

УДК 668.52:581.135.5:582.998.2

ЭФИРНОЕ МАСЛО РЕЛИКТОВОГО ВИДА *BRACHANTHEMUM BARANOVII* (KRASCH. EX POLJAK.) KRASCH.

© М.А. Ханина,^а Е.А. Серых,^а А.И. Пяк,^б Л.М. Покровский,^в А.В. Ткачев^{в,г,*}

^а Сибирский государственный медицинский университет, Томск (Россия)

^б Томский государственный университет, Томск (Россия)

^в Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

^г Новосибирский государственный университет, кафедра органической химии
Ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия) e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

Авторы благодарят Конкурсный центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (грант "Изучение летучих терпеноидов полезных растений Сибири и Дальнего Востока") и Российский фонд фундаментальных исследований (грант Президента РФ для молодых докторов наук № 96-15-97017)

Исследована надземная часть реликтового растения *Brachanthemum baranovii*. Установлено наличие эфирного масла (0.64%) и кумаринов (1.30%). Химический состав эфирного масла изучен хромато-масс-спектрометрическим методом, идентифицировано 47 компонентов, основными компонентами эфирного масла являются 1,8-цинеол (24%), камфора (17%) и терпинеол-4 (14%). Микроскопический анализ всей надземной части растения позволил обнаружить три типа терпеноидсодержащих структур. Химический и микроскопический анализы подтверждают близкое генетическое родство *Artemisia L.* и *Brachanthemum DC.*

Род *Brachanthemum DC.* был установлен и описан Декандалем в 1937 г. Его ареал охватывает довольно обширную область Центральной Азии с пустынно-степными и пустынными условиями на каменистых и щебнистых местообитаниях. В настоящее время известно 9-12 близкородственных не резко отличающихся видов данного рода. Несмотря на достаточно широкое географическое распространение отдельных видов, специфической чертой всех видовых ареалов является их дизъюнктивный характер. Изолированные местонахождения разбросаны на большой территории, а общее число их невелико [1, 2]. Морфологически все виды рода *Brachanthemum* отчетливо отделяются от близких систематических таксонов. Это всегда низкие ксероморфные, сильноветвистые и извилистые кустарнички и полукустарнички, высотой в среднем 15–50 см. Тип описан с Алтая, хранится в Ленинграде (Le). Характер ареалов, особенности экологии и систематическая обособленность представителей данного рода позволяют утверждать, что весь комплекс видов представляет собой древнюю ветвь эволюции трибы *Anthemideae* семейства сложноцветных (*Asteraceae Dum.*). По мнению некоторых систематиков [1, 3], данный род является одним из гипотетических предков рода *Artemisia L.*

Род *Brachanthemum* в химическом плане практически не изучен. Имеются сведения по двум видам: *B. kirghisorum Krasch.* (обнаружены флавоноиды [4]) и *B. gobicum Krasch.* (обнаружены флавоноиды, эфирное масло, в составе которого 31–73% 1,8-цинеола, 2% α -гуйона, 2% β -гуйона, 18–50% камфоры, 4-6% терпинеола-4, 3–5% α -терпинилацетата [5]). *B. baranovii* – самый северный вид рода, ареал которого включает ряд изолированных участков в Центральном Алтае [6, 7]. Данный вид – кустарничек, высотой

* Автор, с которым следует вести переписку.

20–30 см, от основания ветвистый и более-менее паутинисто-пушистый. Растение имеет приятный специфический запах.

Материалы и методы

Материал для исследования – надземные части растения *Brachanthemum baranovii* – был собран в Республике Алтай, в окрестностях с. Иня Онгудайского района, на известковых обнажениях в фазу цветения в июле 1996 г. Гербарный образец хранится в Центральном сибирском ботаническом саду СО РАН - NSK. Эфирное масло, полученное методом гидродистилляции из воздушно-сухого сырья (0.64% в расчете на воздушно-сухое сырье) [8], представляет собой легкую, подвижную жидкость, зеленовато-желтого цвета с сильным ароматным запахом.

Эфирное масло исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971) в качестве детектора. Использовалась 30 метровая кварцевая колонка HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 μm . Процентный состав эфирных масел вычислялся по площадям пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонент эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley275 (275000 масс-спектров) и каталогов [9, 10].

