

УДК 665.3+615:322

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *TAMARIX RAMOSISSIMA*

© А.В. Великородов*, В.Н. Пилипенко, Т.А. Пилипенко, А.Г. Тырков

Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань,
414000 (Россия), e-mail: avelikorodov@mail.ru

Методом пародистилляции получены образцы эфирного масла из растения *Tamarix ramosissima*, произрастающего в Астраханской области, и изучена зависимость его выхода от срока вегетации растения. Продолжительность процесса пародистилляции установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени. Выход эфирного масла определяли в % в пересчете на вес абсолютно сухого сырья. Наибольший выход эфирного масла получен из растений в фазу цветения (0,23–0,3%). Методом газожидкостной хроматографии осуществлен количественный анализ основных компонентов эфирного масла *Tamarix ramosissima*. Количественное содержание компонентов эфирного масла вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения линейных индексов удерживания. Установлено, что состав эфирного масла тамарикса весьма специфичен. В него входят углеводороды (9,51%), спирты (3,46%), альдегиды (2,55%), монотерпеновые углеводороды (5,4%), оксигенированные терпены (23,06%), сесквитерпеновые углеводороды (1,48%), оксигенированные дитерпеноиды (3,37%), а также значительное количество жирных кислот и их эфиров (45,43%). Основными компонентами эфирного масла являются тетрагидрогерианилацетон (21,35%), нонановая (12,63%), декановая (9,82%) кислоты и дигидроактиндиол (5,40%).

Ключевые слова: тамарикс многоветвистый, пародистилляция, эфирное масло, тетрагидрогерианилацетон, дигидроактиндиол, парафины, насыщенные монокарбоновые кислоты.

Введение

Тамарикс многоветвистый – галофит, кустарник широко распространенный в Астраханской области [1]. Другими названиями этого растения являются: гребенщик, гребенчук, бисерник, астраханская сирень, дженгил, божье дерево, соляной кедр, эшель. Естественные заросли тамарикса произрастают по берегам рек области. Тамарикс не требователен к почве.

Тамарикс – род вечнозеленых или листопадных вересковидных кустарников, реже деревьев, с тонкими ветвями, покрытыми красно-коричневой корой, с возрастом превращающейся в синеваато-фиолетовую, серо-зеленой листвой и многочисленными мелкими белыми, розовыми или фиолетовыми цветочками, собранными в раскидистые метельчатые соцветия.

Образование его зарослей является прямым следствием пастбищной дигрессии. Возле сел, где по-

Великородов Анатолий Валериевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической, неорганической и фармацевтической химии, e-mail: avelikorodov@mail.ru

Пилипенко Владимир Николаевич – доктор биологических наук, профессор, директор инновационного естественного института, e-mail: botanika_shaumyna@list.ru

Пилипенко Татьяна Алексеевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники, биологии экосистем и земельных ресурсов, e-mail: botanika_shaumyna@list.ru

Тырков Алексей Георгиевич – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, e-mail: tyrkov@rambler.ru

стоянно нарушается почвенный покров, тамарикс образует буйные заросли. Летучие семена тамарикса быстрее закрепляются и прорастают на почве оголенной. В Астраханской области встречается несколько видов тамарикса, но наиболее распространенным является тамарикс многоветвистый (*Tamarix ramosissima*). Исходные виды древовидной формы имеют высоту 5–8 м.

Тамарикс отлично возобновляется после рубок. Его древесина имеет большой удельный вес. В сыром виде она тонет в воде. Тамарикс имеет некоторое значение как растение, укрепляющее песок.

* Автор, с которым следует вести переписку.

В народной медицине *Tamarix* применяют в качестве вяжущего, потогонного, мочегонного, кровоостанавливающего и анальгезирующего средства.

Исследован потенциал антиоксидантной активности этилацетатных и метанольных экстрактов *Tamarix boveana* методом DPPH (с использованием свободного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила) [2, 3] и методом ABTS [метод, в котором определяется ингибирование катион-радикала, полученного окислением 2,2'-азинобис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) с помощью персульфата калия] [4], а также оценено общее содержание полифенольных соединений в исследуемых экстрактах с помощью метода Фолина-Чикальтеу [5]. Установлено, что этилацетатный экстракт проявляет 100% ингибирование радикалов [6].

В литературе описан химический состав эфирных масел *Tamarix boveana* [7], *Tamarix dioica* [8], *Tamarix aphylla* [9], *Tamarix Chinensis* Lour [10]. В то же время химический состав эфирного масла *Tamarix ramosissima*, произрастающего в Астраханской области, практически не исследован.

