

УДК 668.528:582.949.2:543.51'54

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ И СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА AGASTACHE FOENICULUM В ПРОЦЕССЕ ВЕГЕТАЦИИ РАСТЕНИЙ И ПРИ ХРАНЕНИИ СЫРЬЯ

Л. Б. ДМИТРИЕВ, М. Г. МУМЛАДЗЕ, Н. А. КЛЮЕВ, Ш. К. КОБАХИДЗЕ,
И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Возрастающая потребность парфюмерно-косметической, медицинской, пищевой и других отраслей промышленности в эфирных маслах (ЭМ) обуславливает необходимость введения в культуру новых наиболее ценных и разнообразных эфирно-масличных растений, что требует всесторонних предварительных исследований состава их ЭМ, а также количественных и качественных изменений последних в процессе вегетации и под влиянием внешних факторов.

Почвенно-климатические условия Черноморского побережья Абхазии весьма благоприятны для возделывания многих ценных эфирно-масличных культур. На Сухумской опытной станции эфирно-масличных культур проводится систематическое изучение новых для данного района эфирноносителей [7]. К ним относится и многоколосник фенхельный.

В настоящей работе дана оценка изменений в масленакоплении, физико-химических показателей и состава ЭМ этого растения в различные периоды вегетации, а также в процессе хранения сырья до переработки. Изучаемая нами форма многоколосника фенхельного получена из Государственного Никитского ботанического сада.

Экспериментальная часть

Многоколосник фенхельный, или лофант анисовый (*Agastache foeniculum* Kuntze syn., *Lophanthus anisatus* Benth.), является многолетним травянистым растением из семейства Lamiaceae, родом из Южной Америки. В фазу цветения он достигает 100—180 см высоты. Все растение опушено короткими волосками. Цветки обоюполые, собраны в ложные мутовки, образующие верхушечные густые колосовидные соцветия длиной до 5—15 см, венчик сиренево-голубого цвета. Цветки опыляются насекомыми. Цветение начинается в середине июня и продолжается до конца сентября. Урожай зеленой массы составляет 15 т/га [1]. Растение размножается семенами. В надземных органах ЭМ содержится до 1% к сухой массе. Масло имеет тонкий анисовый запах. По литературным данным [6], ЭМ характеризуется следующими физико-химическими показателями: $d_{20}^{20} - 0,9430 - 0,9640$; $n_D^{20} - 1,5165$; $\alpha_D^{20} - 7^{\circ}10$; к.ч. — 2,8; э.ч. — 2,8; растворимость в 90% спирте 1:0,5; в состав масла входит до 80% метилхавикола

Семена высевали в парник, затем растения высаживали на Келасурском участке Варченского экспериментального хозяйства Абх. АССР, почва аллювиальная.

Исследовалось ЭМ растений 1-го года вегетации. Его выделяли перегонкой с паром в 12-литровых перегонных кубах периодического действия. Количество масла, уходящего с дистиллятом, учитывали путем экстракции всего дистиллята серным эфиром.

Полученное нами техническое ЭМ представляло собой бесцветную подвижную жидкость с приятным запахом и следующими физико-химическими показателями, определенными по общепринятой методике [2, 3]: $d_{20}^{20} - 0,9680 - 0,9810$; $n_D^{20} - 1,516 - 1,519$, $[\alpha_D] + 4 - +6^{\circ}$, к.ч. — 2; э.ч. — 5—18; растворимость в 90% этаноле 1:0,4. По данным элементного анализа, содержание Н составляет 8,2—8,5%, С — 74,7—79,3; О — 17,1—12,1%, что соответствует усредненным брутто-формулам $C_{10}H_{13}O_{1,1}$ или $C_{11}H_{14}O_{1,9}$.

Выход ЭМ, содержание в нем основных компонентов и его физико-химические характеристики определялись в течение всего вегетационного периода через каждые 15 дней. В этом случае масло извлекалось по методу Гинзберга [3] из средних проб, отобранных из всей надземной части растений, отдельно из листьев и соцветий.