При микроскопическом анализе вегетативных и генеративных органов растения установлено, что эфирное масло локализуется в эфирно-масличных железках, схизогенных вместилищах, сопровождающих проводящую систему осевых органов, а также в неспециализированных паренхимных клетках листьев, стеблей, листочков обертки, цветоложа и цветков. В секреторных образованиях, кроме эфирного масла, были обнаружены кумарины (до 1.3% от веса высушенной травы) [11, 12, 13].

Результаты и обсуждение

В эфирном масле обнаружено более 120 компонентов, большая часть из которых - 70 веществ, составляющих в сумме 89% – являются известными соединениями и легко идентифицируются (см. таблицу). Общий вид хроматограммы показан на рисунке 1. Наличие большого числа компонентов с близким значениями индексов удерживания и низким содержанием (0.2% и ниже) затрудняет идентификацию минорных компонентов. В исследованном образце эфирного масла есть группа компонентов (№28 в таблице), которые составляют 4.85% от суммы компонентов масла. Компоненты этой группы имеют очень близкие времена удерживания (в интервале 1167–1171). Детальный компьютерный анализ этой группы пиков позволяет определить два компонента – пинокарвон и борнеол – и оценить их содержание ($\approx 0.4\%$ и $\approx 1.5\%$ соответственно). Среди неидентифицированных компонентов можно выделить два, пики которых не перекрываются с другими компонентами и которые содержатся в наибольшем количестве (среди неидентифицированных). Масс-спектры этих компонентов показаны на рисунке 2.

В отношении родственных связей полыней в пределах трибы *Anthemideae* мнения исследователей расходятся [1, 14]. Ранее нами была выявлена таксономическая значимость анатомо-морфологических признаков терпеноид-содержащих структур для решения вопросов филогении [15]. При исследовании представителей трибы *Anthemideae* наиболее тесные родственные связи с родом *Artemisia* L. обнаружены у видов рода *Brachanthemum* DC., *Ajania* Poljak. и *Dendranthema* (DC) Des Moul. Полученные данные согласуются с результатами анатомо-морфологического анализа семян данных родов [16, 17, 18, 19]. Результаты анализа качественного состава эфирного масла и структуры терпеноидсодержащих образований в тканях растений рода *Brachanthemum* DC свидетельствуют о близком генетическом родстве с родами *Ajania* Poljak. (см. предыдущее сообщение [20]) и *Artemisia* L.

Содержание основных компонентов эфирного масла *Brachanthemum baranovii* (Krasch. ex Poljak.) Krasch.*

	%**	Название компонента			
			42.	0.12	Вербенилацетат
			43.	0.12	Борнилацетат
1.	0.03	Трициклен	44.	0.09	Куминовый спирт
2.	0.14	α -Туйен	45.	0.13	Тимол
3.	0.19	α -Пинен	46.	0.19	4-Терпенилацетат
4.	0.03	Дегидросабинен	47.	0.07	Карвакрол
5.	0.72	Камфен	48.	0.05	Аскаридол
6.	0.87	Сабинен	49.	0.27	<i>n</i> -Мента-1,4-диен-7-ол
7.	0.22	β -Пинен	50.	0.27	δ -Элемен
8.	0.04	1-Октен-3-ол	51.	1.14	α -Терпинилацетат
9.	0.52	2,3-Дегидро-1,8-цинеол	52.	0.10	Эвгенол
10.	0.08	3-Карен	53.	0.31	α -Копаен
11.	0.03	Изоамил-2-метилпропионат	54.	0.19	Метилэвгенол
12.	2.80	α -Терпинен	55.	0.21	4-(2,6,6-Триметилциклогекса-1,3-диенил)-бутан-2-он
13.	1.63	<i>n</i> -Цимол	56.	0.23	Кариофиллен
14.	0.21	β -Фелландрен	57.	0.07	Гумулен
15.	23.91	1,8-Цинеол	58.	0.10	γ -Муролен
16.	5.44	γ -Терпинен	59.	2.35	Гермакрен-Д
17.	0.40	<i>транс</i> -Сабинен-гидрат	60.	1.14	Бициклогермакрен
18.	1.32	Терпинолен	61.	0.09	α -Муролен
19.	0.49	<i>цис</i> -Сабинен-гидрат	62.	0.09	γ -Кадинен
20.	0.11	Изоамил-2-метилбутират	63.	0.31	δ -Кадинен
21.	0.27	Филифолон	64.	1.51	Спатчуленол
22.	0.13	<i>n</i> -Ментатриен	65.	0.35	Глобулол
23.	0.87	<i>цис</i> -Мент-2-ен-1-ол	66.	0.11	Виридфлорол
24.	0.20	Хризантенон	67.	0.16	<i>Вещество А****</i>
25.	0.06	α -Камфоленовый альдегид	68.	0.32	β -Эвдесмол
26.	0.67	<i>транс</i> -Мент-2-ен-1-ол	69.	0.37	α -Кадинол
27.	17.25	Камфора	70.	0.19	<i>Вещество Б****</i>
28.	4.85	6 Компонентов***			
29.	13.59	Терпинеол-4			
30.	0.20	<i>транс-n</i> -Мента-1(7),8(9)-диен-2-ол			
31.	2.59	α -Терпинеол	*		компоненты приведены в порядке увеличения времени удерживания;
32.	0.16	<i>n</i> -Мент-1,5-диен-7-ол	**		содержание компонентов дано в процентах от цельного эфирного масла;
33.	0.32	<i>цис</i> -Пиперитол	***		плохо разрешенная группа компонентов с индексами удерживания 1167-1171, среди которых обнаруживаются пинокарвон ($\approx 0.4\%$) и борнеол ($\approx 1.5\%$);
34.	0.17	Миртенол	****		масс-спектр показан на рисунке 2.
35.	0.40	<i>транс</i> -Пиперитол			
36.	1.02	<i>транс</i> -3(10)-Карен-2-ол			
37.	0.20	<i>транс</i> -Карвеол			
38.	0.23	<i>цис-n</i> -Мента-1(7),8(9)-диен-2-ол			
39.	0.25	<i>цис</i> -Карвеол			
40.	0.19	Куминовый альдегид			
41.	6 0.06	Карвон			

