

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.37

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И КАЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА КОТОВНИКА МЯТНОГО (*NEPETA CATARIA* L. F. *CITRIODORA*) В ТЕЧЕНИЕ СУТОК В УСЛОВИЯХ ГИДРОПОНИКИ

С. Х. МАЙРАПЕТЯН, А. Э. МАНУКЯН, Г. В. МАМИКОНЯН и Ю. М. ДАНГЯН

Институт проблем гидропоники им. Г.С. Давтяна
НАН Республики Армения, Ереван

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”
ГАОЗТ МПТ Республики Армения, Ереван

Поступило 6 XI 2000

Исследованы изменения количественных и качественных показателей эфирного масла котовника мятного (*Nepeta cataria* L. f. *citriodora*) в течение суток в условиях гидропоники. Выяснилось, что самое высокое содержание эфирного масла в свежем растительном сырье наблюдается ночью, в промежутке от 24 до 4 ч (до 0,27%) и после полудня, в промежутке от 14 до 17 ч (до 0,26%), а самое низкое содержание – в 11 ч (начиная с 0,14%) и в 20 ч (начиная с 0,16%). Физико-химические показатели (плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации света, эфирное и кислотное числа) эфирного масла котовника мятного в течение дня меняются незначительно.

Получены данные о значительном изменении компонентного состава эфирного масла котовника мятного в течение суток в условиях гидропоники. В частности, начиная с промежутка от 4 до 20 ч из основных компонентов эфирного масла содержание нерола и цитронеллола увеличивается от 18,9 до 30,2, нерола – от 6,0 до 13,8, гераниола – от 4,1 до 7,3, гераниола – от 8,7 до 13,9, цитронеллаля – от 1,6 до 2,9%. В то же время наблюдалось, что в условиях гидропоники Араратской долины содержание гераниола (до 7,3%) в эфирном масле значительно ниже по сравнению с показателями, зарегистрированными в других биогеохимических регионах.

Содержание эфирного масла в растениях меняется не только в процессе вегетации, но и в течение дня, в зависимости от температуры воздуха, влажности, интенсивности освещения и других факторов. Исследование закономерностей изменения количественного содержания эфирных масел имеет, помимо теоретического, также и практический аспект, связанный с определением наиболее благоприятного времени сбора урожая лекарственных эфиромасличных культур [2,3,9].

Выяснение этого важнейшего вопроса наиболее полно проведено для культур, содержащих эфирное масло в цветках. Такие культуры в большей мере реагируют на изменение внешних условий. К примеру, наибольшее содержание эфирного масла в лепестках розы наблюдается ранним утром, в соцветиях лаванды и шалфея – в утренние и вечерние часы. Для мяты более характерно высокое содержание масла утром (в 5 ч) в верхних листьях стебля и в полдень для листьев нижней части стебля [7,10,11]. В условиях гидропоники подобных исследований имеется сравнительно немного. Из них можно отметить работы, проведенные на культуре розовой герани [6].

Известно также, что в процессе вегетации эфирноносных растений эфирное масло в различных частях растения претерпевает не только количественные, но и качественные изменения, которые обусловлены, с одной стороны, спецификой развития самого растения, с другой – внешними факторами и особенно климатическими условиями. Одновременно не только во время вегетационного периода, но и в течение суток эфирное масло растения меняет свой химический состав [1,3,6,10].

Нами впервые исследованы количественные изменения и химический состав эфирного масла ценного лекарственного растения и эфирноноса котовника мятного в течение суток в условиях гидропоники.

Котовник мятный (*Nepeta cataria* L. f. *citriodora* Dum.) – многолетнее растение высотой 40-100 см, относящееся к семейству губоцветных (Lamiaceae Lindl./Labiatae Juss.). Листья треугольно-яйцевидные с сердечкообразным основанием и двусторонней бархаткой. Цветет в июне-августе. Эта лекарственная культура распространена в западной и северной Европе (в диком виде и завезенная), в районах Средиземноморья, Балканах и Малой Азии, в Армянском Нагорье, Индо-Гималаях, а также в Японии и Северной Америке (завезенная). Верхняя часть растения содержит эфирное масло (до 0,44%), в состав которого входят цис- и транс-цитраль (до 18,9%) с несколько большим содержанием транс-формы – нераль, гераниол (до 31%), цитронеллол (до 17%), нерол (до 31%), цитронеллаль, другие терпены и родственные соединения. Котовник мятный официально зарегистрирован как лекарственное растение в США и Франции [5,8,12-17].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследования проводились в вегетационном периоде 1999 года в климатических условиях Араратской долины. Объектами наблюдений явились одно- и двухлетние растения, высаженные на полупромышленных делянках (площадью в 5 м²) опытной гидропонической станции. В качестве наполнителя использовался вулканический шлак с диаметром частичек 3-15 мм, который предварительно был дезинфицирован 0,05% раствором перманганата калия. Растения подпитывались 1-2 раза в день, для чего использовался раствор Давтяна (1 Н).