Изменения в содержании и составе ЭМ в процессе хранения сырья до переработки устанавливали по следующей методике. Из свежесрезанной зелени отбирали средние пробы, часть материала перерабатывали в свежем виде, а часть оставляли для высушивания. Сушку проводили в естественных условиях на открытом воздухе, материал расстилали тонким слоем и периодически переворачивали. Физико-химические характеристики ЭМ определяли через каждые 4 дня в течение 15 суток.

Состав ЭМ определяли газо-хроматографическим методом на хроматографе «Хром-4» (ЧССР) с использованием стеклянной насадочной колонки длиной 1,5 м и диаметром 4 мм. НФ — 15% Carbowax-6000 на Хроматоне А с зернением 0,15—0,25 мм. Температура термостата 70—170°, скорость программирования 3° в 1 мин, температура испарителя 240°. Скорость газа-носителя (N₂) 30 мл/мин. Детектор пламенно-ионизационный. Количество компонентов смеси рассчитывали методом внутренней нормализации с учетом

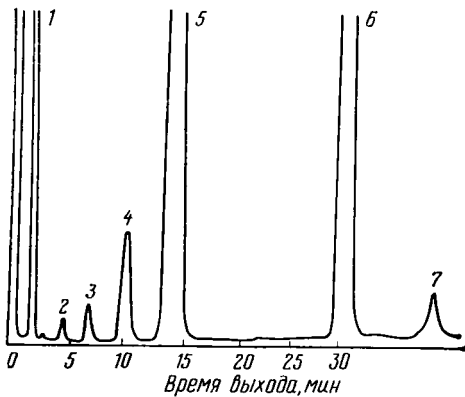


Рис. 1. Хроматограмма ЭМ многоколосника фенхельного.

1 — d-лимонен; 2 — этилгексанон; 3 — октен-1-ол-3; 4 — транс-кариофиллен; 5 — метилхавикол; 6 — метилевгенол; 7 — евгенол.

коэффициентов чувствительности, установленных по стандартным смесям лимонена, метилхавикола и метилэвгенола. Относительная погрешность определений (ϵ) не превышала 7,5 %.

Идентификация компонентов ЭМ осуществлялась хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе MAT-311A фирмы «Varian» в сочетании с хроматографом «Varian-3700». Условия съемки стандартные: ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА. Использовалась капиллярная колонка длиной 20 м с «Carbowax-6000» в качестве неподвижной фазы. Температура термостата 60—180° при скорости программирования 3° в 1 мин, испарителя — 220°. Скорость газа-носителя (He) 2 мл/мин. Детектирование осуществлялось по полному ионному току.

ИК-спектр снят на приборе UR-20 в хлороформе, УФ-спектр — на приборе EPS-3T фирмы «Hitachi» в изопропиловом спирте.

Определение состава эфирного масла

Групповую оценку состава ЭМ многоколосника фенхельного проводили на основании общих физико-химических характеристик. Усредненные брутто-формулы ЭМ, выведенные исходя из данных элементного анализа ($C_{11}H_{14}O_{1,9}$ и $C_{10}H_{13}O_{1,1}$), были близки брутто-формулам метилхавикола ($C_{10}H_{12}O$) и метилевгенола ($C_{11}H_{14}O_2$). Полученные результаты позволили предположить, что ЭМ состоит преимущественно из указанных компонентов с небольшой примесью производных терпеновых углеводородов. Поглощение в УФ-области — 227 нм ($I_{\text{ге}} 3,80$) и 279 нм ($I_{\text{ге}} 3,27$) — подтверждает наличие в смеси соединений с кратными связями и ароматическими системами, связанными с электронодонорными группами (CH_3O). Полосы поглощения в ИК-спектре 1650, 1525 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $C=C$ двойных связей, а 1600 и 1475 cm^{-1} — к колебаниям ароматического кольца.