Следует отметить, что основные компоненты исследованного образца эфирного масла *Brachanthemum baranovii* (Krasch. et Poljak.) Krasch (1,8-цинеол – 24%, камфора – 17%, терпинеол-4 – 14%, α -терпинилацетат – 1%) те же, что в масле *Brachanthemum gobicum* Krasch [5]. Все эти компоненты по отдельности, а также именно в таком сочетании характерны для эфирных масел различных представителей рода *Artemisia* L.

Таким образом, состав эфирного масла и структура секреторных терпеноидсодержащих образований свидетельствуют о близком генетическом родстве родов *Brachanthemum* DC., *Ajanía* Poljak. и обширного рода *Artemisia* L.

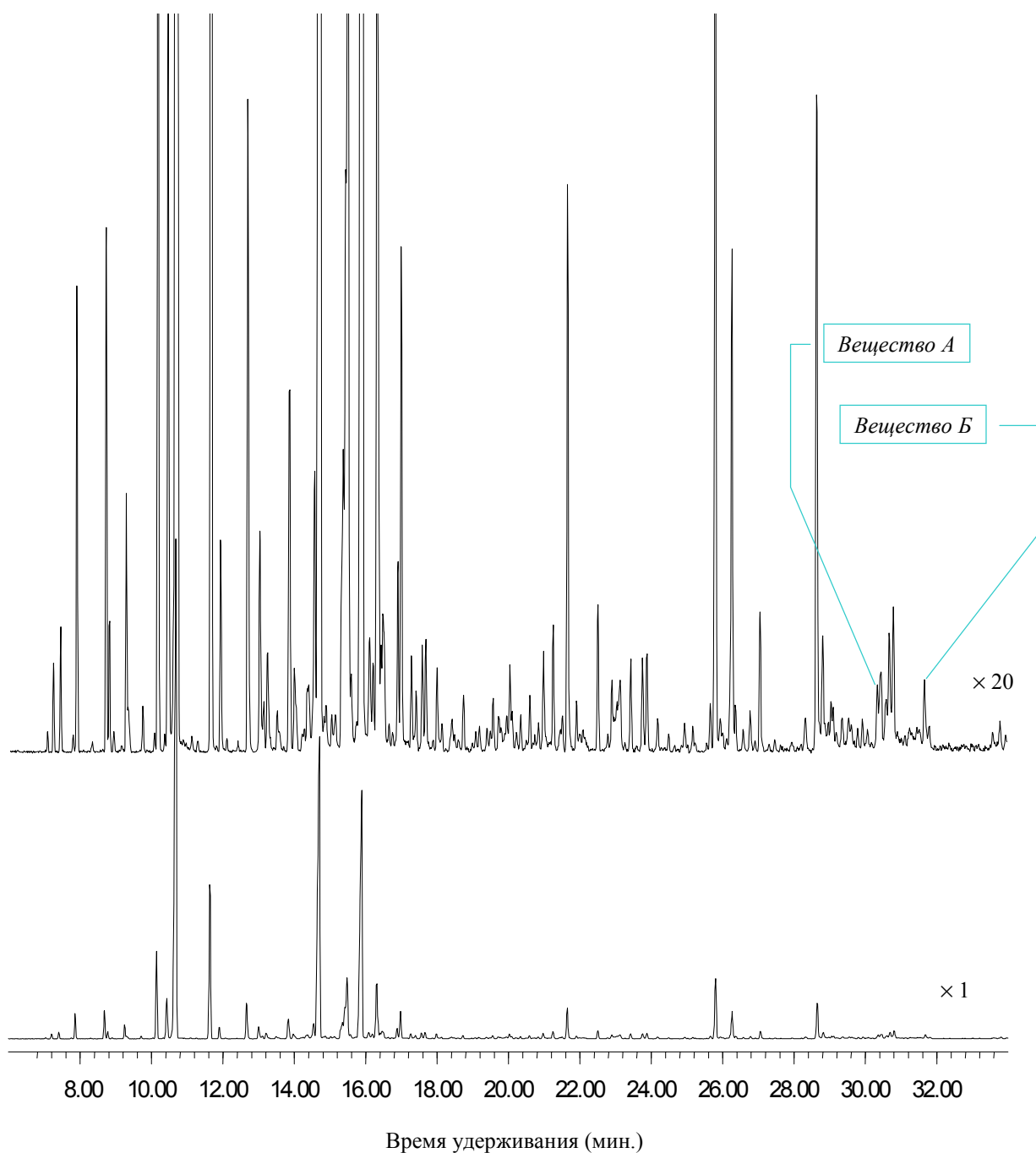


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла *Brachanthemum baranovii* (Krasch. et Poljak.) Krasch.