Перегонка эфирного масла из одно- и двухлетних растений проводилась 3-4 августа. Перегонка эфирного масла и определение его физико-химических показателей осуществлены согласно ГФ XI [4].

При изучении компонентного состава эфирного масла котовника мятного использовали хромато-масс-спектрометр модели 6890 фирмы Hewlett-Packard (США). Применяли "HP 7694/method". Капиллярная колонка "HP-1MS Cross-linked methyl siloksane", длина – 30 м, ширина – 0,25 мм. Условия разделения: начальная температура – 35°C (задержка 1 мин), нагрев до 120°C со скоростью 5°C, задержка – 1 мин и последующий нагрев до температуры 238°C со скоростью 10°C и далее температура держится постоянной в течение 5 мин. Давление газа-носителя – гелия на входе колонки – 6,8 атм, скорость – 36 см³/с. Условия регистрации масс-спектров стандартные: ионизация – электронный удар 70 эВ, температура ионного источника 285°C. Время записи масс-спектров около 25 мин. Идентификацию масс-спектров проводили методом библиотечного поиска (Библиотека Wiley) и с помощью сравнительных образцов.

Исследования показали, что эфирное масло котовника мятного в условиях гидропоники подвергается значительному изменению в течение суток (рис.1, табл.1).

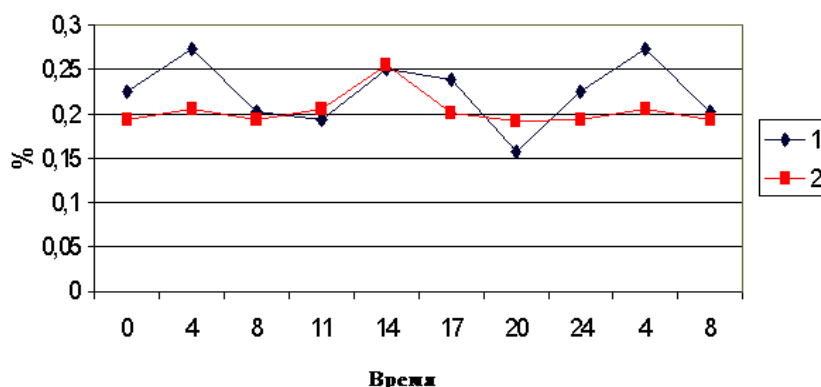


Рис.1. Количественное изменение эфирного масла котовника мятного в течение суток. Цифрами 1 и 2 соответственно обозначены количественные изменения эфирного масла в течение суток для одно- и двухлетних растений.

Таблица 1

Динамика накопления эфирного масла котовника мятного и изменения его физико-химических показателей в течение суток в условиях гидропоники (3-4 августа 1999 г.)

Время взятия проб	Возраст растения	Содержание эфирного масла(, %	$d^{20^{\circ}}$	$\alpha_{d^{20^{\circ}}}$	$n_{d^{20^{\circ}}}$	Кислотное число	Эфирное число
24	Однолетнее	0,225	0,8990	-22,9	1,4679	5,83	125,3
4	— // —	0,273	0,8993	- 23,2	1,4705	5,79	126,1
8	— // —	0,202	0,8982	- 22,7	1,4677	5,73	123,9
11	— // —	0,194	0,8981	- 21,9	1,4688	6,12	124,4
14	— // —	0,251	0,8990	- 22,7	1,4700	6,08	124,0
17	— // —	0,239	0,8978	- 21,3	1,4655	5,81	123,8
20	— // —	0,157	0,8970	- 21,0	1,4680	5,59	123,6
среднее	— // —	0,220	0,8980	- 22,3	1,4681	5,78	124,1
24	Двухлетнее	0,194	0,9058	- ту,у	1,4711	6,07	1т6,1
4	— // —	0,т06	0,90у9	- тт,1	1,47т0	5,99	1т5,4
8	— // —	0,194	0,90т9	- ту,1	1,4687	5,87	1т4,у
11	— // —	0,т05	0,90т8	- тт,9	1,4697	6,1у	1т4,8
14	— // —	0,т55	0,9059	- ту,8	1,47т1	6,19	1ту,9
17	— // —	0,т01	0,90у5	- тт,6	1,4695	5,95	1т5,8
т0	— // —	0,19т	0,9048	- тт,4	1,4698	6,т1	1т5,9
среднее	— // —	0,т07	0,904у	- тт,9	1,4705	6,11	1т5,1