Цель настоящей работы – исследование химического состава образцов эфирного масла *Tamarix ramosissima* в зависимости от срока вегетации, количественное определение его основных компонентов.

Экспериментальные условия

Сырье *Tamarix ramosissima* (наземная часть) собрано в Володарском районе Астраханской области. Сырье анализировали в свежем и сухом виде. Сухое сырье получали согласно правилам сбора и сушки лекарственных растений [11]. Сырье во избежание разрушения биологически активных веществ и для удаления излишней влаги высушивали сразу после сбора наиболее распространенным методом – воздушной сушкой, основанной на свободном доступе воздуха к растительному материалу, разложенному в затемненном месте.

Выделение эфирного масла из измельченной наземной части осуществляли методом пародистилляции при атмосферном давлении в аппарате из нержавеющей стали из воздушно-сухого сырья массой 5 кг, дистиллят отбирали в течение 6 ч. Масло сушили безводным сульфатом натрия, отделяли от осушителя декантацией. Продолжительность процесса пародистилляции установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени. Выход эфирного масла определяли в % в перчете на вес абсолютно сухого сырья.

Качественный и количественный составы образцов эфирного масла проводили на хроматографе Shimadzu GS 2010 с масс-селективным детектором GCMS-QP 2010. Для идентификации компонентов использовали библиотеку масс спектров NIST 02.

Образец эфирного масла растворяли в бензоле в соотношении 1 : 150 по объему. Колонка неполярная ОРТМА-1 (метилсиликон, твердосвязанный) 25 м, диаметр 0,25 мм. Режим хроматографирования: инжектор – 180 °С; детектор – 200 °С; интерфейс – 205 °С; газ носитель – гелий (99,99999%), 1 см³/мин при делении потока 1 : 25; термостат – 60 °С 1 мин, 2 °С/мин до 70 °С, 5 °С/мин до 190 °С, затем 30 °С/мин до 280 °С, изотерма 2 мин. Режим регистрации масс спектров 39-550 m/z. Для определения линейных индексов эфирное масло и нормальные парафины (нонан, монодекан, тридекан, пентадекан, гептадекан и нонадекан) растворяли в бензоле. *n*-Парафины разбавляли до концентрации 0,007% по объему, эфирное масло тамарикса многоветвистого – 1 : 30000 по объему. Количественное содержание компонентов эфирного масла вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения линейных индексов удерживания [12] и полных масс-спектров компонентов с соответствующими данными чистых соединений.

Линейные индексы удерживания рассчитывали по формуле

$$RI_x = RI_n + 200 \left(\frac{T_{R_x} - T_{R_n}}{T_{R_{n+2}} - T_{R_n}} \right),$$

где *n* – число атомов углерода *n*-парафина; *RI_x* – индекс удерживания исследуемого вещества; *RI_n* – время удерживания *n*-парафина с *n* атомами углерода перед пиком исследуемого вещества; *T_{Rx}* – время удерживания исследуемого вещества; *T_{Rn}* – время удерживания парафина перед пиком исследуемого вещества; *T_{R(n+2)}* – время удерживания *n*-парафина после пика исследуемого вещества.

Обсуждение результатов

Изучение зависимости выхода эфирного масла в зависимости от сроков вегетации показало, что наибольший выход наблюдается из растения в фазе цветения (табл. 1).

В таблице 2 приведены идентифицированные в эфирном масле тамарикса многоветвистого соединения, а также их количественное содержание.

Таблица 1. Выход эфирного масла из наземной части в разные сроки вегетации тамарикса многоветвистого

Сроки вегетации	Выход эфирного масла, %*
Апрель – начало мая	0,10/0,15
Май – начало июня (фаза цветения)	0,23/0,30
Середина июня – начало июля	0,15/0,18
Конец июля – начало августа	0,10/0,14

*В числителе и знаменателе указан выход эфирного масла соответственно из свежего и высушенного растительного материала.