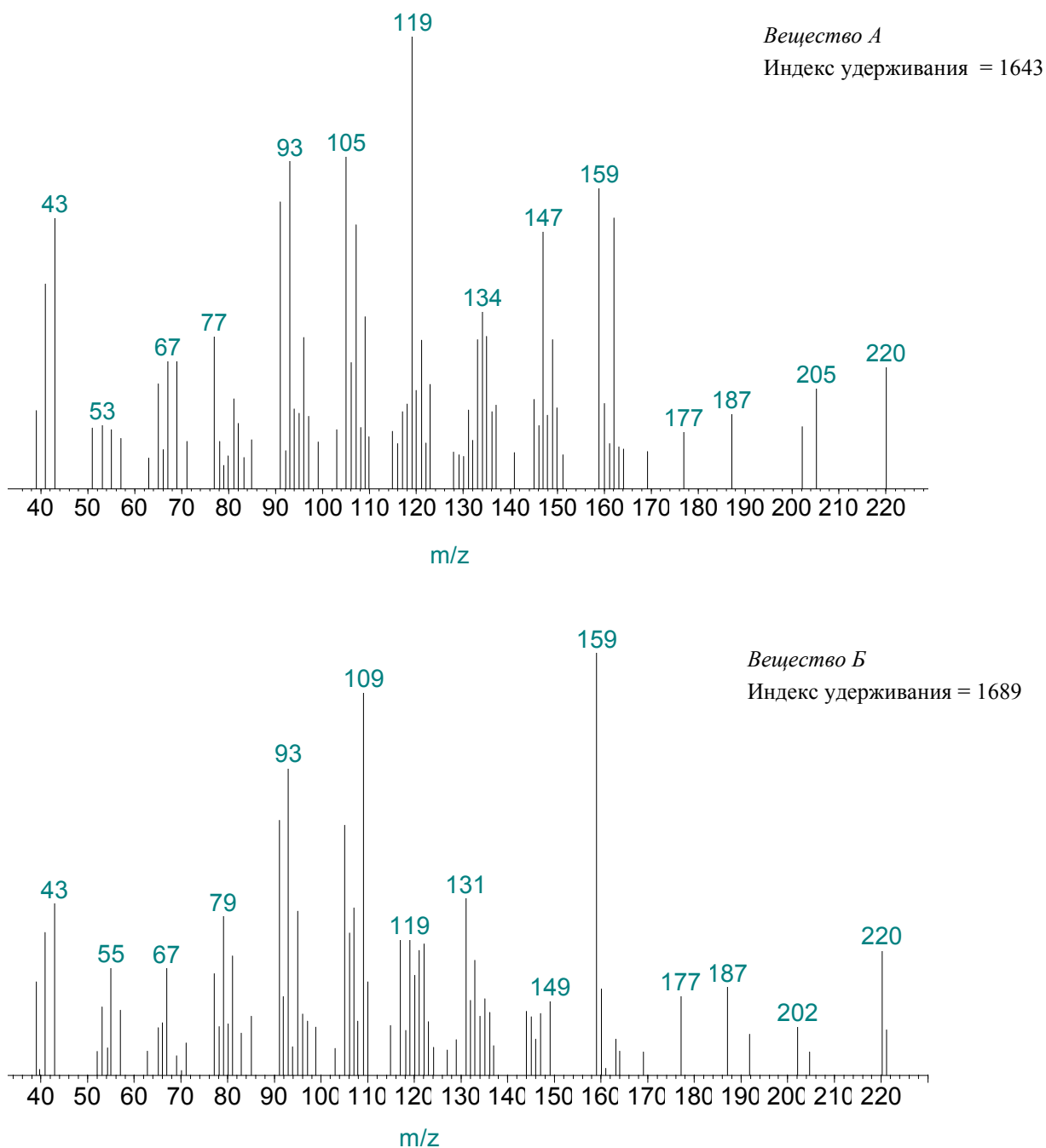


Рис. 2. Масс-спектры неидентифицированных компонентов эфирного масла *Brachanthemum baranovii* (Krasch. et Poljak.) Krasch. (см. текст выше)

Литература

1. Крашенинников И.М. // Ботанические материалы Гербария Ботанического института АН СССР. М.–Л., 1949. Т. XI. С. 181–200.
2. Цвелев Н.Н. // Флора СССР. М.–Л., 1961. Т. XXVI. С. 390–397.

3. Коробков А.А. Полыни Северо-Востока СССР. Л., 1981. 120 с.
4. Захаров А.М., Боряев К.И. // Растительные ресурсы. 1966. №2 (1). С. 14–27.
5. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л., 1985. 235 с.
6. Пяк А.И. // Проблемы изучения растительного покрова Сибири. Томск, 1995. С. 56–57.
7. Пяк А.И. // Тезисы докладов конференции “Состояние и перспективы развития гербариев Сибири”. Томск, 1997. С. 104–106.
8. Государственная Фармакопея XI издания. М., 1987. Т. 1.
9. McLafferty F.W.; Stauffer D.B. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley-Interscience, 1989. Vol. 1–7.
10. Eight Peak Index of Mass Spectra; Royal Society of Chemistry: University of Notinham, England, Third Edition, 1983. Vol. 1–2.