* Приводятся средние данные 6-и повторов в свежем растительном сырье

Из табл. 1 следует, что наибольшее содержание эфирного масла в свежем сырье однолетних растений наблюдается в 4 ч ночи (0,273%) и после полудня в 14 и 17 ч (соответственно 0,251 и 0,239%), а наименьшее содержание – в 20 ч (0,157%) и в 11 ч (0,194%). Для двухлетних растений (обработка сырья 3-4 августа) ночной пик выхода масла не выражен и наибольшее его содержание приходится на 14 ч (0,255%). Наблюдаемая закономерность накопления эфирного масла, по всей видимости, обусловлена усилением и соответственно ослаблением синтеза различных его компонентов в течение суток в зависимости от меняющихся внешних условий (освещение, температура, влажность и т.д.). При этом можно предположить, что ночной пик обусловлен увеличением компонентов, синтез которых благоприятен в наиболее прохладное время, при высокой влажности и минимальном освещении. Другой временной пик накопления масла (14 ч) аналогично можно объяснить количественным увеличением тех компонентов эфирного масла, синтезу которых способствует высокая температура воздуха и наполнителя, а также сильное освещение. Меньшее содержание эфирного масла утром и вечером, по-видимому, связано с ослаблением внешних факторов, способствующих синтезу его тех и других компонентов.

Из табл.1 видно также некоторое изменение физико-химических показателей эфирного масла котовника мятного в течение суток. Так, например, у однолетних растений удельный вес колеблется в пределах 0,8970-0,8993 (3-4 августа), у двухлетних – в пределах 0,9028-0,9059 (3-4 августа). Соответствующие колебания наблюдаются для величины угла вращения плоскости поляризации света ($-22,1^{\circ}$ - $23,2^{\circ}$ и $-22,1^{\circ}$ - $23,8^{\circ}$) и для других физико-химических величин. Относительная плотность эфирного масла в ночное время почти для всех случаев несколько выше. Подобная закономерность в различных соотношениях наблюдается также для показателей оптической плотности и эфирного числа. Между тем, для показателя преломления и величины кислотного числа определенных закономерностей не отмечено.

После обработки полученных результатов и проведения идентификации хроматографических пиков выяснилось, что химический состав эфирного масла претерпевает в течение дня значительные изменения (рис. 2, табл. 2).

Из табл.2 видно, что почти все компоненты эфирного масла котовника мятного подвержены количественному изменению в течение суток. Особенно это относится к увеличению относительного содержания с 4 ч утра до 20 ч вечера таких мажорных компонентов, как цитронеллола и нерола – в 1,6 раза; гераниола – в 1,8 раза; нероля – в 2,3 раза; гераниаля в 1,6 раза. Другие соединения также претерпевают количественные изменения, причем как в сторону увеличения, так и уменьшения. Интерес представляет сопоставление факта увеличения количества эфирного масла в ночное время (0,273%) и его уменьшение вечером (до 0,157%) с повышением в нем содержания основных компонентов (нерола и цитронеллола, гераниола, цитраля, кариофилена) к 20 ч. Это явление, вероятно, обусловлено условиями дневных часов, когда возможно испарение легколетучих составляющих эфирного масла. С другой стороны, не исключается увеличение или уменьшение скорости биохимических процессов синтеза вышеперечисленных соединений под воздействием резкоменяющихся окружающих условий.

Замечено значительное различие между количественным содержанием гераниола в эфирном масле котовника мятного, выращенного в Араратской долине в условиях гидропоники, и его содержанием в эфирных маслах этой культуры в других регионах (до 4,2 раз).

