

УДК 582.929.4:547.913 (477.75)

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА И ИЗМЕНЧИВОСТЬ ЕГО КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА В ТЕЧЕНИЕ СУТОК У *HYSSOPUS OFFICINALIS* В УСЛОВИЯХ ПРЕДГОРНОГО КРЫМА

Шибко А. Н., Аксенов Ю. В.

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр НААНУ, Ялта

В статье рассматривается вопрос изменчивости массовой доли эфирного масла и его компонентного состава в течение суток у *Hyssopus officinalis*. Выявлено влияние температуры на накопление эфирного масла ($r=-0,90254$) и относительной влажности воздуха ($r=0,39617$) в течение суток. Установлено, что компонентный состав эфирного масла изменяется незначительно.

Ключевые слова: *Hyssopus officinalis*, массовая доля эфирного масла, компонентный состав эфирного масла, гидротермические факторы.

ВВЕДЕНИЕ

Иссоп лекарственный (*Hyssopus officinalis* L.) – полукустарничек семейства яснотковые (Lamiaceae) культивируют как лекарственное, эфиромасличное и декоративное растение.

Целебные свойства иссопа весьма широко используются в народной медицине и официальной медицине некоторых стран Европы, но основная сфера применения иссопа – это получение эфирного масла [5]. Впервые масло *H. officinalis* было получено в 1574 году в Берлине, и с тех пор дистилляция иссопового масла распространилась во многих странах Европы [3]. Согласно литературным данным время сбора цветочного сырья имеет довольно большое значение, так как эфирные масла подвержены значительным изменениям под воздействием суточных и сезонных колебаний [4, 6, 7, 11, 16, 17]. В качестве основных причин варьирования скорости биосинтеза эфирных масел в течение суток ряд авторов указывают изменение активности опыления насекомыми, температуры и влажности, освещения, испарения, общих метеорологических данных за день, онтогенеза самой фазы цветения, а также общего физиологического состояния растений [8, 9, 12–15].

В сравнении с большим количеством работ по определению массовой доли и компонентному составу эфирных масел различных видов *Hyssopus*, исследований по изменчивости массовой доли эфирного масла в течение суток в доступной нам литературе не встретилось.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в течение трех лет (2007–2009 гг.) на производственной базе ООО Фитосовхоза «Радуга» (с. Лекарственное)

Симферопольского района АР Крым, а так же на базе лаборатории новых ароматических и лекарственных культур НБС – ННЦ.

Материалом для изучения послужили три формы, выделенные из семенного потомства иссопа лекарственного сортообразца № 81488 и размноженные вегетативно. Массовую долю эфирного масла определяли методом гидродистилляции по А. С. Гинзбергу [1] на аппаратах Клевенджера из надземной массы сырья в фазе массового цветения. Компонентный состав эфирного масла исследовали на хроматографе Agilent Technology 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973N. Компоненты эфирных масел идентифицировали по результатам сравнения полученных в процессе хроматографирования масс-спектров химических веществ, входящих в исследуемые смеси, с данными библиотеки масс-спектров NIST02 (более 174000 веществ) [10]. Данные подвергались статистической обработке с вычислением среднего арифметического значения, стандартного отклонения и коэффициента вариации при уровне достоверной вероятности $p > 0,95$ [2].

Цель исследований – изучить изменчивость массовой доли эфирного масла в течение суток и попытаться установить зависимость от температуры и относительной влажности воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, массовая доля эфирного масла в течение суток варьирует в пределах от 0,13 до 0,39% на сырую массу или от 0,325 до 1,12% в пересчете на абсолютно сухое вещество (табл. 1). Самый интенсивный биосинтез эфирного масла отмечен у растений с белыми цветками (*H. officinalis* f. *albus* Alefeld), который в фазе массового цветения колеблется в пределах от 0,14 до 0,39% на сырую массу сырья или от 0,35 до 1,12% на абс. сухое вещество в течение суток. Самый низкий уровень биосинтеза на протяжении суток отмечен у особей с розовыми цветками (*H. officinalis* f. *ruber* Alefeld), который колеблется от 0,325 до 0,800% на абс. сухое вещество. Особи с синими цветками (*H. officinalis* f. *cyaneus* Alefeld) по массовой доле эфирного масла в течение суток занимали промежуточное положение между белоцветковыми и розовоцветковыми формами. Отличительной особенностью растений с синими является то, что у них биосинтез эфирного масла в течение суток варьирует в узком интервале от 0,540 до 0,825% на абс. сухое вещество (табл. 1).

