид — змееголовник молдавский — успешно интродуцирован на экспериментальном участке лаборатории лекарственных растений Ставропольского научно-исследовательского института сельского хозяйства (СНИИСХ), где разрабатываются приёмы его культивирования в условиях зоны неустойчивого увлажнения Ставропольского края. Основой для закладки коллекционного питомника змееголовника послужили образцы семян, полученные из НИИ растениеводства им. Н. И. Вавилова, различного эколого-географического происхождения: Азербайджан, Украина, Венгрия, Молдова, Германия, Франция, Казахстан и различные области России.

Известно, что климатические условия, географическое положение зон и агротехника выращивания растений влияют на качественный состав и содержание индивидуальных составляющих эфирного масла. Состав эфирных масел и его количественное содержание зависит также от стадии вегетации растений в момент

их сбора и от того, какие части растений использованы для получения масла. Интерес к змееголовнику молдавскому обусловлен тем, что в надземных органах этой культуры, согласно литературным данным, накапливается до 1,25 % эфирного масла. Эфирное масло представляет собой легкоподвижную жидкость от светло-желтого до желтого с зеленоватым оттенком цвета с приятным мятно-лимонным ароматом. Ранее в разных работах было показано, что эфирное масло змееголовника молдавского содержит в сумме от 8 до 25 соединений. Согласно литературным данным, компонентный состав эфирного масла изучен не достаточно, данные количественного содержания приведены только для отдельных веществ: цитраль (25 – 50 %), геранилацетат (40 – 43 %), гераниол (28 – 50 %), нерол (5 – 7 %), цитронеллол ( $\approx 4$  %), тимол ( $\approx 0,23$  %),  $\alpha$ -пинен, лимонен, линалоол [6].

Целью настоящей работы являлось изучение количественного содержания и компонентного состава эфирного масла змееголовника молдавского, полученного из растений, выращенных на экспериментальном участке СНИИСХ (Михайловск), выявление селекционных образцов с наибольшим содержанием эфирного масла, а также определение оптимальной высоты среза и времени сбора растения.

Материал для исследований — воздушно-сухая измельчённая трава змееголовника молдавского различных селекционных популяций, заготовленная в фазу массового цветения в 2004 и 2005 годах.

### Экспериментальная часть

Изучение содержания эфирного масла проводили методом гидродистилляции с помощью аппарата А. С. Гинзберга [7, 8]. Полное истощение сырья происходило в течение 2,5 ч. Проанализировано сырьё пятнадцати селекционных популяций змееголовника молдавского из коллекции СНИИСХ. Исследования, проведённые в течение двух лет, показали, что на выход эфирного масла из сырья влияют климатические условия. Определено, что выход эфирного масла из травы сбора 2004 г. был больше по сравнению с результатами, полученными в 2005 г. По данным наблюдений метеостанции, лето 2004 г. в регионе культивиру-

вания было более жарким и сухим, чем лето 2005 г., которое характеризовалось большим количеством осадков и более низкими температурами. Поэтому можно сделать вывод о том, что содержание эфирного масла тем выше, чем более жаркие и сухие условия возделывания.

Анализ содержания эфирного масла в свежесобранном сырье проводили только в образцах сырья, собранных в 2005 г. Изучение содержания эфирного масла в воздушно-сухом сырье змееголовника молдавского проводили и в 2004, и в 2005 г. Выход эфирного масла при использовании свежесобранного сырья составляет 0,46 – 0,57 %, при получении эфирного масла из высушенного сырья его выход снижается на 25 – 30 %. Масло представляет собой прозрачную жидкость желто-зеленого цвета с характерным приятным ароматом. Можно предположить, что одной из причин снижения содержания эфирного масла является повышенная влажность при сушке, что также приводит к преждевременной порче сырья (изменение внешних признаков сырья — почернение растений). Повышенная температура сушки сырья (выше 40 °С) приводит к улетучиванию эфирного масла, потери эфирного масла превышают 30 %. Результаты исследования количественного содержания эфирного масла в образцах высушенного сырья змееголовника молдавского, заготовленных в фазу массового цветения в 2004 – 2005 годах, приведены в табл. 1.

Изучение содержания эфирного масла в надземной части змееголовника молдавского показало, что при интродукции в условиях Ставропольского края массовая доля эфирного масла в сырье варьирует от 0,10 до 0,43 % на сухую массу сырья.

Проведен анализ зависимости выхода эфирного масла от соотношения органов растения в навеске.