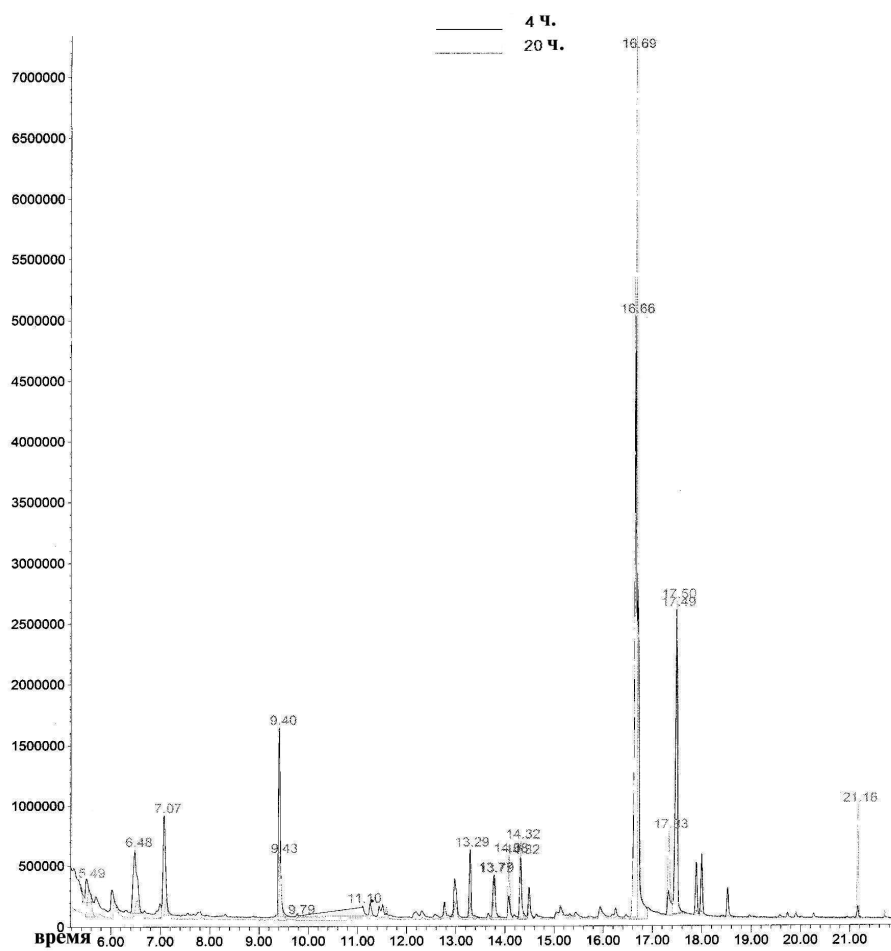


Рис. 2 Сопоставление хроматограмм эфирных масел котовника мятного, полученных в разное время суток (в 4 и 20 ч).

Таблица 2

**Изменение химического состава эфирного масла котовника мятного
в течение суток в условиях гидропоники (в 4 и 20 ч)**

Компонент*	Вариант	Время регистрации, мин	Содержание в эфирном масле, %	Вероятность идентичности, %	M ⁺
1. Цис-сальвен**	4 ч	5,49	3,39	46	124
	20 ч	5,55	2,58		
2. 3-гексен-1-ол	4 ч	6,02	1,32	96	100
	20 ч	6,07	1,35		
3. Циклопентан, 1-метил-3-(1-метилэтил)	4 ч	6,48	3,58	91	126
	20 ч	6,53	1,43		
4. 3- нонин	4 ч	7,07	3,58	83	124
	20 ч	7,12	1,03		
5. 6-метил-5-гептен-2-он	4 ч	9,43	5,07	96	126
	20 ч	9,43	2,59		
6. Мирцен	4 ч	11,59	0,10	93	136
	20 ч	11,59	0,56		
7. Транс- бета оцимен	4 ч	11,60	0,10	93	136
	20 ч	11,60	0,60		
8. Альфа- терпинолен	4 ч	12,98	1,51	93	136
	20 ч	12,98	0,97		
9. Оксид розы -цис	4 ч	13,29	1,62	97	154
	20 ч	13,30	0,61		
10. Линалоол	4 ч	13,79	1,65	91	154
	20 ч	13,79	1,05		
11. Транс-хризантемаль	4 ч	14,01	0,90	90	152
	20 ч	14,01	1,75		
12. Цитронеллаль	4 ч	14,32	1,60	98	154
	20 ч	14,32	2,87		
13. Нерол оксид	4 ч	15,13	1,10	91	152
	20 ч	15,14	0,55		
14. Цитронеллол*** 15. Нерол***	4 ч	16,67	18,90	81	154, 156
	20 ч	16,68	30,16		
16. Нераль	4 ч	16,71	5,99	96	152
	20 ч	16,72	13,75		
17. Гераниол	4 ч	17,33	4,06	95	154
	20 ч	17,33	7,31		
18. Гераниаль	4 ч	17,50	8,67	96	152
	20 ч	17,50	13,89		
19. Цитронеллен	4 ч	17,88	1,21	94	138
	20 ч	17,89	0,26		
20. Транс-кариофилен	4 ч	21,16	0,24	99	204
	20 ч	21,16	3,18		