Для особей с белыми и розовыми цветками нами установлена следующая закономерность: максимальный выход эфирного масла наблюдался в утренние часы до 1,12% на абсолютно сухое вещество, минимальный выход наблюдался в 12 часов дня (до 0,325% на абсолютно сухое вещество), а затем с 18 часов наблюдалось увеличение выхода эфирного масла. Однако, следует заметить, что эта закономерность проявляется и у растений с синими цветками, но выражена очень слабо так как суточные колебания незначительны.

Нами была предпринята попытка увязать изменение массовой доли эфирного масла в течение суток с температурой и относительной влажностью воздуха. Исследования проводились на растениях с белыми цветками. Установлена

Таблица 1

Динамика накопления эфирного масла у различных форм иссопа лекарственного в течение суток

Показатель	Часы наблюдений											
	5.00	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Температура воздуха, °С	24,2	25,0	27,3	28,7	29,5	30,1	29,6	28,9	28,7	28,7	28,6	28,4
Относительная влажность воздуха, %	51	56	49	42	43	42	42	43	49	51	54	56
Массовая доля эфирного масла: абсолютно сухое вещество / сырая масса, %	Белоцветковая форма											
	1,12	0,96	0,86	0,75	0,65	0,35	0,38	0,39	0,43	0,48	0,51	0,57
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,39	0,38	0,36	0,32	0,22	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18
	Синецветковая форма											
	0,83	0,82	0,75	0,75	0,75	0,68	0,69	0,70	0,68	0,65	0,66	0,66
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,32	0,32	0,30	0,29	0,28	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27
	Розовоцветковая форма											
	0,80	0,75	0,63	0,55	0,42	0,33	0,33	0,35	0,38	0,38	0,38	0,38
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,32	0,30	0,25	0,22	0,17	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14

корреляционная связь между массовой долей эфирного масла и температурой воздуха. Коэффициент парной корреляционной связи оказался отрицательным и довольно высоким ($r=-0,90254$). Показано, что с увеличением температуры массовая доля эфирного масла падает. При установлении связи между массовой долей эфирного масла и относительной влажностью воздуха наблюдалась слабая положительная связь ($r=0,39617$). Более наглядно это показано на графике (рис. 1). Эту зависимость мы решили рассчитать с помощью уравнения линейной регрессии, которое выглядит следующим образом:

$$y = -0,866 + 31,9338x_1 - 6,249x_2,$$

где y – массовая доля эфирного масла в % от абсолютно сухой массы; x_1 – температура воздуха в течение дня по часам; x_2 – относительная влажность воздуха в % по часам в течение дня.

Для уравнения критерий Фишера ($F=30,01$) и t -критерий = 44,096; $R^2=0,7500$. Таким образом, с помощью уравнения можно рассчитать оптимальную температуру воздуха для максимального выхода эфирного масла. В результате исследования выявлено, что массовая доля эфирного масла в течение суток изменяется и на ее показатели влияет температура и относительная влажность воздуха.

Одной из задач наших исследований было проследить изменчивость компонентного состава эфирного масла в течение суток. Для решения этой задачи нами были выбраны растения иссопа лекарственного с белыми цветками, у которых определялся компонентный состав эфирного масла. Надземную массу сырья для

анализов брали в пять, восемь, тринадцать и в восемнадцать часов. Данные о динамике компонентного состава эфирного масла *H. officinalis* в течение суток представлены в таблице 2.

Таблица 2

Изменчивость компонентного состава эфирного масла
Hyssopus officinalis в течение дня

