

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *ARTEMISIA MARSCHALLIANA* SPRENG. ПРИРОДНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ ДАГЕСТАНА

Ф.А. Вагабова

к.т.н., ст. науч. сотрудник, лаборатория фитохимии и медицинской ботаники,
Горный ботанический сад, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН (г. Махачкала, Россия)
E-mail: fazina@mail.ru

А.М. Алиев

ст. науч. сотрудник, и.о. зав. лабораторией фитохимии и медицинской ботаники,
Горный ботанический сад, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН (г. Махачкала, Россия)
E-mail: aslan4848@yahoo.com

Цель исследования – оценка изменчивости содержания основных компонентов эфирного масла (ЭФ) надземной части образцов *Artemisia marschalliana* Spreng. в зависимости от места произрастания растения для поиска растений-источников с высоким выходом эфирного масла, содержащим наиболее ценные компоненты с точки зрения фармакологической активности.

Материал и методы. Надземная часть *A. marschalliana* собрана в разных природных дагестанских популяциях в фазу цветения 2014 г. Эфирное масло получено методом гидродистилляции (метод Клевенджера) в течение 4 ч из подготовленного общепринятыми способами сухого сырья. Компонентный качественный и количественный анализ выделенных образцов эфирного масла проводился методом хромато-масс-спектрометрии на Shimadzu GCMSQP2010plus на колонке Supelco SLB TM-5 ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме «сплит».

Результаты. Выход ЭФ варьировал в пределах от 0,19 до 0,46% в пересчете на воздушно-сухое сырье. Методом хромато-масс-спектрометрии из образцов ЭФ выделено разное число компонентов, что составило 96,67; 96,54; 97,82% идентифицированных соединений по трем образцам.

Выводы. Впервые приводятся данные по изучению состава эфирного масла из надземной части дикорастущих дагестанских образцов *A. marschalliana*. Сравнение результатов по выходу и компонентному составу ЭФ исследуемых образцов выявило различия по их конечному выходу. Сходство и различие в составе ЭФ, возможно, связано с различными абиотическими факторами среды произрастания, условиями и временем сбора. Полученные результаты позволяют охарактеризовать эфирное масло *A. marschalliana* как источник ценных компонентов, а само растение как перспективное лекарственное сырье.

Ключевые слова: *Artemisia marschalliana* Spreng., эфирное масло, терпеноиды, сесквитерпеноиды, хромато-масс-спектрометрия, популяции.

Для цитирования: Вагабова Ф.А., Алиев А.М. Изучение химического состава эфирного масла надземной части *Artemisia marschalliana* Spreng. природных популяций Дагестана. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2022;25(12):51–59. <https://doi.org/10.29296/25877313-2022-12-08>

Род *Artemisia* (полынь) является одним из самых крупных и широко распространенных родов семейства Asteraceae, включающий более 500 видов, представляющих одно- и двулетние травы и небольшие кустарники, произрастающие в основном в умеренных зонах Европы, Азии и Северной и Америки, Северной и Южной Африки [1–3]. На территории России и сопредельных стран отмечено около 180 видов, встречающихся почти повсеместно во всех районах Кавказа, Казахстана, Средней Азии, на Украине [4, 5]. В Дагестане род *Artemisia* представлен 21 видом [5].

Виды полыни известны с древних времен своими целебными свойствами и использовались для лечения различных заболеваний, таких как малярия, воспаления, рак, инфекции грибками, бактери-

ями и вирусами. В последнее время интерес к видам полыни возрос; научные исследования направлены на выделение и идентификацию их активных компонентов, научную проверку их фармакологического действия для использования различных видов полыни при ряде заболеваний [6]. Основные фитоконпоненты рода *Artemisia* представлены терпеноидами, флавоноидами, кумаринами, стеролами, сесквитерпеновыми лактонами, аминокислотами, дисахаридами, полисахаридами, гликозидами, сапонинами, каротиноидами [3, 7]. Некоторые виды (*A. absinthium*, *A. afra*, *A. annua*, *A. maritima*, *A. scoparia*, *A. vulgaris*) известны большим содержанием терпеноидов по сравнению с другими представителями рода *Artemisia*. Наиболее высоким содержанием флавоноидов и кумаринов отличаются *A. capillaris*, *A. annua*, *A. dra-*

cuniculus и *A. scoparia* [8, 9]. Растения рода *Artemisia* характеризуются широким спектром фармакологической активности: противовирусной, антимикробной, противомаларийной, гепатопротекторной, кровоостанавливающей, бактерицидной, противовоспалительной, ранозаживляющей и др. [3, 4, 8].