Методом ГЖК (рис. 1) в составе ЭМ было обнаружено 6 основных компонентов. Идентификация соединений проводилась по разработанной ранее методике [5] путем сравнения масс-спектров, полученных нами и другими исследователями [8]. При этом прежде всего учитывали фиксируемую в масс-спектре молекулярную массу соединения и оценивали изотопное распределение для пиков M^+ , $(M+1)^+$ и $(M+2)^+$, где M — массовое число молекулярного иона. Это позволило предположить наиболее вероятные брутто-формулы анализируемых соединений. Более детальное отнесение было сделано при сравнении соотношений интенсивностей пиков ионов исследуемых соединений и брутто-аналогов с той же молекулярной формулой, указанных в каталогах. Преимущественно рассматривались наиболее интенсивные пики ионов в масс-спектре, а их число ограничивалось 3—5 пиками. В табл. 1 приведен пример определения структуры метилхавикола на основании сопоставления отношений интенсивностей пиков характерных осколочных ионов этого соединения с литературными данными. Таким образом было установлено, что в состав ЭМ многоколосника фенхельного входят в основном метилевгенол, метилхавикол, d-лимонен, транс-кариофиллен, этилгексанон и октен-1-ол-3 (табл. 3). Изучаемый нами вид многоколосника фенхельного *A. foeniculum* по составу ЭМ оказался близким *A. rugosa* [9, 10]. Более детальная информация о составе ЭМ многоколосника фенхельного с идентификацией соединений, содержание которых в масле было ниже 0,2 %, представлена в работе [4].

Изменение содержания и состава эфирного масла в растениях в период вегетации

Накопление ЭМ многоколосника фенхельного (табл. 3, рис. 2 и 3) зависит от фазы вегетации и погодных условий и колеблется от 0,5 до 1,7 % к абсолютно сухой массе. Наибольшее его количество накапливается в период полного цветения растений — I—II декады сентября.

Количество основных компонентов ЭМ

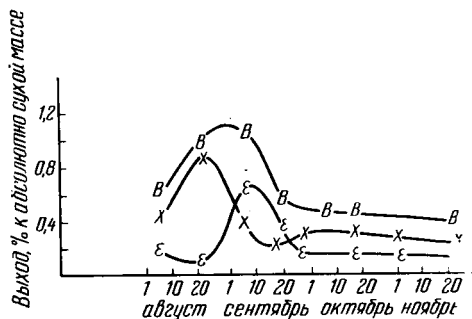


Рис. 2. Накопление ЭМ и содержание его основных компонентов в растениях в 1978 г.

B — общий выход ЭМ; x — метилхавикол; e — метилевгенол.

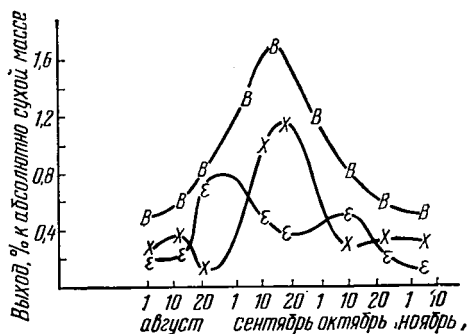


Рис. 3. Накопление ЭМ и содержание его основных компонентов в растениях в 1979 г.

Обозначения те же, что на рис. 2.

также существенно изменяется в течение вегетации (табл. 3). Особенно значительно меняется по фазам развития содержание метилхавикола и метилевгенола. В начальный период развития растений наиболее быстро накапливается метилевгенол (рис. 2 и 3), к началу цветения его содержание достигает первого максимума (0,7 % к абсолютно сухой массе), в период массового цветения оно снижается до 0,4 % и

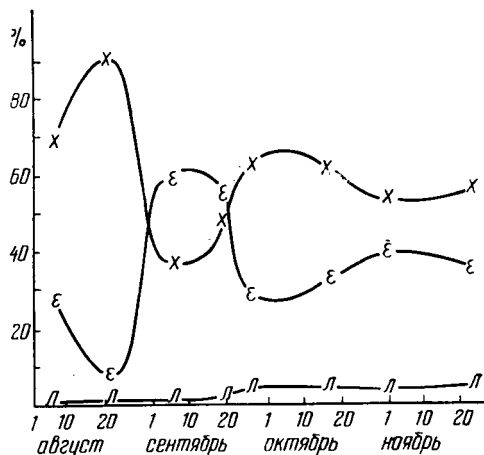


Рис. 4. Изменение состава ЭМ многоколосника фенхельного в период вегетации в 1978 г.