В табл. 2 приведено сопоставление результатов проведённых исследований с литературными данными [3, 4].

При преобладании в навеске соцветий наблюдали наибольшее содержание эфирного масла до 0,40 %, листьев — до 0,15 %; наименьшее количество эфирного масла отмечалось в навесках, состоящих в основном из стеблей — до 0,09 %. Полученные экспериментальные данные позволяют обосновать правильность

Таблица 1  
Содержание эфирного масла (ЭМ) в селекционных образцах травы змееголовника молдавского (в пересчете на абсолютно сухое сырье)

| № образца<br>(происхождение) | Содержание ЭМ, % |          | № образца<br>(происхождение) | Содержание ЭМ, % |          |
|------------------------------|------------------|----------|------------------------------|------------------|----------|
|                              | 2004 год         | 2005 год |                              | 2004 год         | 2005 год |
| 1 (СНИИСХ)                   | 0,19             | 0,23     | 8(ВИЛАР-1)                   | 0,10             | 0,35     |
| 2 (Азербайджан)              | 0,26             | 0,26     | 9(СНИИСХ)                    | 0,11             | 0,19     |
| 3 (Украина)                  | 0,25             | 0,33     | 10(ВИЛАР-2)                  | 0,11             | 0,34     |
| 4 (Венгрия-1)                | 0,19             | 0,24     | 11(СНИИСХ)                   | 0,18             | 0,26     |
| 5 (Казахстан-1)              | 0,26             | 0,27     | 12(СНИИСХ)                   | 0,26             | 0,33     |
| 6 (Казахстан-2)              | 0,30             | 0,33     | 13(СНИИСХ)                   | 0,25             | 0,32     |
| 7 (Казахстан-3)              | 0,12             | 0,17     | 14(СНИИСХ)                   | 0,17             | 0,35     |
|                              |                  |          | 15(СНИИСХ)                   | 0,28             | 0,43     |

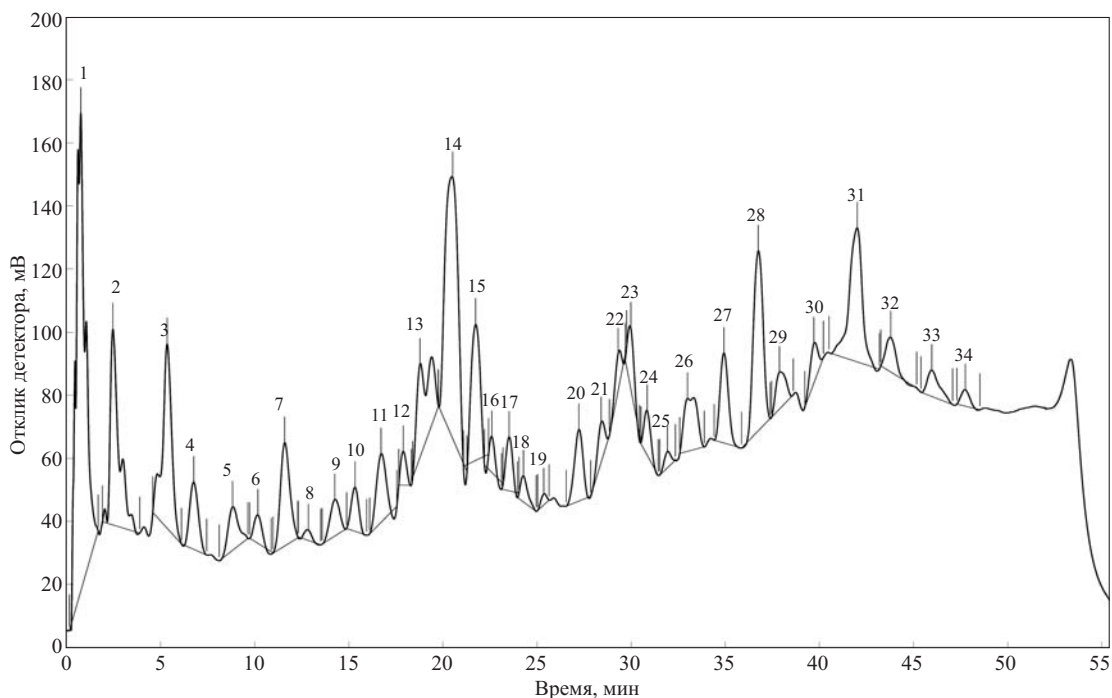


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла змееголовника молдавского, заготовленного в 2004 г.