Компонент	Время выхода компонента минут	Массовая доля компонента на время анализа, %			
		5 часов	8 часов	13 часов	18 часов
сабинен	7,33–7,37	0,680	0,166	–	–
β-пинен	7,43–7,50	4,769	1,389	3,193	1,372
мирцен	7,83–7,85	0,579	0,333	–	–
β-фелландрен	9,02–9,03	1,231	1,578	0,366	0,225
линалоол	11,64–11,81	0,935	4,883	0,708	1,090
пинокамфон	13,45–13,84	38,486	22,940	15,806	25,007
изопинокамфон	14,12–14,37	21,033	33,377	35,968	22,993
миртенол	14,74–14,93	5,481	3,607	4,895	5,549
метил эвгенол	21,50–21,53	0,630	0,351	1,589	2,257
кариофиллен	21,94–21,97	1,207	1,063	1,427	1,654
гермакрен-D	23,89–23,93	3,081	4,284	1,806	1,594
элеомол	25,85–25,95	4,140	0,309	5,582	8,328
спатуленол	26,56–26,59	–	1,188	2,881	2,110
кариофилленоксид	26,62–26,66	1,707	0,682	1,748	2,013
виридифлорол	26,86–26,90	0,433	0,236	0,465	0,813
эпи-маноол	33,34	0,319	0,237	3,446	2,366
фитол	33,73	0,657	0,627	1,367	2,148

Нами установлено, что эфирное масло иссопа состоит из 60 терпеновых соединений и содержит следующие доминантные компоненты: пинокамфон, изопинокамфон, β-пинен, сабинен, мирцен, β-фелландрен, линалоол, миртенол, элеомол, гермакрен-D и другие. Как видно из таблицы 2, доминантными компонентами эфирного масла иссопа являются цис- и транс- формы пинокамфона, которые находятся в динамическом равновесии. Анализ показывает, что в пять часов утра массовая доля пинокамфона составила 38,48%, а изопинокамфона значительно ниже – 21,03%. Затем в 8 часов биосинтез пинокамфона упал до 22,94%, а биосинтез изопинокамфона увеличился до 33,38%, то есть в 1,5 раза. К 13 часам дня продолжается снижение биосинтеза пинокамфона до 15,81%, а массовая доля изопинокамфона незначительно увеличивается до 35,97%. В 18 часов происходит увеличение биосинтеза пинокамфона в 1,7 раза до 25,00%, а биосинтез изопинокамфона, наоборот, падает в 1,6 раза до 22,99%. Таким образом, в течение дня происходит падение биосинтеза пинокамфона и, наоборот, увеличение содержания изопинокамфона примерно на ту же величину. Как видно из рисунка 2 биосинтез пинокамфона и изопинокамфона находятся в противофазе или

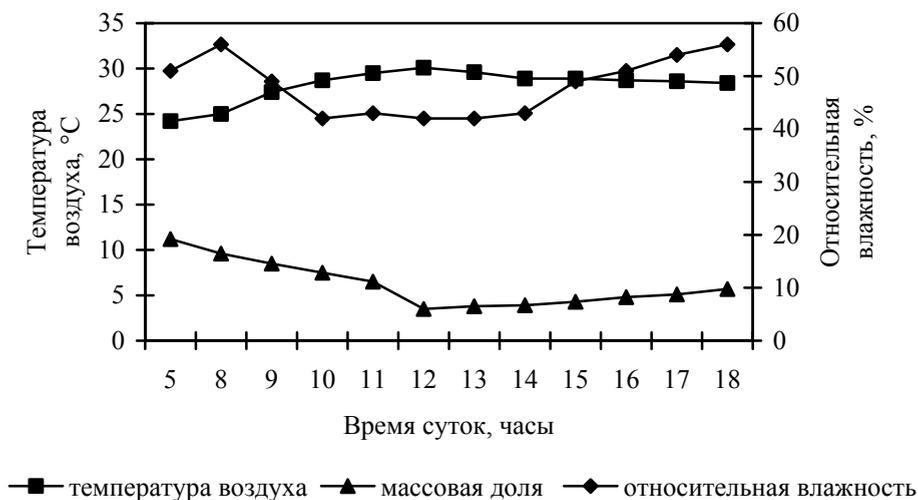


Рис. 1. Зависимость массовой доли эфирного масла *H. officinalis* от гидротермических факторов в течение суток