Л — d-лимонен. Остальные обозначения те же, что на рис. 2.

во время созревания семян достигает второго максимума (0,55 %). Характер изменения количества метилхавикола в растениях более постоянный, динамика накопле-

Таблица 1

Схема структурной идентификации метилхавикола (по данным масс-спектрометрии)

Соединение	Молекулярная масса					Аналитические характеристики (соотношение интенсивностей пиков ионов)				
	148	147	133	121	117	148	147	133	121	117
Данные каталога										
Метилаллилфенол	84	21	100	1,4	2,8	3,9	1	4,5	—	—
1-метокси-4(1-пропенил) бензол	100	46	34	16	20	2,2	1	0,7	0,3	0,5
1-Метокси-4(2-пропенил) бензол (метилхавикол)	100	48	29	34	43	2,1	1	0,6	0,7	0,9
Данные масс-спектра										
Метилхавикол	100	51	25	43	44	2,0	1	0,5	0,8	0,9

Таблица 2

Состав ЭМ многоколосника фенхельного

Порядковый номер соединения на хроматограмме	Соединение	Молекулярная масса	Время удерживания, мин	Содержание в зависимости от периода вегетации, %
1	d-Лимонен	136	1,6	0,6—7,9
2	Этилгексанон	99	3,9	0,1—1,0
3	Октен-1-ол-3	128	5,7	0,1—0,7
4	транс-Кариофилен	204	8,5	0,7—2,0
5	Метилхавикол	148	12,5	20,0—70,1
6	Метилевгенол	178	25,1	23,0—74,7

Динамика накопления и состава ЭМ многоколосника фенхельного в течение вегетации

Дата	Органы растения	Выход ЭМ, %	Содержание основных компонентов, %					
			метилевгенол	метил-хави-кол	d-лимонен	этилгексанонон	октен-1-ол-3	транс-карио-филлен
1978 г.								
30/V (парник)	Надземные	—	41,6	55,9	1,7	—	0,1	0,7
7/VIII	»	0,62	28,3	70,1	0,5	—	0,1	1,0
21/VIII	Листья	0,99	32,4	66,2	0,4	0,1	0,2	0,7
	Надземные		7,6	90,6	1,0	—	0,2	0,6
6/IX	Листья	1,06	9,3	88,9	0,9	—	0,3	0,6
	Соцветия		6,7	91,4	1,1	—	0,1	0,7
	Надземные		60,1	37,2	0,9	0,1	0,2	1,7
20/IX	Листья	0,56	68,1	29,1	0,9	0,2	0,2	1,3
	Соцветия		51,5	45,7	0,6	0,3	0,2	1,7
26/IX	Надземные	0,50	55,6	39,8	2,2	0,3	0,2	1,9
	Соцветия		61,6	33,3	2,51	0,3	0,2	2,1
17/X	Надземные	0,48	29,7	63,1	4,8	0,3	0,7	1,4
	»		32,9	61,5	3,9	0,4	0,3	1,0
1/IX	Листья	0,40	31,1	63,6	3,8	0,5	0,2	0,8
	Соцветия		34,5	59,6	4,2	0,3	0,3	1,2
23/XI	Надземные	0,39	40,1	53,7	4,4	0,5	0,2	1,1
	»		37,9	56,1	4,6	0,4	0,3	0,7
	Соцветия		41,4	52,8	3,9	0,6	0,2	1,2
	Надземные		35,2	57,4	5,4	0,6	0,3	1,1
1979 г.								
1/VIII	Надземные	0,50	40,0	48,4	—	—	—	2,0
	Листья		37,8	50,4	—	—	—	2,1
13/VIII	Надземные	0,60	37,5	60,4	0,6	0,1	0,4	1,0
20/VIII	»	0,85	82,0	15,5	0,6	2,0	0,3	1,1
	Листья		77,0	20,1	0,7	0,1	0,4	1,3
6/IX	Соцветия	1,30	80,0	18,6	0,3	—	0,1	1,0
	Надземные		46,7	50,1	1,2	0,1	0,4	1,0
	Листья		41,5	54,5	1,4	0,1	0,5	1,0
	Соцветия		49,1	48,2	1,0	0,1	0,2	1,0
11/IX	Надземные	1,65	28,6	66,0	3,8	0,1	0,4	1,1
15/IX	»	1,70	—	—	—	—	—	—
19/IX	»	1,67	22,6	69,0	6,2	0,2	0,5	1,5
30/IX	»	1,20	—	—	—	—	—	—
11/X	Листья	0,82	57,8	32,2	6,4	0,7	0,5	1,6
	Соцветия		60,7	30,0	6,3	0,2	0,6	1,5
23/X	Надземные	0,60	32,7	58,2	6,6	0,6	0,5	1,4
6/XI	»	0,47	24,5	65,2	7,4	0,8	0,5	1,6