Artemisia marschalliana Spreng. (полынь Маршалла, синонимы *A. araratica* Krasch., *A. sosnowskyi* Krasch. & Novopokr.) [5] – многолетний полукустарник высотой 20–80 см, почти без запаха. Корень стержневой, толстый, многоглавый. Цветущие побеги внизу деревенеющие, восходящие. Бесплодные побеги укороченные. Листья сероватые от прижатых волосков или почти голые, верхние – сидячие, перисто-раздельные, нижние – с черешками, дважды и трижды перисто-рассеченные, с остроколючими долями. Цветки в мелких корзинках, не менее 9–10, краевые – пестичные, нитевидно-трубчатые, срединные – обоеполые, трубчатые. Корзинки почти сидячие, яйцевидные, в односторонних кистях. Ареал распространения этого вида полыни – от Европы до Монголии и Кавказа в биомах умеренного пояса [10]. Изредка встречается на степных склонах, песках, каменистых обнажениях, в сосновых борах, вдоль железнодорожных насыпей, на сухих лугах, часто на супесчаных почвах, на лесных полянах. Цветет полынь Маршалла в июле-сентябре [11]. В дагестанской флоре этот вид встречается на сухих склонах, до среднегорного пояса, достигает 15–50 см в высоту, цветет в июле-августе [5].

Полынь Маршалла – слабо изученный вид с точки зрения химического состава, имеется лишь небольшое число работ, посвященных исследованию содержания фенольных соединений, эфирного масла [12–15]. Так, в литературе приводятся данные о компонентном составе эфирного масла надземной части *Artemisia campestris* var. *marschalliana* (Spreng.) Poljak., собранной в Турции, и антимикробной активности его [12, 15]. Определено количественное содержание флавоноидов, оксикоричных кислот, дубильных веществ и эфирного масла, а также идентифицированы фенольный состав травы и компонентный состав эфирного масла полыни Маршалла, собранной в разные фазы вегетации на территории Украины [13]. Из образцов полыни Маршалла флоры Азербайджана идентифицированы α -сantonин, артемизин и его производное ацетилартемизин, в кото-

рых лактонные циклы находятся в *транс*-положении [14].

Ц е л ь р а б о т ы – оценка накопления и компонентного состава эфирного масла в образцах полыни Маршалла, собранных в разных природных дагестанских популяциях, а также изменчивости содержания основных компонентов эфирного масла в зависимости от места произрастания растения для поиска растений-источников с высоким выходом эфирного масла, содержащим наиболее ценные компоненты с точки зрения фармакологической активности.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Надземная часть *A. marschalliana* собрана в период цветения в 2014 г. с трех географических точек Дагестана (см. таблицу). Высушенное и измельченное по общепринятой методике растительное сырье подвергли гидродистилляции на аппарате Клевенджерера для получения эфирного масла в течение 4 ч. Выход эфирного масла определяли в объемных процентах в пересчете на массу воздушно-сухого сырья [16]. Компонентный анализ образцов эфирного масла проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010plus на колонке Supelco SLB TM-5 ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме «сплит». В качестве газа-носителя использовали гелий высокой чистоты (99,9999 %) с расходом 1 мл/мин. Температуру колонки повышали от 60 °С (время выдержки 4 мин) до 150 °С со скоростью 10 °С/мин, затем до 280 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 280 °С, интерфейса и детектора – 250 °С. Ионизацию осуществляли электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Ток катодной эмиссии – 150 мкА, диапазон регистрируемых ионов 45–500 m/z. Идентификацию компонентов проводили с помощью библиотек масс-спектров NIST08 и FFNSC. Перед анализом навеску разбавляли n-гексаном в 500 раз; 1 мл разбавленной навески вводили с разделением 1:40 [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают результаты исследования, образцы надземной части *A. marschalliana* варьировали как по содержанию эфирного масла (от 0,19 до 0,46% от воздушно сухого сырья), так и по цвету (от светло-желтого до зеленого с изумрудным оттенком) (таблица).

**Таблица. Компонентный состав эфирного масла надземной части образцов
A. marschalliana Spreng. природных популяций Дагестана, сбор 2014 г., фаза цветения**

Время удерживания, мин,	Название компонентов	Содержание компонентов, %		
		1*	2**	3***
1	2	3	4	5
8.450	α -Пинен	15,54	3,62	4,09
9.260	Бензальдегид	–	0,24	–
9.505	Сабинен	1,36	0,42	0,30
9.661	β -Пинен	8,24	14,52	12,19
9.887	Мирцен	0,68	0,98	1,17
10.029	Не идент.	0,18	–	–
10.772	p-Цимен	0,34	5,20	2,31
10.898	Лимонен	6,51	8,25	8,6
10.986	Транс- β -оцимен	0,64	3,67	2,11
11.526	γ -Терпинен	0,51	1,31	0,37
12.546	Хризантон	–	–	0,31
12.723	β -Туйон	–	–	0,29
12.897	Алло-оцимен-(4E,6Z)	0,34	1,18	0,61
13.217	Транс-пинокарвеол	Следы	Следы	0,29
13.403	Камфора	–	0,59	0,25
13.673	Пинокарвон	Следы	0,29	0,30
13.729	Умбеллулон	0,17	–	–
13.935	Терпинен-4-Ол	0,22	0,24	Следы
14.177	Миртенал	Следы	Следы	0,35
14.608	Цитронеллол	0,30	–	–
14.860	Пулегон	–	0,72	–
15. 592	2,4-Пентадиинилбензен	Следы	9,38	3,44
16.413	δ -Элемен	0,65	1,29	2,75
16.509	Цитронеллилацетат	0,55	Следы	–
16.662	Нерилацетет	0,30	–	–
16.983	Геранилацетат	0,17	Следы	Следы
17.175	α -Копаен	0,29	Следы	0,19