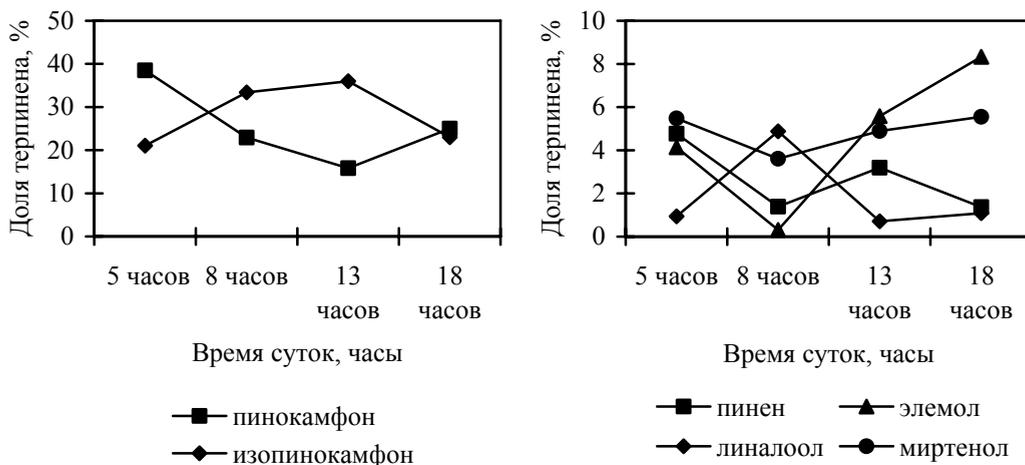


Рис. 2. Особенности изменчивости биосинтеза основных терпеноидов в эфирном масле иссопа в течение суток

динамическом равновесии. Что касается динамики биосинтеза миртенола и элемола, то здесь наблюдается следующая картина. В 8 часов утра наблюдается резкое падение массовой доли элемола по сравнению с его содержанием в 5 часов утра, а затем в 13 и до 18 часов происходит увеличение его биосинтеза. Аналогичная картина наблюдается в биосинтезе миртенола. С 5 часов утра и до 8 часов происходит некоторое снижение массовой доли миртенола, а затем происходит увеличение его биосинтеза.

Несколько иная картина наблюдается в биосинтезе β -пинена. Максимальное его количество в эфирном масле мы наблюдаем в 5 часов утра (4,78%), а затем резкое падение до 1,39% к восьми часам утра. В 13 часов происходит увеличение его биосинтеза до 3,19%, то есть почти в 2,3 раза, а к 18 часам отмечаем резкое падение до 1,37%, снова в 2,3 раза.

Что касается остальных компонентов эфирного масла *H. officinalis* в течение дня, то их массовая доля варьирует в пределах ошибки и резких изменений не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Массовая доля эфирного масла *H. officinalis* (сортообразец № 81488) в течение дня (с 5 до 18 часов) изменяется в зависимости от температуры ($r=-0,90254$) и относительной влажности воздуха ($r=0,39617$).

2. С увеличением температуры воздуха массовая доля эфирного масла падает, а с падением температуры до 22°C содержание масла в надземной массе сырья увеличивается.

3. Для растений *H. officinalis* компонентный состав эфирного масла в течение суток изменяется в пределах ошибки.

Список литературы

1. Гинзберг А.С. Упрощенный способ определения количества эфирного масла в эфирносоках / А.С. Гинзберг // Химико-фармацевтическая промышленность. – 1932. – № 8–9. – С. 326–329.
2. Зайцев Г.Н. Методика биометрических расчетов / Г.Н. Зайцев // – М. : Наука, 1973. – 256 с.
3. Кудряшев С.Н. Эфирномасличные растения и их культура в Средней Азии / С.Н. Кудряшев // Тр. Сектора раст. ресурсов Комитета наук УзССР. – Ташкент, 1936. – Вып. 1. – С. 210–218.
4. Лобанов В.В. Влияние биоценологических факторов на содержание и состав пихтового масла / В.В. Лобанов, Р.А. Степень // Химическая технология переработки. Хвойные бореальные зоны. – 2004. – Вып. 2. – С. 148–155.
5. Изучение рода *Hyssopus* L. в условиях Южного берега Крыма / [Л.А. Хлыпенко, Н.Н. Бакова, В.Д. Работягов и др.] // Бюлл. Никит. ботан. сада. – 2004. – Вып. 90. – С. 59–63.
6. Chang X. Variation in the Essential Oils in Different Leaves of *Basil* (*Ocimum basilicum* L.) at Day Time / X. Chang, P.G. Alderson, Ch.J. Wright // The Open Horticulture Journal. – 2009. – Vol. 2. – P. 13–16.
7. Dobreva A. Daily dynamics of the essential oils of *Rosa damascena* Mill. and *Rosa alba* L. / A. Dobreva, N. Kovacheva // Agricultural science and technology. – 2010. – Vol. 2, № 2. – P. 71–74.
8. Dudareva N. Biochemistry of plant volatiles / N. Dudareva, E. Pyrchesky, J. Gershenzon // Plant Physiology. – 2004. – Vol. 135. – P. 1893–1902.
9. Portuguese *Thymbra* and *Thymus* Species Volatiles: Chemical Composition and Biological Activities / [A.C. Figueiredo, J.G. Barroso, L.G. Pedro et al.] // Current Pharmaceutical Design. – 2008. – Vol. 14, № 29. – P. 3120–3140.
10. Jennings W. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography / W. Jennings, T. Shibamoto. – Academic Press, 1980. – N 4. – 380 p.
11. Miguel M.G. Chemical composition of the essential oils from *Thymus mastichina* over a day period / M.G. Miguel, F. Duarte, F. Venâncio, R. Tavares // World Conference on Medicinal and Aromatic Plants, Budapest, Hungria. – 2001. – P. 8–11.
12. Effect of Temperature on the Floral Scent Emission and Endogenous Volatile Profile of *Petunia axillaris* / [M. Sagae, N. Oyama-Okibo, T. Ando et al.] // Bioscience, Biotechnology, Biochemistry. – 2008. – Vol. 72, № 1. – P. 110–115.