ния этого компонента почти соответствует изменению содержания масла, максимум наблюдается в период наиболее массового цветения растений (1,25%). Количество d-лимонена и этилгексанонона (табл. 3) плавно возрастает в течение всей вегетации растений (соответственно от 0,5 до 7 и от 0,1 до 1% общего выхода масла), достигая максимума к фазе полного созревания семян. Содержание транс-кариофилена и октен-1-ол-3 несколько увеличивается в период полного цветения растений (соответственно от 0,7 до 1,4 и от 0,1 до 0,7%).

Такие изменения в содержании отдельных компонентов ЭМ в растениях определяют непостоянство состава последнего в

различные периоды вегетации и, следовательно, различия в его качестве в разные сроки уборки. Это подтверждается данными об изменении содержания в ЭМ трех основных компонентов: метилевгенола, метилхавикола и d-лимонена (рис. 4 и 5). Органолептическая оценка образцов ЭМ, в которых преобладали метилхавикол или метилевгенол, показала их значительное различие. Так, если первый образец имел приятный, но резкий запах, то последний отличался более тонким и нежным ароматом.

Выход и состав ЭМ зависят также от погодных условий. Так, в холодном и влажном, не типичном для Абхазии 1978 г.

Характеристики ЭМ многоколосника фенхельного в различные фазы вегетации

Вегетационный период	Выход ЭМ, %		d_{20}^{20}	n_D^{20}	К. ч.	Э. ч.	Содержание спиртов, %
	к сырой мас-се	к абсолютно сухой мас-се					
1978 г.							
Начало вегетации	0,1—0	0,46	0,9890	1,524	0,9	8,5	
Начало цветения	0,15—0,2	0,46—0,9	0,9840	1,520	0,7	10,5	6,3
Полное цветение	0,2—0,25	0,9—1,2	0,9810	1,520	1,03	10,7	
Фаза созревания семян	0,25—0,17	1,1—0,56	0,9680	1,518	0,8	13,0	8,0
Высыхание	0,17—0,14	0,5—0,3	0,9680	1,517		10,8	
1979 г.							
Начало вегетации	0,1—0,2	0,5	0,9900	1,525	1,05	9,7	4,6
Начало цветения	0,2—4	0,5—1,3	0,9841	1,521	1,47	10,6	5,5
Полное цветение	0,4—0,5	1,3—1,7	0,9811	1,520	1,3	12,0	8,1
Фаза созревания се- мян	0,5—0,4	1,5—1,2	0,9693	1,518	1,15	10,1	6,3
Высыхание	0,4—0,2	1,2—0,5	0,9680	1,517	0,94	6,7	6,0

выход ЭМ был низким (табл. 3), характер изменения его состава в общем мало отличался от состава ЭМ в типичном в климатическом отношении 1979 г., но максимумы накопления метилхавикола и метилевгенола оказались несколько сдвинуты по срокам (рис. 2 и 3).

