

УДК 665.53

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОДИСТИЛЛЯЦИЕЙ, И ЭФИРНОМАСЛИЧНОЙ ФРАКЦИИ CO<sub>2</sub>-ЭКСТРАКТА *ARTEMISIA SIEVERSIANA* WILLD. И *ARTEMISIA ANNUA* L.

© Т.Э. Рандалова<sup>1\*</sup>, Г.Л. Рыжова<sup>2</sup>, К.А. Дычко<sup>2</sup>, В.В. Хасанов<sup>2</sup>, С.В. Жигжитжапова<sup>1,3</sup>,  
Л.Д. Раднаева<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ,  
670000 (Россия), e-mail: stuyana85@mail.ru

<sup>2</sup>Томский государственный университет, пр. Ленина 36, Томск, 634050,  
(Россия)

<sup>3</sup>Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,  
ул. Сахьяновой, 8, Улан-Удэ, 670047 (Россия)

В работе рассмотрен состав эфирных масел, полученных гидроdistилляцией и CO<sub>2</sub>-экстракцией из двух видов полыней: *Artemisia annua* L. и *Artemisia sieversiana* Willd. Компонентный состав эфирных масел полыней изучен с помощью хромато-масс-спектрометрии. Состав эфирных масел растений, выделенных разными способами, существенно отличается, при этом более разнообразен состав биологически активных веществ в CO<sub>2</sub>-экстракте.

*Ключевые слова:* гидроdistилляция, CO<sub>2</sub>-экстракция, *Artemisia annua* L., *Artemisia sieversiana* Willd., эфирное масло.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-03-90705-моб\_ст.*

### Введение

Состав эфирных масел, получаемых углекислотной экстракцией, отличается от эфирных масел, полученных классическим способом перегонки с водяным паром. Маленький размер молекулы CO<sub>2</sub> позволяет вести процесс на клеточном и молекулярном уровне, извлекая БАВ в том составе и соотношении, в котором природа заложила их в растительном сырье.

*Рандалова Туяна Эрдэмовна* – кандидат фармацевтических наук, тел./факс: (3012) 43-42-59, e-mail: stuyana85@mail.ru

*Рыжова Галина Лазаревна* – доктор химических наук, профессор, тел./факс: (3822) 42-07-85, e-mail: dk@xf.tsu.ru

*Дычко Константин Александрович* – заведующий лабораторией, кандидат химических наук, доцент, тел./факс: (3822) 42-07-85, e-mail: dk@xf.tsu.ru

*Хасанов Виктор Васильевич* – кандидат химических наук, доцент, тел./факс: (3822) 42-07-85, e-mail: hasanov@xf.tsu.ru

*Жигжитжапова Светлана Васильевна* – кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник, тел./факс: (3012) 43-42-59, e-mail: zhig2@yandex.ru

*Раднаева Лариса Доржиевна* – заведующая лабораторией, доктор химических наук, профессор, тел./факс: (3012) 43-42-59, e-mail: zhig2@yandex.ru

Конечным продуктом данного способа является сверхконцентрированная субстанция, включающая водную, эфирномасличную (ЭМФ) и жирную фракцию растительного сырья. Многие авторы описывают в своих работах преимущества CO<sub>2</sub>-экстракции, особенно сверхкритической, для выделения эфирных масел по сравнению с пародистилляцией [1–5].

Данная работа посвящена анализу различий в составе эфирного масла *Artemisia sieversiana* Willd. (полынь Сиверса), *Artemisia annua* L. (полынь однолетняя), полученного перегонкой с водяным паром, и эфирномасличной фракции CO<sub>2</sub>-экстракта вышеуказанных растений.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

**Экспериментальная часть**

Объекты исследования были получены из полыни однолетней и полыни Сиверса, собранных в Иволгинском районе Республики Бурятия, в фазу цветения, в августе 2010 г. Эфирное масло было выделено гидродистилляцией из воздушно-сухой массы и докритической CO<sub>2</sub>-экстракцией. CO<sub>2</sub>-экстракцию проводили при следующих условиях: время экстракции 24 ч, скорость потока 30 л/ч, температура 20–22 °С, давление 6,0–6,2 МПа.

Качественный и количественный состав эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HP 6890 с квадрупольным масс-анализатором MSD 5973N так, как описано в [6]. Данные по компонентному составу приведены в таблице.

Компонентный состав эфирных масел *Artemisia sieversiana* Willd. и *Artemisia annua* L., полученных CO<sub>2</sub>-экстракцией и гидродистилляцией.