13. Sangwan N. Regulation of essential oil production in plants / N. Sangwan, A. Farooqi, F. Shabih, R. Sangwan // Plant Growth Regulation. – 2001. – Vol. 34, № 1. – P. 3–21.
14. Volatile ester formation in *Roses*. Identification on an Acetyl-Coenzyme A. Geraniol / Citronellol Acetyltransferase in Developing *Rose* Petals / [M. Shalit, I. Guterman, H. Holpin et al.] // Plant Physiology. – 2003. – Vol. 131. – P. 1–9.
15. Staykov V. Dynamics of the essential oil in the blossoms of the Kazanlak oil-bearing rose (*R. damascena* Mill.) / V. Staykov, G. Zolotovich // Research on plant growing of the institutes of MA. – 1956. – Vol. 10. – P. 155–170.
16. Tonger O. Changes in Essential Oil Composition of *Oregano* (*Origanum onites* L.) due to Diurnal Variations at Different Development Stages / O. Tonger, S. Karaman, S. Kizil, E. Diraz // Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj. – 2009. – Vol. 37, № 2. – P. 177–181.
17. Yaldiz G. Seasonal and diurnal variability of essential oil and its components in *Origanum onites* L. grown in the ecological conditions of Cukurova / [G. Yaldiz, N. Sekeroglu, M. Ozguven, M. Kirpik] // Grasas y Aceites. – 2005. – Vol. 56, fasc. 4. – P. 254–258.

Шибко О. М., Аксьонов Ю. В. Динаміка накопичення ефірної олії та мінливість її компонентного складу протягом доби у *Hyssopus officinalis* в умовах Передгірського Криму // Екосистеми, їх оптимізація та охорона. Сімферополь: ТНУ, 2011. Вип. 4. С. 127–133.

В статті розглядається питання про мінливість масової частки ефірної олії та її компонентного складу протягом доби у *H. officinalis*. Виявлено вплив температури на накопичення ефірної олії ($r=-0,90254$) та відносної вологості повітря ($r=0,39617$) протягом доби. Встановлено, що компонентний склад ефірної олії змінюється незначною мірою.

Ключові слова: *Hyssopus officinalis*, масова частка ефірної олії, компонентний склад ефірної олії, гідротермічні фактори.

Shibko A. N., Aksenov Yu. V. The dynamics of the essential oil accumulation and its component composition variability in *Hyssopus officinalis* during the day under the conditions of the Crimean premountains // Optimization and Protection of Ecosystems. Simferopol: TNU, 2011. Iss. 4. P. 127–133.

The question of variability of the mass part of essential oil and its component composition in *H. officinalis* during the day has been observed. The influence of the air temperature ($r=-0,90254$) and humidity ($r=0,39617$) on the essential oil's accumulation during the day has been determined. It has been shown that component composition of the essential oil changes insignificantly.

Key words: *Hyssopus officinalis*, mass part of essential oil, component composition of essential oil, hydrothermal factors.

Поступила в редакцію 05.04.2011 г.