выбора оптимальной высоты среза растения при уборке. Сырьё (трава) должно содержать в своей массе соцветия, листья и не более 30 % стеблей, так как они характеризуются наименьшим содержанием эфирного масла. При этом установлено, что оптимальной высотой среза растения является 35 – 40 см.

Компонентный состав эфирного масла змееголовника молдавского исследовали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе “Цвет-500” с пламенно-ионизационным детектором. Образцы эфирных масел были получены в 2004 г. (№ 1) и 2005 г. (№ 2), изучение проведено в 2005 г. Пробу эфирного масла объёмом 1 мкл с помощью микрошприца вводили в испаритель хроматографа и хроматографировали при следующих условиях: колонка длиной 2,4 м с внутренним диаметром 0,3 см, заполненная сорбентом 10 % Реоплекс 400 на инертоне Super, температурное программирование колонки: от 80 (5 мин) до 190 °С (10 мин) со скоростью нагрева 3 град/мин, температура испарителя и детектора

220 °С, скорость газа-носителя (азота) — 30 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин.

Идентификацию компонентов эфирного масла змееголовника молдавского проводили путём сопоставления времён удерживания компонентов пробы исследуемого эфирного масла с временами удерживания стандартных образцов (Sigma). Хроматографирование стандартных образцов проводили по отдельности в аналогичных условиях. Количественное содержание компонентов определяли методом внутренней нормализации, для расчета использовали площадь пиков [9, 10].

Эфирное масло змееголовника молдавского содержит монотерпеновые углеводороды, спирты и производные фенола. Образцы масел отличаются по содержанию основных веществ. Так, в масле № 1 больше содержание лимонена, нерил ацетата, гераниола, нерола и линалил ацетата. Содержание основного компо-

Таблица 3  
Содержание основных компонентов эфирного масла змееголовника молдавского

| №п/п | Соединение     | Содержание в образцах эфирного масла, % |                   |
|------|----------------|---|-------------------|
|      |                | Образцы 2004 года                       | Образцы 2005 года |
| 1    | Цитраль        | 12,57 – 15,54                           | 20,77 – 21,88     |
| 2    | α-Терпинеол    | 4,23 – 4,57                             | 13,97 – 14,35     |
| 3    | Лимонен        | 6,49 – 6,53                             | 5,23 – 5,39       |
| 4    | Линалоол       | 1,34 – 1,87                             | 4,12 – 4,53       |
| 5    | Нерил ацетат   | 6,43 – 6,57                             | 5,77 – 5,89       |
| 6    | Гераниол       | 3,77 – 4,21                             | 3,05 – 3,46       |
| 7    | Нерол          | 2,83 – 3,12                             | 1,89 – 2,75       |
| 8    | Линалил ацетат | 2,36 – 2,44                             | 1,90 – 2,34       |
| 9    | Геранил ацетат | 6,56 – 6,78                             | 5,99 – 7,32       |

Таблица 2  
Содержание эфирного масла в органах змееголовника молдавского и их количественное соотношение в период массового цветения

| Орган растения          | Соотношение органов растения в навеске, % | Массовая доля эфирного масла в % от абсолютно сухого сырья |                     |
|-------------------------|---|--|---------------------|
|                         |   | Экспериментальные данные                                   | Литературные данные |
| Надземная часть (трава) | 100                                       | 0,30 – 0,35  | 0,02 – 0,90         |
| Соцветие                | 35  | 0,40 – 0,43  | 0,15 – 1,20         |
| Лист                    | 35  | 0,15 – 0,27  | 0,09 – 0,90         |
| Стебель                 | 40  | 0,09 – 0,12  | 0,04 – 0,29         |