Фармацевтическая химия

1	2	3	4	5
17.243	7-Эпи-сесквитуйен	0,77	Следы	–
17.292	Не идент.	—	0,52	–
17.379	β -Элемен	9,55	Следы	0,36
17.930	β -Кубубен	0,70	–	0,26
17.989	<i>Транс</i> -кариофиллен	4,63	9,83	13,84
18.130	Каларен	0,41	Следы	–
18.291	<i>Транс</i> - β -фарнезен	0,96	2,12	4,36
18.382	Изогермакрен D	0,29	Следы	–
18.537	α -Химокларен	0,57	–	–
18.603	α -Хумулен	0,32	0,70	0,88
18.691	<i>Транс</i> -9-эпи-кариофиллен	Следы	0,28	0,37
18.827	γ -Куркумен	0,32	1,8	1,51
18.879	α -Куркумен	0,48	3,37	4,39
18.950	Пентадецен	4,45	0,86	1,31
19.045	γ -Кадинен	4,22	0,61	3,22
19.207	<i>Цис</i> - γ -бисаболен	2,38	–	–
19.314	Гермакрен B	1,22	–	–
19.393	Не идент.	0,70	–	–
19.637	δ -Кадинен	0,40	Следы	0,38
20.255	<i>Транс</i> -неролидол	0,44	0,25	Следы
20.315	Не идент.	Следы	0,76	0,15
20.406	Цитронеллилбутират	0,45	1,27	0,85
20.820	Спатуленол	3,69	11,69	12,53
20.953	Оксид кариофиллен	0,92	7,62	9,00
21.413	Хумулен эпоксид II	–	0,41	0,51
21.773	Не идент.	–	0,77	0,54
21.977	α -Кадинол	0,24	2,25	2,69
22.108	(9Z,12E)- Тетрадекадиенол	Следы	0,31	–
22.320	Не идент.	–	0,49	0,71
22.511	Не идент.	0,26	–	0,44
22.542	Не идент.	–	0,37	0,34

1	2	3	4	5
22.656	Не идент.	–	0,65	–
22.778	α -Бисаболол	21,63	Нет	Нет
22.863	Не идент.	0,53	–	–
22.968	6-Изопропенил-4,8а-диметил -1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидронафтаален-2-ол	0,23	Следы	Следы
23.180	Фарнезол	–	0,33	Следы
23.275	Не идент.	0,35	–	–
23.617	Не идент.	0,63	–	–
23.978	Не идент	0,68	–	–
25.599	2-Оксооктановая кислота	0,38	—	–
27.757	n-Гексадекановая	следы	0,45	0,67
29.088	Фалькаринол	0,21	0,39	0,77
Выход эфирного масла, %		0,46; масло светло-желтого цвета	0,32; масло зеленого цвета с изумрудным оттенком	0,19; масло желтого цвета

Примечание: 1* – окрестности села Ботлих, 720 м над у. м., 14.07.14; 2** – окрестности села Цудахар, 1100 м над у. м., 27.07.14; 3*** – окрестности села Чарода, 1490 м над у. м., 07.07.14.

В каждом образце эфирного масла выявлено разное число компонентов: 51 соединение (6 не идент.), 41 (6), 42 (5), что составляет 96,67; 96,54 и 97,82% идентифицированных соединений от общей массы эфирного масла соответственно. Основные соединения (содержание которых составляет выше 1%) в первом образце – 12 (α -пинен, β -пинен, сабинен, лимонен, β -элемен, *транс*-кариофиллен, 1-пентадецен, γ -кадинен, *цис*- γ -бисаболен, гермакрен В, спатуленол, α -бисаболол); во втором – 17 (α -пинен, β -пинен, лимонен, *транс*- β -оцимен, γ -терпинен, аллооцимен-(4E,6Z), 2,4-пентадиинилбензен, δ -элемен, *trans*-кариофиллен, *trans*- β -фарнезен, γ -куркумен, α -куркумен, цитронилбутират, спатуленол, кариофиллен оксид, α -кадиол); в третьем – 17 (α -пинен, β -пинен, мирцен, р-цимен, лимонен, *транс*- β -оцимен, 2,4-пентадиинилбензен, δ -элемен, *транс*-кариофиллен, *транс*- β -фарнезен, γ -куркумен, α -куркумен, 1-пентадецен, γ -кадинен, спатуленол, кариофиллен оксид, α -кадиол). Результаты в таблице показывают сильный разброс в количественном и качественном составе исследуемых образцов эфирных масел. Так, общими основными со-

единениями для всех образцов эфирного масла являются изомеры α -, β -пинены, лимонен, *транс*-кариофиллен, спатуленол. Характерной особенностью первого образца эфирного масла является наличие в качестве мажорных соединений β -элемена, гермакрена В, *цис*- γ -бисаболена, сабинена, γ -кадинена, α -бисаболола. Общим для первого и третьего образцов выявлен 1-пентадецен. Что касается второго и третьего образцов эфирного масла, то между ними много сходства, а именно, общими для являются р-цимен, *транс*- β -оцимен, 2,4-пентадиинилбензен, δ -элемен, *транс*- β -фарнезен, α -ка-динол, изомеры α -, γ -куркумена. Разнятся эти два образца по содержанию аллооцимена-(4E,6Z), γ -терпинена, цитронилбутирата (второй образец) и мирцена (третий образец).