№ п/п	Соединения	Содержание основных компонентов в процентах от цельного масла			
		Полынь Сиверса (гидродистилляция)	Полынь однолетняя (гидродистилляция)	Полынь Сиверса (CO <sub>2</sub> -экстракция)	Полынь однолетняя (CO <sub>2</sub> -экстракция)
1	2	3	4	5	6
<i>Монотерпеноиды</i>					
1	Трициклен	–	–	0,12	0,48
2	α-пинен	0,10	0,14	1,09	3,97
3	Камфен	–	–	1,84	6,95
4	β-пинен	–	0,10	0,35	1,28
5	3-карен	–	–	–	5,79
6	Сабинен	–	0,21	–	–
7	Лимонен	–	–	0,76	2,22
8	β-фелландрен	–	–	0,61	2,02
9	1,8-цинеол	1,42	0,33	0,55	0,46
10	Артемизиа кетон	–	18,18	0,28	4,86
11	Артемизиа спирт	–	2,08	–	–
12	Лавандулол	–	0,28	–	–
13	β-мирцен	0,18	0,11	–	–
14	Линалоол	0,45	0,10	0,13	–
15	Геранилизобутират	–	–	0,36	–
16	Борнеол	0,62	–	0,33	0,59
17	α-терпинеол	0,80	0,10	0,19	–
18	Борнилацетат	–	–	0,82	2,44
19	Терпинеол-4	0,63	0,24	–	–
<i>Сесквитерпеноиды</i>					
20	α-копаен	0,14	1,00	–	–
21	β-копаен	–	0,10	–	–
22	Кариофиллен	0,30	5,77	0,24	1,28
23	Окись кариофиллена	–	4,24	0,11	0,74
24	Гумулен	0,10	0,43	–	–
25	β-фарнезен	1,03	2,02	0,14	–
26	α-фарнезен	0,75	–	–	–
27	Гермакрен D	4,64	8,10	0,83	0,74
28	Гермакрен A	–	0,90	–	–
29	Бициклогермакрен	0,42	0,86	–	–
30	Селина-4,11-диен	1,44	–	–	–
31	β-селинен	–	21,89	1,08	10,50
32	σ-кадинен	–	–	–	–
33	σ-аморфен	0,26	0,31	–	–
34	Аморф-4-ен-7-ол	–	0,88	–	–
35	Спатчуленол	–	0,36	0,26	–
36	σ-кадинол	–	–	–	0,51
37	Аристолан	–	–	0,31	–
38	Хамазулен	34,42	–	–	–
39	α-бисаболол	1,99	–	0,35	–
40	Оксид аромадендрена	0,18	–	–	–

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6
<i>Эфиры кислот</i>					
41	4,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол изовалерат	0,50	–	–	–
42	Нерил-2-метилбутаноат	4,26	–	0,60	–
43	Нерил-3-метилбутаноат	1,96	–	0,51	–
<i>Длинноцепочечные углеводороды</i>					
44	<i>n</i> -гексадекан	–	0,28	–	–
45	Эйкозан	–	–	0,29	–
46	Генейкозан	0,90	–	4,61	–
47	Трикозан	–	–	3,76	0,36
48	Трикозен-1	–	–	2,36	6,73
49	<i>n</i> -пентакозан	–	–	5,75	1,84
50	<i>n</i> -гептакозан	–	–	6,71	0,96
51	<i>n</i> -нонакозан	–	–	12,04	–
<i>Циклические углеводороды</i>					
52	Пентацикло-[7.5.0.0(2,8).0(5,14)0.(7,11)] тетрадекан	–	–	–	1,98
<i>Ароматические углеводороды</i>					
53	(+),(E)-нуциферол	–	–	0,67	–
54	1,8-диметилфенантрен	–	–	–	12,95
55	Флюорен	–	–	–	12,06
<i>Ациклические дитерпеноиды</i>					
56	Фитол	–	0,62	1,28	–
57	Метил-3,5-бис(этиламино)бензоат	–	–	–	2,16

### Обсуждение результатов

Ряд соединений присутствует как в эфирном масле, так и в CO<sub>2</sub>-экстракте полыни однолетней и полыни Сиверса: α-пинен, 1,8-цинеол, кариофиллен, гермакрен D. При этом в эфирных маслах, выделенных гидродистилляцией, содержатся в основном монотерпеноиды и сесквитерпеноиды, а в CO<sub>2</sub>-экстракте кроме этих классов соединений содержится большое число длинноцепочечных углеводородов. В полыни Сиверса константными компонентами (компоненты, которые содержатся и в эфирном масле, и в CO<sub>2</sub>-экстракте) являются четыре вышперечисленных соединения, а также линалоол, α-терпинеол, β-фарнезен, α-бисаболол, нерил-2-метилбутаноат, нерил-3-метилбутаноат, генейкозан. Хамазулен, обладающий высокой противовоспалительной активностью, в CO<sub>2</sub>-экстракте не обнаружен. Некоторые компоненты были идентифицированы только в CO<sub>2</sub>-экстракте, например фитол и (+), (E)-нуциферол.

К константным компонентам полыни однолетней относятся β-пинен, артемизинин кетон, окись кариофиллена, β-селинен. Борнеол, борнилацетат, σ-кадинол, длинноцепочечные и циклические углеводороды, 1,8-диметилфенантрен, флюорен были обнаружены только в CO<sub>2</sub>-экстракте *Artemisia annua* L.