Таблица 2. Количественный состав эфирного масла тамарикса многоветвистого

Название компонента	Индекс удерживания RI	Содержание, % от цельного масла
Гексановая кислота	963	3,81
Бензиловый спирт	998	2,30
Гептановая кислота	1060	1,01
α -Этилкапроновая кислота	1111	0,73
Октановая кислота	1162	4,63
Феноксизтен	1194	1,06
2-Метил-2-циклопентен-1-он	1195	2,16
Нонановая кислота	1258	12,63
Метилдеканат	1325	2,96
Декановая кислота	1356	9,82
Изопинокамфеол	1364	1,71
Метилэвгенол	1374	2,28
Дигидроактиндиолит	1485	5,40
Ундекановая кислота	1549	4,93
Бензофенон	1590	1,37
Гептадекан	1700	1,75
Этилтетрадеканат	1796	1,50
2-Пропил-1-гептанол	1839	1,16
Тетрагидрогеранилацетон	1853	21,35
Геранилацетон	1897	1,48
Нонадекан	1900	1,30
Моноизобутирфталат	1911	2,08
Гексадекановая кислота	1923	3,41
Октадеканаль	2018	2,55
Эйкозан	2020	1,52
Маноол	2055	3,37
Генейкозан	2100	1,72
<i>Углеводороды</i>		
Алканы, алкены		9,51
Спирты		3,46
Альдегиды		2,55
<i>Терпеноиды</i>		
Монотерпеновые углеводороды		5,40
Оксигенированные терпены		23,06
Сесквитерпеновые углеводороды		1,48
Оксигенированные дитерпеноиды		3,37
Ароматические соединения		5,73
Жирные кислоты и эфиры жирных кислот		45,43
Всего		99,99

Как следует из приведенных данных, химический состав эфирного масла тамарикса многоветвистого весьма специфичен. Основными компонентами эфирного масла являются тетрагидрогеранилацетон (21,35%), нонановая кислота (12,63%), декановая кислота (9,82%), дигидроактиндиол (5,40%), а также углеводороды.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить качественный и количественный химический состав эфирного масла растения *Tamarix ramosissima* Ledeb., дикорастущего в Астраханской области. Специфический состав эфирного масла данного растения, вероятно, связан с его произрастанием на засоленных территориях в условиях пониженной влажности и высоких атмосферных температур.

Список литературы

1. Sultanova N., Makhmoor T., Abilov Z.A., Parween Z., Omurkamzinova V.B., Atta-ur-Rahman, Iqbal Choudhary M. Antioxidant and antimicrobial activities of *Tamarix ramosissima* // J. Ethnopharmacology. 2001. Vol. 78. N2-3. Pp. 201–205.
2. Choi D.W., Leininger Muller B., King Y.C., Leroy P., Wellman M. Differential role of CYP2E1 binders and isoniazid on CYP2E1 protein modification in NADPH-dependent microsomal oxidative reactions: Free radical scavenging ability of isoniazid // Free Rad. Res. 2002. Vol. 36. N8. Pp. 893–903.
3. Fujita Y., Uehara I., Morimoto Y., Nakashima M., Hatano T. Studies on inhibition mechanism of autooxidation by tannins and flavonoids. II. Inhibition mechanism of coffee tannins isolated from leaves of *Artemisia* species on lipoxygenase dependent lipid peroxidation // Yakugaku Zasshi. 1998. Vol. 108. N2. Pp. 129–135.
4. Yu L., Scanlin L., Wilson J., Schmidt G. Rosemary extracts as inhibitors of lipid oxidation and color change in cooked turkey products during refrigerated storage // J. Food Sci. 2002. Vol. 67. N2. Pp. 582–585.
5. Singleton V.L., Rossi J.A.J. Colorimetry of total phenolics with phospho-molybdic-phosphotungstic acid reagents // Am. J. Enology and Viticulture. 1965. Vol. 16. N3. Pp. 144–158.
6. Naija D.S., Bouzidi A., Boussaada O., Helal A.N., Ali Mahjoub A., Echafai N., Mighri Z. The antioxidant and free-radical scavenging activities of *Tamarix boveana* and *Suaeda fruticosa* fractions and related active compound // Eur. Sci. J. 2014. Vol. 10. N18. Pp. 201–219.
7. Saïdana D., Mahjoub M.A., Boussaada O., Chriaa J., Cheraïf I., Daami M., Mighri Z., Helal A.N. Chemical composition and antimicrobial activity of volatile compounds of *Tamarix boveana* (Tamaricaceae) // Microbiol. Res. 2008. Vol. 163. N4. Pp. 445–455.
8. Agrawal P.K. Hentriacontan-7-ol and hentriacont-7Z-ene from *Tamarix dioica* // Planta Med. 1991. Vol. 57. N4. P. 397.
9. Merfort I., Buddrus J., Nawwar M.A.M., Lambert J. A triterpene from the bark of *Tamarix aphylla* // Phytochemistry. 1992. Vol. 31. N11. Pp. 4031–4032.
10. Ji L., Xu Z., Pan J., Yang J. GC-MS analysis of constituents of essential oil from twigs and leaves of *Tamarix chinensis* Lour // Zhongguo Zhong Yao Za Zhi. 1997. Vol. 22. N6. Pp. 360–362.
11. Правила сбора и сушки лекарственных растений. М., 1985. 321 с.
12. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

Поступило в редакцию 29 апреля 2017 г.