Известно, что вариации в химическом составе лекарственных растений, в частности накопление и состав эфирных масел видов полыни, сильно зависят от многих факторов (времени сбора и сушки сырья, стадии развития, географического региона, сезона и экологических и климатических условий, а также генетических факторов [18–20]. Авторы

[18] в результате анализа основных компонент (РСА) и агломеративной иерархической кластеризации (АНС) пришли к выводу, что нет существенного влияния типа почвы на состав эфирного масла рода *Artemisia*, в то же время существует корреляция между образцами внутри вида и географической удаленностью мест, из которых эти образцы были собраны.

Так, по популяциям наблюдается сильный разброс мажорных соединений, таких как 2,4-пентадинилбензен, β -элемен, спатуленол, кариофиллен оксид, α -кадинол. Некоторые соединения, показывая высокий выход, обнаружены только в одном образце эфирного масла (образец *A. marschalliana*, собранный в окрестностях села Ботлих) – *цис*- γ -бисаболен, гермакрен В, α -бисаболол.

Выявленный перечень монотерпеновых соединений показывает, что в разнообразии их, помимо ациклических углеводородов (*транс*- β -оцимен, *allo*-оцимен-(4E,6Z), мирцен) и моноциклических углеводородов (*р*-цимен, γ -терпинен, сабинен), большую роль играют моноциклический терпен лимонен и бициклические терпены изомеры α - и β -пинены. Как видно из таблицы, содержание бициклических монотерпенов пинанового ряда в образцах эфирных масел, кроме α - и β -пиненов, составляет минимальное количество.

Среди соединений сабинанового ряда выделяются сабинен, γ -терпинен, *р*-цимен и лимонен.

Известно, что в результате первого типа циклизации фарнезильного катиона после отрыва фосфатной группы могут образоваться (E,E)-макроциклы, такие как в нашем случае *транс*-кариофиллен, α -гумулен, кариофиллен<9-эпи-(E)->, кариофиллен оксид, гермакрен В, изогермакрен D, а в результате второго – возможна стадия изомеризации двойной связи в неролидолный катион с дальнейшей стабилизацией (Z,E)-гермакренового цикла в кадинаны и бисаболаны [21, 22]. Как видим, в эфирном масле полыни Маршалла, собранной из разных мест, второй тип циклизации играет существенную роль, так как соответствующие сесквитерпеноиды (α -кадинол, δ -кадинен, γ -кадинен, *цис*- γ -бисаболен, α -бисаболол) содержатся как в минорном, так и в мажорном количествах.

Среди сесквитерпенов максимальные значения показали соединения ряда элеманов (δ -элемен и β -элемен для первого образца эфирного масла); ряда кариофилланов (*транс*-кариофиллен, кариофиллен<9-эпи-(E)-, оксид кариофиллен, гумулен эпоксид II, α -гумулен); ряда бисаболанов (α -би-

саболол, *цис*- γ -бисаболен); ряда аромадендранов (спатуленол). Относительно меньший вклад среди сесквитерпеноидов внесли соединения ряда гермакранов (гермакрен В, изогермакрен D), ряда кадинанов (γ -кадинен, δ -кадинен, α -кадинол).

Сравнивая полученные результаты с ранее приведенными источниками, можно отметить, что по накоплению эфирного масла дагестанские образцы беднее (0,19–0,46%), чем образцы, собранные на территории Украины [13], выход эфирного масла из которых наблюдается в пределах от 0,20 до 2% в зависимости от фазы вегетации растения. Эфирное масло представляет собой светло-зеленую, слегка вязкую консистенцию. Окраска эфирного масла дагестанских образцов полыни Маршалла меняется в более широком диапазоне. Отличаются дагестанские образцы эфирного масла полыни Маршалла от украинских образцов и по компонентному составу. Так, среди идентифицированных 40 компонентов основными соединениями (содержание которых выше 1%) являются хризантенол (39,63%), хризантенилацетат (13,13%), 1,8-цинеол (9,67%), камфора (9,06%). В меньших количествах найдены: борнеол (5,70%), пинокарвон (3,13%), спатуленол (2,87%), терпинен-4-ол (2,36%), β -эвдесмол (2,05%) [13]. Согласно данным [12], из 45 идентифицированных соединений эфирного масла *Artemisia campestris var. marschalliana* (Spreng.) Poljak, собранной в природных условиях Турции, главными компонентами были бензен (17,34%), β -пинен (10,54%), спатуленол (10,45%), 1-фенилпента-2,4-диин (8,06%), оксид кариофиллен (6,93%), аценафтилен (6,31%), лимонен (4,45%), α -пинен (3,70%), β -мирцен (3,23%). По сравнению с турецкими, в дагестанских образцах основных компонентов (содержание которых выше 1%) больше, но заявленные мажорные соединения совпадают. По количественному содержанию основные соединения эфирного масла полыни, собранной в Турции, находятся в близких пределах с нашими результатами. Имеется еще одна работа, авторы которой сравнили компонентный состав эфирных масел из цветков и листьев *A. marschalliana*, произрастающей в регионе восточный Азербайджан в Иране [15]. Так, из 31 и 29 идентифицированных компонентов эфирного масла листьев и цветков полыни Маршалла основными являются спатуленол (27,7 и 24,7%), сложный эфир этилгексилпропионат (11,2 и 17,3%), бициклогермакрен (9,2 и 10,0%), оксид кариофиллен (8,8 и 7,7%), гермакрен D (5,1