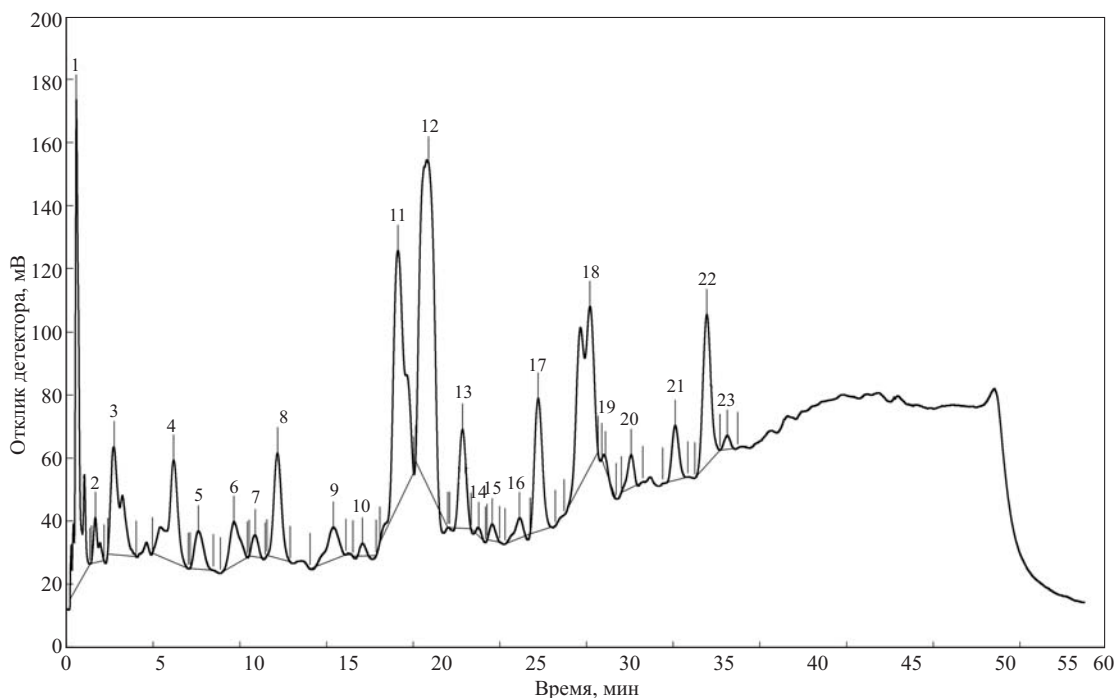


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла змееголовника молдавского, заготовленного в 2005 г.

нента, цитраля, в образце № 1 меньше в 1,5 раза, чем в образце № 2.

Сопоставление состава изученных образцов эфирного масла змееголовника молдавского приведено в табл. 3, где суммированы результаты количественного содержания основных компонентов в различных образцах масла.

Наблюдаются незначительные колебания в количественном содержании отдельных компонентов. Следует отметить, что найденные в ходе эксперимента различия в составе изученных образцов эфирного масла змееголовника молдавского согласуются с данными, приведенными в литературе [11, 12]. Замеченные отличия в составе эфирного масла исследуемого сырья типичны для данного вида растений и связаны с естественными причинами — выращиванием в разные годы. Известно, что значительные изменения в составе эфирных масел связаны с географическим положением мест выращивания пряно-ароматических растений и сроками их сбора. Отмечены различия в составе эфирных масел растений, выращенных на одном поле, но в разные годы [13, 14].

### Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что содержание эфирного масла в селекционных образцах сырья змееголовника молдавского колеблется от 0,10 до 0,43 %. Согласно результатам исследований, проведенных в 2004 – 2005 годах, наибольшее содержание эфирного масла выявлено для образцов СНИИСХ №15, (0,28 – 0,43 %) Казахстан-2 № 6 (0,30 – 0,33 %) и СНИИСХ № 12 (0,26 – 0,33 %). Наименьшим содержанием эфирного масла характеризуются образцы Казахстан-3 № 7 (0,12 – 0,17 %), СНИИСХ № 9

(0,11 – 0,19 %) и СНИИСХ № 1 (0,19 – 0,23 %). Другие образцы характеризуются средними значениями содержания эфирного масла.

Газохроматографический анализ полученных образцов эфирного масла змееголовника молдавского, культивируемого в условиях Ставропольского края, показал, что в его состав входят от 24 до 36 компонентов (рис. 1 и 2), основным из которых является цитраль.  $\alpha$ -Терпинеол, линалоол, лимонен, ациклические монотерпеноиды: геранил ацетат, нерол, линалил ацетат, геранил ацетат и гераниол, присутствуют в образцах эфирного масла в значительных количествах и составляют около 35 %.