После переработки 21 сентября 2017 г.

*Velikorodov A.V.**, *Pilipenko V.N.*, *Pilipenko T.A.*, *Tyrkov A.G.* STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF *TAMARIX RAMOSISSIMA* ESSENTIAL OIL*Astrakhan State University, pl. Shaumyana, 1, Astrakhan, 414000 (Russia), e-mail: avelikorodov@mail.ru*

Samples of essential oil from *Tamarix ramosissima* plant growing in the Astrakhan region were obtained by steam distillation and the dependence of its yield on the vegetative period of the plant was studied. The duration of the process of steam distillation was established experimentally on the basis of a study of the dynamics of the change in the yield of essential oil in time. The yield of essential oil was determined in % by weight of absolutely dry raw material. The largest yield of essential oil was obtained from plants in the flowering phase (0,23–0,3%). By method of gas-liquid chromatography carried out a quantitative analysis of the main components of essential oil *Tamarix ramosissima*. The quantitative content of essential oil components was calculated from the areas of gas chromatography peaks without the use of correction factors. Qualitative analysis was carried out by comparing the linear retention indices. It was found that the composition of the essential oil of *Tamarix* is very specific. It includes hydrocarbons (9,51%), alcohols (3,46%), aldehydes (2,55%), monoterpene hydrocarbons (5,4%), oxygenated terpenes (23,06%), sesquiterpene hydrocarbons (1,48%), oxygenated diterpenoids (3,37%), and a significant amount of fatty acids and their esters (45,43%). The main components of the essential oil are tetrahydrogeranylacetone (21,35%), nonane (12,63%), decanoic (9,82%) acids and dihydroactin diolide (5,40%).

Keywords: *Tamarix Ramosissima*, hydrodistillation, essential oil, tetrahydrogeranylacetone, dihydroacetindiolide, paraffins, saturated monocarboxylic acids.

References

1. Sultanova N., Makhmoor T., Abilov Z.A., Parween Z., Omurkamzinova V.B., Atta-ur-Rahman, Iqbal Choudhary M. *J. Ethnopharmacology*, 2001, vol. 78, no. 2-3, pp. 201–205.
2. Choi D.W., Leininger Muller B., King Y.C., Leroy P., Wellman M. *Free Rad. Res.*, 2002, vol. 36, no. 8, pp. 893–903.
3. Fujita Y., Uehara I., Morimoto Y., Nakashima M., Hatano T. *Yakugaku Zasshi*, 1998, vol. 108, no. 2, pp. 129–135.
4. Yu L., Scanlin L., Wilson J., Schmidt G. *J. Food Sci.*, 2002, vol. 67, no. 2, pp. 582–585.
5. Singleton V.L., Rossi J.A.J. *Am. J. Enology and Viticulture*, 1965, vol. 16, no. 3, pp. 144–158.
6. Naija D.S., Bouzidi A., Boussaada O., Helal A.N., Ali Mahjoub A., Echafai N., Mighri Z. *Eur. Sci. J.*, 2014, vol. 10, no. 18, pp. 201–219.
7. Saïdana D., Mahjoub M.A., Boussaada O., Chriaa J., Chèraif I., Daami M., Mighri Z., Helal A.N. *Microbiol. Res.*, 2008, vol. 163, no. 4, pp. 445–455.
8. Agrawal P.K. *Planta Med.*, 1991, vol. 57, no. 4, p. 397.
9. Merfort I., Buddrus J., Nawwar M.A.M., Lambert J. *Phytochemistry*, 1992, vol. 31, no. 11, pp. 4031–4032.
10. Ji L., Xu Z., Pan J., Yang J. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi.*, 1997, vol. 22, no. 6, pp. 360–362.
11. *Pravila sbora i sushki lekarstvennykh rastenii*. [Rules for collection and drying of medicinal plants]. Moscow, 1985, 321 p. (in Russ.).
12. Tkachev A.V. *Issledovanie letuchikh veshchestv rastenii*. [Research of volatile substances of plants]. Novosibirsk, 2008, 969 p. (in Russ.).

*Received April 29, 2017**Revised May 8, 2017*

* Corresponding author.