и 9,7%) соответственно. Поскольку мы изучали компонентный состав надземной части полыни Маршалла в целом, то некорректно сравнивать эти результаты. Однако следует отметить, что содержание оксида кариофиллена в листьях и цветках в целом близко к содержанию его в траве из двух дагестанских популяции (окрестности села Цудухар, 1100 м над уровнем моря и окрестности села Чарода, 1490 м над уровнем моря). Кроме того, в обоих образцах эфирного масла содержание сесквитерпенов (72,2 и 69,8%) превышает содержание монотерпенов (0,9 и 3,7%) и алифатических соединений (21,5 и 14,0%) соответственно [15].

Полученные результаты показали, что компонентный состав эфирного масла изучаемого вида полыни в условиях Дагестана претерпевает определенные изменения. Интересно отметить, что в зависимости от места сбора лекарственного растения наблюдается изменчивость как в накоплении эфирного масла, так и в его компонентном составе. В эфирном масле дагестанских образцов обнаружен ряд соединений (изомеры пиненов, спатуленол, бисаболол, бесаболон, лимонен, *транс*-кариофиллен, δ - и β -элемены, α - и γ -куркумены, *транс*- β -фарнезен, 2,4-пентадиинилбензен), что позволяет оценить эти масла в качестве источников этих ценных соединений. Так, из мажорных соединений, прежде всего, отметим изомеры пиненов (α - и β -) как важный компонент для синтеза камфоры и многих других веществ.

Исследованное эфирное масло образцов полыни Маршалла содержит в качестве основных соединений *транс*- β -кариофиллен, кариофиллен оксид, α -кариофиллен (α -гумулен), представляющие собой растительные соединения, входящее в состав бициклических сесквитерпенов, получаемых из большого количества пряных и пищевых растений. Они проявляют противовоспалительное, антиканцерогенное, противомикробное, антиоксидантное, обезболивающее, нейропротекторное, инсектицидное действие [23–26]. *Транс*-кариофиллен, обнаруженный во многих цветковых растениях, показывает сильное нейропротекторное действие при различных неврологических расстройствах (оказывает церебральный противовоспалительный эффект) [25]. Кариофиллен оксид, также часто встречающийся в эфирных маслах лекарственных растений рода *Artemisia*, продемонстрировал сильную цитотоксическую активность в отношении некоторых линий раковых клеток (HepG2, AGS, HeLa) Гепатоцеллюлярная карци-

нома (HepG2) является третьей по распространенности причиной смерти от рака во всем мире, которая часто диагностируется на поздних стадиях и имеет плохой прогноз, несмотря на недавние достижения в диагностике и лечении [26].

Обнаруженный в образце эфирного масла *A. marschalliana*, собранной в окрестностях села Ботлих, α -бисаболол представляет собой природный моноциклический сесквитерпеновый спирт. Он содержится в максимальном количестве в эфирных маслах ромашки (*Matricaria chamomilla*) и других лекарственных растений. Издавна используется в косметике из-за его целебных свойств для кожи. Установлено, что (-)- α -бисаболол обладает разнообразной биологической активностью (депигментация, противогрибковая, противоопухолевая, гастропротекторная, противовоспалительная). Широко используется и в некосметических продуктах [27].

Спатуленол представляет собой трициклический сесквитерпеновый спирт, основной скелет которого подобен азуленам. Впервые был выделен спатуленол в виде бесцветного вязкого соединения с земляно-ароматным запахом и горько-пряным вкусом из эфирного масла *Artemisia vulgaris* L. и *Artemisia dracunculus* L. в 1975 г. [28]. Название «азулен» происходит от испанского слова «azul», что означает синий. Азулен, которое вырабатывается в растениях как реакция на стресс, обладает разнообразной биологической активностью и широко применяется в виде различных средств в медицине при кожных заболеваниях, для увлажнения и успокоения раздраженной кожи, снятия липкости после депиляции и бритья [29].

Минорные соединения играют не менее важную роль в оценке эфирного масла. Так, эпоксид гумулена II, представляющий собой соединение, содержащее циклический эфир с тремя кольцевыми атомами (один атом кислорода и два атома углерода), обнаружен, но не определен количественно, в нескольких различных пищевых продуктах, таких как алкогольные напитки, душистый перец (*Pimenta dioica*), имбирь (*Zingiber officinale*), травы и специи (*Rosmarinus officinalis*) [30].

Фалькаринол (каротатоксин или панаксинол) – жирный спирт, полиин с двумя тройными углерод-углеродными связями и двумя двойными связями, натуральный пестицид, найденный в моркови (*Daucus carota*), красном женьшене (*Panax ginseng*) и плюще. Как токсин, он защищает корни от грибковых заболеваний, таких как солодковая

гниль, которая вызывает появление черных пятен на корнях во время хранения. Также имеются сведения, что фалькаринол оказывает помощь в предотвращении рака толстой кишки [31]. Кроме того, фалькаринол является раздражителем, который может вызывать аллергические реакции и контактный дерматит [32].