Было прослежено изменение состава ЭМ в различных органах растений (табл. 3). Изменения количества отдельных компонентов в соцветиях и листьях примерно параллельны, отклонения находятся в пределах ошибки определения.

Общепринятые для эфирных масел физико-химические характеристики (табл. 4) мало меняются и не отражают качественных изменений в составе ЭМ, поэтому ими нельзя руководствоваться при определении сроков переработки сырья и оценке масла.

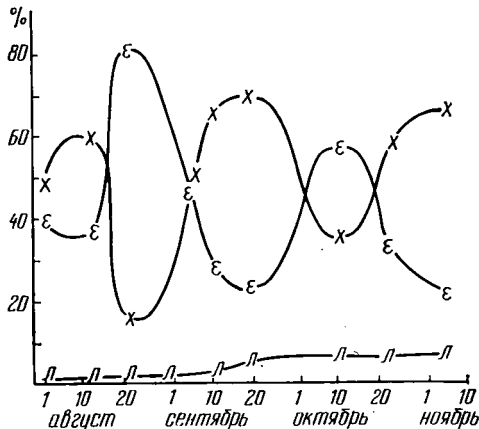


Рис. 5. Изменение состава ЭМ многоколосника фенхельного в период вегетации в 1979 г.

Обозначения те же, что на рис. 2 и 4.

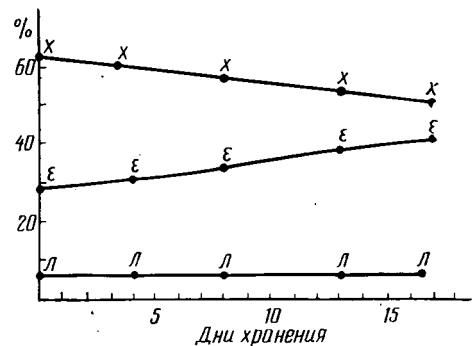


Рис. 6. Изменение состава ЭМ в процессе хранения сырья.

Обозначения те же, что на рис. 2 и 4.

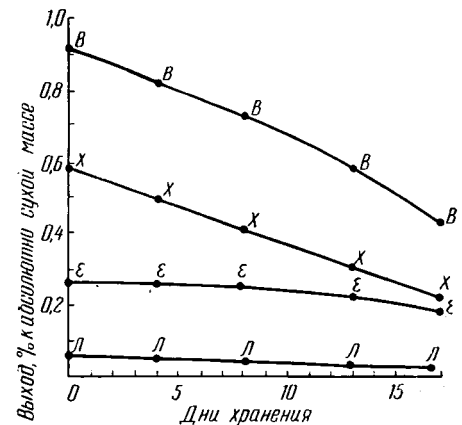


Рис. 7. Изменение общего выхода ЭМ и его основных компонентов в процессе хранения сырья.

Обозначения те же, что на рис. 2 и 4.

Изменение количества и состава ЭМ в период хранения сырья

Срок хранения, дни	Сухое вещество, %	Выход ЭМ, % к абсолютно сухой массе	Потери ЭМ, %	Состав ЭМ, %					
				d-лимонен	этилгексанон	октен-1-ол-3	транс-кариофиллен	метилхавикол	метилэвгенол
—	29,5	0,91	—	5,9	0,2	0,4	1,1	63,2	28,6
4	60,0	0,81	10,9	5,9	0,3	0,8	1,2	60,5	31,3
8	73,0	0,72	20,8	5,9	0,3	0,7	1,4	56,3	35,4
13	91,3	0,58	36,1	5,9	0,3	1,5	2,3	52,5	38,5
17	—	0,43	—	5,9	0,3	0,5	2,3	50,0	41,0

Влияние срока хранения сырья на выход и качество эфирного масла

При естественной сушке сырья перед переработкой количество ЭМ быстро снижается. Так, при хранении сырья в течение 15 дней потери ЭМ составляют почти 40 % (табл. 5).