Кроме того, в полыни однолетней в CO<sub>2</sub>-экстракте методом ВЭЖХ-МС (способ ионизации – электроспрей) было обнаружено 0,054% артемизинина в пересчете на а.с.с. В эфирном масле полыни Сиверса, полученном гидродистилляцией, был обнаружен хамазулен. Предшественниками хамазулена в *A. sieversiana* являются абсинтин, 11-эпиабсинтин, 10',11'-диэпиабсинтин, 11,10',11'-триэпиабсинтин, анабсин, анабсинтин, артабсин, артисиеверсин, сиверсин. Артабсин уже при температуре 50–60 °С превращается в хамазулен. Димерные гваянолиды, найденные в полыни Сиверса, преобразуются в азулены в более жестких условиях и в щелочной среде [7]. Варьируя условия гидродистилляции, можно увеличить выход хамазулена в эфирном масле полыни Сиверса.

### Выводы

1. Способ экстракции определяет компонентный состав эфирных масел и, следовательно, различную биологическую ценность полученных экстрактов. Более разнообразен состав биологически активных веществ в CO<sub>2</sub>-экстракте.

2. Варьируя различные условия того или иного способа экстракции, можно путем трансформации предшественников получить более ценные биологически активные соединения, такие как хамазулен, при гидродистилляции полыни Сиверса.

### Список литературы

1. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Сизова Н.В., Петренко Т.В. Сравнительный анализ состава пихтового масла, полученного водно-паровой дистилляцией, и эфирномасличной фракции CO<sub>2</sub>-экстракта лапки пихты сибирской // *Химия растительного сырья*. 2003. №1. С. 79–85.
2. Moyler D.A., King M.B., Bott T.R. Extraction of flavours and fragrances with compressed CO<sub>2</sub> // *Extraction of Natural Products Using Near Critical Solvents*. Glasgow, UK, 1993. Pp. 140–183.
3. Reverchon E., De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 38, N2. Pp. 146–166.
4. Bocevska M., Sovov'a H. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from yarrow // *Journal of Supercritical Fluids*. 2007. Vol. 40. Pp. 360–367.
5. Araus K., Uquiche E., M. del Valle J. Matrix effects in supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils from plant material // *Journal of Food Engineering*. 2009. Vol. 92. Pp. 438–447
6. Ткачев А.В., Королюк Е.А., Юсубов М.С., Гурьев А.М. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья // *Химия растительного сырья*. 2001. №1. С. 19–30.
7. Коновалов Д.А. Природные азулены // *Растительные ресурсы*. 1995. Т. 31, вып. 1. С. 101–119.

Поступило в редакцию 24 июня 2011 г.

После переработки 25 октября 2013 г.

Randalova T.E.<sup>1\*</sup>, Ryzhova G.L.<sup>2</sup>, Dychko K.A.<sup>2</sup>, Khasanov V.V.<sup>2</sup>, Zhigzhitzhapova S.V.<sup>1,3</sup>, Radnaeva L.D.<sup>1,3</sup> COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ESSENTIAL OILS OBTAINED HYDRODISTILLATION AND ESSENTIAL OIL FRACTION OF THE CO<sub>2</sub> EXTRACT *ARTEMISIA SIEVERSIANA* WILLD. AND *ARTEMISIA ANUA* L.

<sup>1</sup>Buryat State University, Smolin Str. 24a, Ulan-Ude, 670000 (Russia), e-mail: soktoevate@gmail.com

<sup>2</sup>Tomsk State University, Lenina Ave., 36, Tomsk, 634050 (Russia)

<sup>3</sup>Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of RAS, Sakh'yanovoy Str., 8, Ulan-Ude, 670047 (Russia)

The paper considers the composition of essential oils hydrodistillation and CO<sub>2</sub> extraction from *Artemisia annua* L. and *Artemisia sieversiana* Willd. Component composition of essential oil of *Artemisia* studied using gas chromatography-mass spectrometry. Composition of the essential oils of these types of *Artemisia* significantly different and more rich in biologically active substances obtained by CO<sub>2</sub> extraction.

**Keywords:** hydro distillation, CO<sub>2</sub> extraction, *Artemisia annua* L., *Artemisia sieversiana* Willd., essential oil.

### References

1. Sidel'nikov V.N., Patrushev Iu.V., Sizova N.V., Petrenko T.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 1, pp. 79–85. (in Russ.).
2. Moyler D.A., King M.B., Bott T.R. *Extraction of Natural Products Using Near Critical Solvents*. Glasgow, UK, 1993, pp. 140–183.
3. Reverchon E., De Marco I. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, vol. 38, no. 2, pp. 146–166.
4. Bocevska M., Sovov'a H. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, vol. 40, pp. 360–367.
5. Araus K., Uquiche E., M. del Valle J. *Journal of Food Engineering*, 2009, vol. 92, pp. 438–447
6. Tkachev A.V., Koroliuk E.A., Iusubov M.S., Gur'ev A.M. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2001, no. 1, pp. 19–30. (in Russ.).
7. Konovalov D.A. *Rastitel'nye resursy*, 1995, vol. 31, no. 1, pp. 101–119. (in Russ.).

Received June 24, 2011

Revised October 25, 2013

\* Corresponding author.