ВЫВОДЫ

Впервые во флоре Дагестана исследован химический состав эфирного масла перспективного и малоизученного вида *A. marschalliana*. Содержание эфирного масла надземной части полыни Маршалла, собранной в различных популяциях Дагестана, лежит в пределах от 0,19 до 0,46%.

В результате хромато-масс-спектрометрии в трех образцах идентифицировано разное число соединений: 51 (96,67%), 41 (96,54%), 42 (97,82%). Главными для каждого образца являются 12, 17, 17 соединений, а общими для всех образцов (популяций) – 5 соединений (α -, β -пинены, лимонен, транс-кариофиллен, спатуленол). Ботлихская популяция *A. marschalliana* сильно разнится по качественному и количественному составу эфирного масла от других двух популяций (цудахарской и чародинской), в то время как две последние очень близки между собой. Наличие некоторых мажорных соединений (β -элемена, гермакрена В, *cis*- γ -бисаболена, сабинена, γ -кадинена, α -бисаболола) в эфирном масле полыни Маршалла ботлихской популяции, отсутствующих в других популяциях, дает основание разделить образцы по химотипам.

Полученные результаты по компонентам эфирного масла природных образцов *A. marschalliana* позволяют использовать данный вид полыни, а также эфирное масло из них в качестве источника соединений с высокой биологической активностью. Кроме того, образцы *A. marschalliana* с ценными компонентами в эфирном масле возможно использовать в интродукционном опыте.

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. Koul B., Taak P., Kumar A. et al. The Artemisia Genus: A Review on Traditional Uses, Phytochemical Constituents, Pharmacological Properties and Germplasm Conservation. *J Glycomics Lipidomics*. 2017; 7(1): 142. <https://doi.org/10.4172/2153-0637.1000142>.
2. Pieracci Y., Vento M., Pistelli L., et al. Halophyte Artemisia caerulescens L.: Metabolites from *in vitro* Shoots and Wild Plants. *Plants*. 2022; 11: 1081. <https://doi.org/10.3390/plants11081081>.
3. Bisht D., Kumar D., Kumar D., et al. Phytochemistry and pharmacological activity of the genus Artemisia. *Arc. Pharm. Res.* 2021; 44(5): 429–474. <https://doi.org/10.1007/s12272-021-01328-4>.
4. https://ru.wikipedia.org/wiki/Полынь_полевая.
5. Муртазалиев Р. А. Конспект флоры Дагестана. Отв. ред. чл.-корр. РАН Р.В. Камелин. Махачкала: «Эпоха». 2009; 3: 304 (Murtazaliev R. A. Konspekt flory Dagestana. Otv. red. chl.-korr. RANR.V. Kamelin. Mahachkala: «Jepoha». 2009; 3: 304).
6. Martínez M. J. A., Del Olmo L.M.B., Ticona L.A., Benito P.B. Chapter 2 - The Artemisia L. Genus: A Review of Bioactive Sesquiterpene Lactones. *Studies in Natural Products Chemistry*. 2012; 37: 43-65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59514-0.00002-X>
7. Ochkur A. V., Kovaleva A. M., Kolesnik Ya. S. Amino-acid composition of subgenus Artemisia herbs. *Chemistry of Natural Compounds*. 2013; 49(3).
8. Bora K. S., Sharma A. The Genus Artemisia: A Comprehensive Review. *Pharmaceutical Biology*. 2011; 49(1):101–109. <https://doi.org/10.3109/13880209.2010.497815>
9. Geissman T.A. Sesquiterpenoid Lactones of Artemisia Species. I. Artemisia princeps Pamp. *The Journal of Organic Chemistry*. 1966; 31(8): 2523–2526. <https://doi.org/10.1021/jo01346a022>
10. <https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:179787-1>
11. https://bg.sfedu.ru/Virt_Herb/plants/art_mar.html
12. Kirbağ S., Bağcı E., Civelek Ş., Kurşat M. Antimicrobial properties and essential oils compositions of Artemisia L. subgen. Drancuculus (Bess.) Rydb. *taxa. Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*. 2019; 20(2): 144–149.
13. Доля В.С., Мозуль В.И., Вертуй М.Н. Изучение химического состава Artemisia marschalliana Spreng. http://www.rus-nauka.com/8_DN_2011/Biologia/7_82357.doc.htm (Dolja V.S., Mozul' V.I., Vertij M.N. Izuchenie himicheskogo sostava Artemisia marschalliana Spreng. http://www.rus-nauka.com/8_DN_2011/Biologia/7_82357.doc.htm).
14. Керимли Э.Г., Алескерова А.Н., Серкеров С.В. Сесквитерпеновые лактоны надземной части Artemisia campestris (var. marschalliana) Spreng. *Химия растительного сырья*. 2022; 2: 129–135. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210567> (Kerimli Je.G., Aleskerova A.N., Serkerov S.V. Seskviterpenovye laktony nadzemnoj chasti Artemisia campestris (var. marschalliana) Spreng. *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2022; 2: 129–135. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220210567>).
15. Mirshojai S., Masoudi S. Comparison of the Essential Oils from Leaves and Flowers of Artemisia marschalliana Sprangel. from Iran. 24th Iranian Seminar of Organic Chemistry Azarbaijan Shahid Madani University. 2016; p.127.
16. Государственная фармакопея Российской Федерации, 14 изд. Общие фармакопейные статьи: ОФС.1.5.2.0001.15 Эфирные масла, ОФС.1.5.3.0010.15 Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. МЗ РФ. М. 2018 (Gosudarstvennaja farmakopeja Rossijskoj Federacii, 14 izd. Obshhie farmakopejnye stat'i: OFS.1.5.2.0001.15 Jefirnye masla, OFS.1.5.3.0010.15 Opredelenie soderzhanija jefirnogo masla v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i lekarstvennyh rastitel'nyh preparatah. MZ RF. M. 2018).