11. Денисова Г.А. Терпеноидсодержащие структуры растений. Л., 1989. 140 с.
12. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. Новосибирск, 1990. 332 с.
13. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины. Л., 1967. 248
14. Крашенинников И.М. // Материалы по истории флоры и растительности СССР. М.–Л., 1958. Вып. 3. С. 62–12.
15. Ханина М.А., Серых Е.А., Амельченко В.П. // Труды международной конференции по анатомии и морфологии растений (2-6 июня 1997 г.). С.-Пб., 1997. С. 138–139.
16. Ханджян Н.С. Труды международной конференции по анатомии и морфологии растений (2-6 июня 1997 г.). С.-Пб., 1997. С. 137–138.
17. Савченко М.И. // Ботанические материалы Гербария Ботанического Института АН СССР. М.–Л., 1949. Т. XI. С. 201–207.
18. Меликян А.П., Муродян Л.Г. // Ботанический журнал. 1975. №60 (8). С. 1123–1133.
19. Меликян А.П. // Материалы IX московского совещания по филогении растений. М., 1996. С. 86–88.
20. Ханина М.А., Серых Е.А., Атажанова Г.А., Адекенов С.М., Покровский Л.М., Ткачев А.В. // Химия растительного сырья. 1999. №3. С. 49–56.

Поступило в редакцию 25 августа 1999 г.