* Приводятся наиболее значимые компоненты с высокой вероятностью идентичности.

** Идентичность указанного компонента сомнительна.

*** Соотношение цитронеллол-нерол составляет ~2:1, идентификация проводилась путем вкола сравнительных образцов и последующего анализа масс-спектров.

**ՀԻՂՐՈՊՈՆԻԿԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԱՆԱՆՈՒԽԱՅԻՆ ԿԱՏՎԱԴԱՂՁԻ
(NEPETA CATARIA L. f. CITRIODORA) ԵԹԵՐԱՅՈՒՂԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԵՎ
ՈՐԿԱՆԱԿԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՐԿԱ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ**

**Ս. Խ. ՄԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Է. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Վ. ՄԱՄԻԿՈՆՅԱՆ և ՅՈՒ. Մ.
ԴԱՆԴՅԱՆ**

Հետազոտվել են հիդրոպոնիկայի պայմաններում անանուխային կատվադաղձի եթերայուղի քանակական և որակական փոփոխությունները օրվա ընթացքում: Պարզվել է, որ բույսի թարմ նյութում եթերայուղի ամենաբարձր պարունակությունը դիտվում է գիշերը՝ ժամը 24-4-ի շրջանում (մինչև 0,273%) և կեսօրն անց՝ ժամը 14-17-ի շրջանում (մինչև 0,255%), իսկ ամենացածր պարունակությունը՝ ժամը 11-ին (սկսած 0,143%) և ժամը 20-ին (սկսած 0,157%): Եթերայուղի քանակական և ֆիզիկա-քիմիական ցուցանիշներից տեսակարար կշռի, օպտիկական ակտիվության և եթերային թվի որոշակի մեծացում է նկատվում մեկ տարեկան բույսերում՝ գիշերային ժամերին: Եթերայուղի բեկման ցուցիչի և թթվային թվի դեպքում որոշակի օրինաչափություն չի նկատվում:

Պարզվել է նաև, որ ժ. 4-ից մինչև ժ. 20-ը ընկած ժամանակահատվածում եթերայուղի հիմնական բաղադրիչներից ցիտրոնելլոլի և ներոլի պարունակությունը 18,90-ից մեծանում է մինչև 30,16, ներալի՝ 5,99-13,75, գերանիոլի՝ 4,06-7,31, գերանիալի՝ 8,67-13,89, ցիտրոնելլալի՝ 1,60-2,87%: Մինչև ժամանակ նկատվել է, որ Արարատյան դաշտի հիդրոպոնիկ պայմաններում անանուխային կատվադաղձի եթերայուղի հիմնական բաղադրիչներից գերանիոլի պարունակությունը զգալիորեն պակաս է այլ կենսաերկրաքիմիական մարզերում զրանցված արժեքներից:

**INDICES OF NEPETA CATARIA L. f. CITRIODORA ESSENTIAL OIL
QUANTITATIVE AND PHYSICAL-CHEMICAL CHANGES DURING
A DAY UNDER HYDROPONICS**

**S. K. MAIRAPETYAN, A. E. MANUKYAN, G. V. MAMIKONYAN and Yu. M.
DANGHYAN**

We have observed in the majority of essential oil plants during a day quantitative physical-chemical indices as well as qualitative changes according to the peculiarities of the plant individual development, environmental and climatic changes. So the problem is very important for optimal harvesting hours choice. At first we have carried out experiments on valuable essential oil-bearing and medicinal plant of *Nepeta cataria* L. f. *citriodora* for determination of essential oil quantitative, physical-chemical indices and qualitative changes during a day.