17. *Majdoub S., Mokni E., Muradalievich A.A., Piras A., Porcedda S., et al.* Effect of pressure variation on the efficiency of supercritical fluid extraction of wild carrot (*Daucus carota subsp. maritimus*) extracts. *Journal of Chromatography B.* 2019; 1125: 121713. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.121713>
18. *Ickovski J. D., Jovanović O. P., Zlatković B. K., Đorđević M. M. et al.* Variations in the composition of essential oils of selected *Artemisia* species as a function of soil type. *J. Serb. Chem. Soc.* 2021; 86(12) 1259–1269. <https://doi.org/10.2298/JSC210803094I>
19. *Amine S., Bouhrim M., Mechchate H., Ailli A. et al.* Influence of Abiotic Factors on the Phytochemical Profile of Two Species of *Artemisia*: *A. herba alba* Asso and *A. mesatlantica* Maire. *Int. J. Plant Biol.* 2022; 13: 55–70. <https://doi.org/10.3390/ijpb13020007>
20. *Khan T.A., Mazid M., Mohammad F.* Status of secondary plant products under abiotic stress: an overview. *Journal of Stress Physiology & Biochemistry.* 2011; 7(2): 75–98
21. *Шаварда А.Л., Буданцев А.Л.* Анализ эфирного масла *Dracocephalum oblongifolium* (*Lamiaceae*) с использованием полной двумерной хроматографии. Растительные ресурсы. 2013; 1: 107–117 (Shavarda A.L., Budancev A.L. Analiz jefirnogo masla Dracocephalum oblongifolium (Lamiaceae) s ispol'zovaniem polnoj dvumernoj hromatografii. *Rastitel'nye resursy.* 2013; 1: 107–117).
22. *Degenhardt J., Kollner T., Gershenzon J.* Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochem.* 2009; 70: 1621–1637.
23. *Fidy K., Fiedorowicz A., Strzadala L., Szumny A.* β -caryophyllene and β -caryophyllene oxide—natural compounds of anticancer and analgesic properties. *Cancer medicine.* 2016; 5(10): 3007–3017.
24. *Govindarajan M., Rajeswary M, Hoti S.L., Bhattacharyya A., et al.* Eugenol, α -pinene and β -caryophyllene from *Plectranthus barbatus* essential oil as eco-friendly larvicides against malaria, dengue and Japanese encephalitis mosquito vectors. *Parasitol Res.* 2016;115(2):807–15. <https://doi.org/10.1007/s00436-015-4809-0>
25. *Liu H., Song Z., Liao D., Zhang T., et al.* Neuroprotective effects of trans-caryophyllene against kainic acid induced seizure activity and oxidative stress in mice. *Neurochemical research.* 2015; 40(1): 118–123.
26. *Jun N. J., Mosaddik A., Moon J. Y., Ki-Chang J., et al.* Cytotoxic activity of [β]-Caryophyllene oxide isolated from jeju guava (*Psidium cattleianum* Sabine) leaf. *Records of Natural Products.* 2011; 5(3): 242.
27. *Kim S., Jung E., Kim J.H., Park Y.H., Lee J., Park D.* Inhibitory effects of (–)- α -bisabolol on LPS-induced inflammatory response in RAW264. 7 macrophages. *Food and Chemical Toxicology.* 2011; 49(10): 2580–2585. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.06.076>
28. *Juell S.M.K., Hansen R., Prof. Dr. Hellmut Jork H.* Neue Substanzen aus ätherischen Ölen verschiedener *Artemisia*-Species, 1. Mitt.: Spathulenol, ein azulenogener Sesquiterpenalkohol. *Archiv der Pharmazie.* 1976; 309(6): 458–466. <https://doi.org/10.1002/ardp.19763090605>
29. *Elsharkawy E., Alshathly M., Helal M.* Anti-inflammatory and Chemical Composition of Two Plants Family Asteraceae Growing in Saudi Arabia. *J. Chem. Chem. Eng.* 2014; 8:157–162. <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0038210>
30. *Purup S., Larsen Eric, Christensen, L. P.* Differential Effects of Falcarinol and Related Aliphatic C17-Polyacetylenes on Intestinal Cell Proliferation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2009; 57 (18): 8290–8296 <https://doi.org/10.1021/jf901503a>
31. *Machado S., Silva E., Massa A.* Occupational allergic contact dermatitis from falcarinol. *Contact Dermatitis.* 2002; 47(2): 109–125. https://doi.org/10.1034/j.1600-0536.2002.470210_5.x

Поступила 28 сентября 2022 г.