Наблюдения и экспериментальные исследования показали, что максимум образования эфирного масла в листьях змееголовника молдавского приходится на период до бутонизации и составляет около 0,25 %, в генеративных органах — массового цветения — 0,43 %, а в к фазе молочной спелости семян уменьшается до 0,31 %. Газожидкостной хроматографией установлено изменение в количественном соотношении компонентов эфирного масла. Содержание одного из основных компонентов, определяющего требуемое потребительское качество эфирного масла и присутствующего в значительном количестве, — цитраля — увеличивается в генеративных органах и достигает максимума в фазу массового цветения до 22 %. Таким образом, с практической точки зрения выгоднее перерабатывать свежесобранные растения змееголовника молдавского в период начала цветения, массового цветения, конца цветения, когда в нижней части соцветия завершается процесс семяобразования и стебель приобретает буровато-фиолетовую окраску. Это соответствует высоте растения 75 – 85 см, а срез сырьевой

массы следует проводить на высоте 35 – 40 см, что обеспечит выход эфирного масла в пределах до 0,43 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Косенко, *Организационно-экономические и технологические проблемы развития перерабатывающего сырьевого комплекса лекарственных растений*, Москва (1999), сс. 123 – 150.
2. *Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейство Caprifoliaceae-Plantaginaceae*, Наука, Ленинград (1990).
3. Р. И. Китаева, М. С. Евтеева, В. П. Попова, *Первая республиканская конференция по мед. ботанике*, Киев (1984), сс. 153 – 154.
4. В. П. Бойко, П. П. Омельницкий, *Тез. докл. науч. конф. “Решение актуальных задач фармации на современном этапе”*, Москва (1994), сс. 280 – 281.
5. Г. И. Калинкина, Л. А. Зарубина, Т. П. Березовская, *Ресурсоведческое и фитохимическое изучение лекарственной флоры СССР. Научные труды*, Т. 29, Москва (1991), сс. 89 – 93.
6. М. Н. Кубрак, Л. И. Жуматий, *Тез. докл. II симп. “Актуальные проблемы изучения эфирномасличных растений эфирных масел”*, Кишинёв (26 – 29 авг. 1970), сс. 16 – 17.
7. *Государственная фармакопея СССР*, 11-е издание, Вып. 1, Медицина, Москва (1987), сс. 290 – 295.
8. А. С. Гинсберг, *Хим.-фарм. промышл.*, № 8 – 9, 326 – 329 (1932).
9. М. Горяев, И. Плива, *Методы исследования эфирных масел*, изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата (1961), сс. 564 – 752.
10. С. В. Сур, *Хим.-фарм. журн.*, 24(5), 42 – 50 (1990).
11. И. Г. Зенкевич, *Раст. ресурсы*, № 1 – 2, 45 – 58 (1996).
12. И. Г. Зенкевич, *Раст. ресурсы*, № 1, 16 – 27 (1997).
13. K. Kerolo, B. Galambosi, H. Kallino, *J. Agric. Food Chem.*, 3(42), 776 – 781 (1994).
14. F. M. Soliman, E. A. El-Kashoury, M. M. Fathy, *Flavour and Fragrance J.*, 9, 29 – 33 (1994).

Поступила 31.01.06

## STUDYING ESSENTIAL OIL OF *Dracocephalum moldavica* CULTIVATED IN THE STAVROPOL REGION

A. S. Nikitina<sup>1</sup>, O. I. Popova<sup>1</sup>, L. S. Ushakova<sup>1</sup>, V. G. Chumakova<sup>2</sup>, and L. I. Ivanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy, Pyatigorsk, Stavropol region, Russia;

<sup>2</sup> Stavropol Agricultural Research Institute, Mikhailovsk, Stavropol region, Russia

The composition and yield of essential oils obtained by steam distillation in Ginzberg's apparatus from air-dry materials collected in blooming phase from herbs (above-ground part) of *Dracocephalum moldavica* L. (DM), an aromatic-oil plant grown in Stavropol region, were studied. The yield of essential oil reached 0.10 – 0.43%. Chromatographic analysis of essential oil was performed on a Tsvet-500 gas chromatograph equipped with a flame ionization detection (FID) and a 3 mm (i.d.) × 240 cm glass column filled with 10% Reoplex 400 on Inerton Super, temperature programmed as follows: 80°C (5 min); heating at 3°C/min to 190°C; 190°C (10 min); FID temperature, 220°C. The essential oil derived from DM herbs was found to contain from 24 to 36 components. The major fraction in the oil was citral. Based on these chromatographic data, it was concluded that the main components (35%) of the DM essential oil are α-[alpha]-terpineol, linalool, limonene and acyclic monoterpenoids including geranyl acetate, nerol, geraniol, and linalyl acetate.