The studies were conducted in 1999 in vegetation period in the Ararat valley. The objects of studies were 1 and 2 years old cultures cultivated in hydroponic experimental station on 5 m² half-industrial installations. 3-15 mm pieces of volcanic slag were used as a carrier. The plants were irrigated by the Davtyan nutrient solution (1N) 1-2 times a day.

The analytical experiments were performed using Hewlett-Packard firm 6890 chromato-massspectrometer. The similarity of composition was determined by Wiley library and comparative analysis.

The results of investigations have shown that:

– the significant changes in essential oil amount during a day have been registered. The highest control of fresh matter was at night (0-4 a.m.) up to 0.273% and by day at 2-5 p.m. (up to 0.225%) and the lowest content was at 11 a.m. (0.143% and higher) and at 8 p.m. (0.157% and higher);

– the plant essential oil physical-chemical characteristics had no significant changes during a day. The essential oil specific weight and essential oil amount increased in 1 year plants at night. Certain regularity was revealed in refraction index and acid number of essential oil.

On the basis of the results obtained and determination of identification of the essential oil composition we have come to a conclusion that catmint essential oil has undergone certain changes. Particularly nerol and citronellol content in essential oil increased from 18.90 to 30.16% at a.m. 4-8 p.m. period, neral content increased from 5.99 to 13.75%, geraniol content - from 4.06 to 7.31%, geranial content - from 8.67 to 13.89%, citronellal from 1.60-2.87%. This phenomenon obviously depends on environmental conditions in daytime and is a result of evaporation of essential oil components (%) and biochemical processes in plants. At the same time catmint essential oil major component geraniol (up to 7.31%) was significantly less than that value registered in biogeochemical region.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян Г.С., Майрапетян С.Х.* Производство розовой герани без почвы. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1976, 134 с.
- [2] *Майрапетян С.Х.* //Сообщ. ИАПиг, 1976, №15, с. 85.
- [3] *Гогия В. Т.* Биохимия субтропических растений. М., Колос, 1984, с. 220.
- [4] *ГФХ* изд., вып. 1. М., Медицина, 1987, с. 287.
- [5] *Лавренков В.К., Лавренова Г.В.* Полная энциклопедия лекарственных растений. Санкт-Петербург, Наука, М., ОЛМА-ПРЕС, 1999, т. 1, с. 591.
- [6] *Майрапетян С.Х.* Культура эфиромасличных растений в условиях открытой гидропоники. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1989, с. 142.
- [7] *Машанов В.И., Кальченко А.К., Лещук Т.Я.* Биологические основы возделывания лаванды. Симферополь, Таврия, 1972, 115 с.
- [8] *Петков В.* Современная фитотерапия. София, Медицина и физкультура, 1988, с. 411.
- [9] *Танасиенко Ф.С.* Эфирные масла. Содержание и состав в растениях. Киев, Наукова думка, 1985, с. 3, 243.
- [10] *Чириков Ю.Ф.* //ДАН СССР, 1950, т. 73, №2, с.405.
- [11] *Шевченко С.В.* // Растительные ресурсы, 1973, т. IX, вып. 4, с. 566.
- [12] *Chalchat Jean-Claude, Lamy Jacques* //Fr., J. Essent. Oil Res. 1997, 9(5), 527 (Eng). CA, 1997, v. 127, №22.
- [13] *Heywood V.H.* Flowering Plants of the World. Oxford-London-Melbourne, Oxford University Press, 1979, p. 239.
- [14] *Mishurova S.S., Mamedova Sh.R.* //Ser. Biol. Nauk, 1989, (3), 11 (Russ). CA, 1990, v. 113, №7.
- [15] *Polunin Oleg* Flowers of Europe. New York-Toronto-London, Oxford University Press, 1969, p. 353.
- [16] *Svoboda Katya, Galambosi Bertalan, Hampson Janice, Hashimoto Toshihiro* // Beitr. Zuechtungsforsch., 1996, 2(1), 377 (Eng), CA, 1997, v. 127, №12.
- [17] *Takatori Masaharu* //Jpn. Kokaai Tokkyo Koho JP 09, 118, 630 [97, 118, 630], 6 May 1997, Appl. 95/300, 721, 25 oct. 1995, (Japan). CA, 1997, v. 127, №3.