STUDYING THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL OF THE ABOVEGROUND PART OF *ARTEMISIA MARSCHALLIANA* SPRENG. NATURAL POPULATIONS OF DAGESTAN

© F.A. Vagabova, A.M. Aliev, 2022

F.A. Vagabova

Ph.D. (Eng.), Senior Research Scientist, Laboratory of Phytochemistry and Medical Botany, Mountain Botanical Garden, Dagestan Federal Research Center of RAS (Makhachkala, Russia)
E-mail: fazina@mail.ru

A.M. Aliev

Head of Laboratory of Phytochemistry and Medical Botany, Mountain Botanical Garden, Dagestan Federal Research Center of RAS (Makhachkala, Russia)
E-mail: aslan4848@yahoo.com

The purpose of the study is to assess the variability of the content of the main components of the essential oil (EO) of the aerial part of *Artemisia marschalliana* Spreng. samples from the place of plant growth in order to search for source plants with a high yield of essential oil containing the most valuable components in terms of pharmacological activity.

Material and methods. The aerial part of *A. marschalliana* was collected in different natural Dagestan populations during the flowering phase in 2014. The essential oil was obtained by hydrodistillation (Clevenger method) for 4 hours from dry raw materials prepared by conventional methods.

Results. The EO yield varied from 0.19% to 0.46% in terms of air-dry raw material. As a result of chromato-mass spectrometry, a different number of components (41–51) was isolated from the EO samples, which amounted to 96,67%; 96,54%; 97,82% of identified compounds from samples, respectively. The main common components of the EO of all populations are isomers of α -, β -pinenes, limonene, *trans*-caryophyllene, spatulenol. In terms of quantity and qualitative composition of the main oil compounds, samples of *A. marschalliana* collected in the vicinity of the villages of Tsudahar (1100 m a.s.l.) and Charoda (1490 m a.s.l.) correspond to each other. The EO sample (Botlikh population) is very different from the samples of the other two populations, which makes it possible to judge the presence of two chemotypes of *A. marschalliana* in the flora of Dagestan.

Conclusions. For the first time, data are presented on the study of the composition of the essential oil from the aerial parts of wild Dagestan samples of *A. marschalliana*. Comparison of the results on the yield and component composition of the EO of the studied samples revealed a difference in the final yield of EO, similarity and difference in the composition of essential oils, which may be due to various abiotic factors of the growing environment and conditions, time of collection. The results obtained make it possible to characterize the EO of *A. marschalliana* as a source of valuable components, and the plant itself as a promising medicinal raw material.

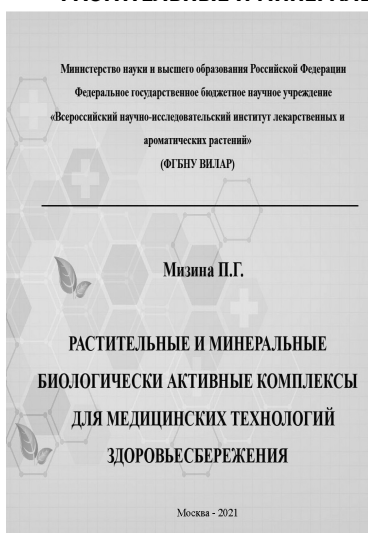
Key words: *Artemisia marschalliana* Spreng., essential oil, terpenoids, sesquiterpenoids, gas chromatography-mass spectrometry, populations.

For citation: Vagabova F.A., Aliev A.M. Studying the chemical composition of the essential oil of the aboveground part of *Artemisia marschalliana* Spreng. Natural populations of Dagestan. Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2022;25(12):51–60. <https://doi.org/10.29296/25877313-2022-12-08>



ИЗДАНИЯ ФГБНУ ВИЛАР

РАСТИТЕЛЬНЫЕ И МИНЕРАЛЬНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ



Автор: Мизина П.Г.

Монография содержит краткую информацию об использовании в нашей стране некоторых природных компонентов в оздоровлении человека. Обобщены материалы литературных данных и результаты собственных исследований по различным природным компонентам растительного и минерального происхождения, которые используются в медицинских технологиях здоровьесбережения. Материал данной монографии ни в коей мере не является справочником по терапии тех или иных патологий с применением природных биологически активных компонентов, поэтому в ней не содержатся конкретные рецепты и рекомендации по их использованию.

Целью краткого обобщения имеющейся информации по некоторым природным биологически активным комплексам является необходимость снова и снова обратить внимание специалистов и всех интересующихся вопросами здоровьесбережения на то, что в природе заложены огромные запасы оздоровительных компонентов, которые можно успешно использовать, но (!) при условии наличия глубоких знаний и профессиональных умений по их назначению и применению.

Монография рассчитана на специалистов в области медицинских технологий здоровьесбережения, научных работников, аспирантов, магистров, бакалавров, студентов и ни в коей мере не является рекламой тех или иных природных компонентов.

Материал данной работы может быть интересен и широкому кругу читателей.

**По вопросам приобретения книг и монографий обращаться в ФГБНУ ВИЛАР:
117216, г. Москва, ул. Грина, д. 7; +7 (495) 338-11-09; e-mail: vilarnii@mail.ru
<http://vilarnii.ru/institute/our-publications/>**