В процессе хранения сырья изменяется и состав ЭМ. Количество метилхавикола постепенно уменьшается с 63 до 50 %, а метилэвгенола возрастает с 30 до 41 % (рис. 6). Содержание в сырье метилхавикола снижается несколько быстрее, чем остальных компонентов (рис. 7), в частности метилэвгенола, что и приводит к уменьшению концентрации первого и к увеличению содержания второго компонента в ЭМ.

Выводы

1. Разработаны условия ГЖХ анализа ЭМ многоколосника фенхельного. Методом

хромато-масс-спектрометрии идентифицированы следующие основные компоненты: d-лимонен, этилгексанон, октен-1-ол-3 транс-кариофиллен, метилхавикол и метилэвгенол.

2. В процессе вегетации растений изменяются общее содержание ЭМ и его состав. В максимальном количестве ЭМ накапливается в растениях в фазу полного цветения. Максимум метилэвгенола приходится на начальную стадию цветения, количество лимонена увеличивается к концу вегетации. Эти изменения сильно отражаются на качестве масла.

3. Различия в составе ЭМ, выделенного из листьев и соцветий, незначительные.

4. При хранении сырья количество ЭМ быстро снижается, причем с большей скоростью уменьшается содержание метилхавикола.

5. По общепринятым физико-химическим характеристикам ЭМ нельзя судить о его качестве. Объективно оценить качество масла можно только ГЖХ-методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аринштейн А. И., Радченко Н. М. Новые эфирномасличные растения, перспективные для введения в культуру в Крыму. — Растительные ресурсы, 1978, т. 14, вып. 1, с. 24. — 2. Горяев М. И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. — 3. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений. — М.—Л.: Гос. изд-во с.-х. лит-ры, 1952. — 4. Замуреев В. А., Ключев Н. А., Мумладзе М. Г., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Исследования состава эфирного масла лопанта анисового *Lophanthus anisatus* (*Agastache foeniculum*). — Изв. ТСХА, 1980, вып. 6, с. 164—166. — 5. Ключев Н. А., Дмитриев

Л. Б., Эсванджия Г. А., Грандберг И. И. Исследование строения и состава компонентов эфирного масла из *Heracleum calchareum*. Докл. ТСХА, 1977, вып. 233, с. 138. — 6. Рutowский Б. Н. Эфирные масла. М.—Л.: Сельхозгиз, 1931. — 7. Эсванджия Г. А., Мумладзе М. Г. Динамика накопления эфирного масла борщевика известнякового, шалфея гареджского, ночной фиалки в культуре. — Тр. Сух. оп. ст. ЭМК. Сухуми: Изд-во «Алашара», 1979, с. 85. — 8. Atlas of mass spectral data. Edit. Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W., N. Y., L., Sidney, Toronto, 1969. — 9. Moreno A. M., Mendora V. — *Parfumery Essent. Oil Record*. 1966, vol. 57 (9), p. 561—562. — 10. Fujita, Yasiji a. Fujita, Shinichi—*Nippon Kogaku Zasshi*, 1965, vol. 86 (6), p. 635—637.

Статья поступила 22 апреля 1981 г.

SUMMARY

The dynamics of accumulation of *Agastache foeniculum* essential oil and variations in the composition of its 6 main components: d-Limonene (0.4—7.4%), Ethylhexanone (0.1—0.8%), Octen-1-ol-3 (0.2—0.7%), trans-Cariofillen (0.1—0.8%), Methylchavicol (18.6—91—4%), Methylévegenol (7.6—82.0%), during the vegetative period and under storage of the raw material have been studied.