

УДК 633.8:582.929.4:581.559(477.75)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *HYSSOPUS OFFICINALIS* L.

В.Д. РАБОТЯГОВ, А.Н. ШИБКО

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр, г. Ялта

Впервые приведены данные о содержании и компонентном составе эфирного масла трех форм вида *Hyssopus officinalis* в условиях предгорной зоны Крыма. Идентифицировано 41 терпеновое соединение. Основными являются пинокамфон (до 60%) и изопинокамфон (до 61%). Выделен у *Hyssopus officinalis* сортообразец с содержанием линалоола – 34,88%, изопинокамфона — 33,38%, пинокамфона — 2,94% для селекции.

Ключевые слова: *Hyssopus officinalis*, пинокамфон, изопинокамфон, эфирное масло, компонент, изменчивость, надземная масса.

Введение

Химическая природа эфирных масел весьма сложна, но в общих чертах представляет собой смесь органических веществ, основными из которых являются терпены ациклического и циклического строения с той или иной долей преобладания какого-либо компонента. В результате длительного накопления опыта исследований эфирных масел рядом авторов были предложены биогенетические схемы, согласно которым компоненты эфирного масла образуются в результате последовательных превращений [2, 3, 6, 7, 9]. Согласно существующим взглядам, каждое превращение одного терпенового соединения в другое контролируется одним геном, кодирующим синтез соответствующего фермента. При отсутствии соответствующего фермента последовательность реакций биосинтеза останавливается и происходит накопление предшественника, что в конечном итоге и определяет компонентный состав эфирного масла конкретного вида.

Анализ доступной нам литературы, посвященной изучению компонентного состава эфирного масла иссопа лекарственного, показал, что сведения по этому вопросу весьма отрывочные и подчас противоречивые. Чаще всего приводятся сводные данные по количественному содержанию доминирующих компонентов, в отдельных случаях присутствует анализ компонентного состава различных морфологических форм [1, 4, 5, 8, 10, 11]. Практически отсутствуют данные о внутривидовой изменчивости компонентного состава эфирного масла иссопа лекарственного, о коррелятивных связях между отдельными терпеноидными соединениями, об особенностях химического состава эфирного масла в различных частях растения. В связи с вышеуказанным нами были проведены исследования, направленные на изучение изменчивости компонентного состава эфирного масла у иссопа лекарственного, с целью селекции.

Объекты и методы исследования

Исследования проводили в условиях ЮБК в Никитском ботаническом саду с 2007 по 2012 гг. Материалом для изучения служили растения, полученные из семенного потомства *Hyssopus officinalis* L. (белоцветковая форма – f. albus, синецветковая — f. cyaneus, розоцветковая – f. ruber).

Учет урожая проводили в период массового цветения растений. Сырье срезали вручную и сразу же взвешивали. Массовую долю эфирного масла определяли методом гидродистилляции на аппаратах Клевенджера из свежесобранного сырья. Компонентный состав эфирного масла исследовали на хроматографе Agilent

Technology 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973N. Компоненты эфирных масел идентифицировали по результатам поиска полученных в процессе хроматографирования масс-спектров химических веществ, входящих в исследуемые смеси, с данными библиотеки масс-спектров NIST02 (более 174000 веществ). Индексы удерживания компонентов рассчитывали по результатам контрольных анализов эфирных масел с набором нормальных алканов [17].

Результаты и обсуждение

Изучение компонентного состава эфирного масла семенной популяции иссопа лекарственного показало, что внутривидовой состав эфирного масла из надземной массы сырья довольно разнообразен и состоит из следующих основных компонентов: пинокамфон, изопинокамфон, α - и β -пинен, сабинен, мирцен, β -фелландрен, линалоол, миртенол, метилэвгенол, элемол и другие. В составе масла обнаружено 60 терпеновых соединений, из них идентифицирован 41 терпеноид. Анализ эфирного масла (табл.1) показал, что в семенном потомстве наблюдалась значительная изменчивость по составу эфирного масла. Основное число растений (70%) синтезировало пинокамфон, изопинокамфон, β -пинен, сабинен, миртенол, элемол и в незначительных количествах все остальные компоненты.

Вторая группа растений (20%) накапливала пять основных терпеноидов: пинокамфон (до 60%), β -пинен (до 6,2%), β -фелландрен (до 6,8%), спатуленол (до 3,5%), миртенол (до 6,3%), кариофиллен (до 3,5%).

Наконец, третья группа растений (10%) иссопа лекарственного (особая группа) синтезировала: изопинокамфон (до 61,1%), β -пинен (до 10,5%), элемол (до 19%), эвдесмол (до 7,6%). Особенностью растений этой группы является биосинтез сесквитерпенов (суммарно до 25%). У всех изученных растений состав эфирного масла в основном соответствует виду *H. officinalis*, меняется лишь количественное соотношение основных компонентов.

Содержание отдельных углеводородов в эфирном масле не превышало 1,5% и лишь максимальное количество β -пинена составило 10,5%. Все они имели нормальный тип распределения в области низких значений с одновершинной кривой и с минимальным значением на уровне следов.

Распределение растений по массовой доле пинокамфона и изопинокамфона, как основных доминантов эфирного масла иссопа лекарственного, следует отметить особо. Известно, что пинокамфон – бициклический терпеновый кетон и характеризуется наличием цис- и транс- форм, находящихся в динамическом равновесии, что обуславливает неустойчивость констант природного пинокамфона, выделяемого из эфирного масла иссопа [1].

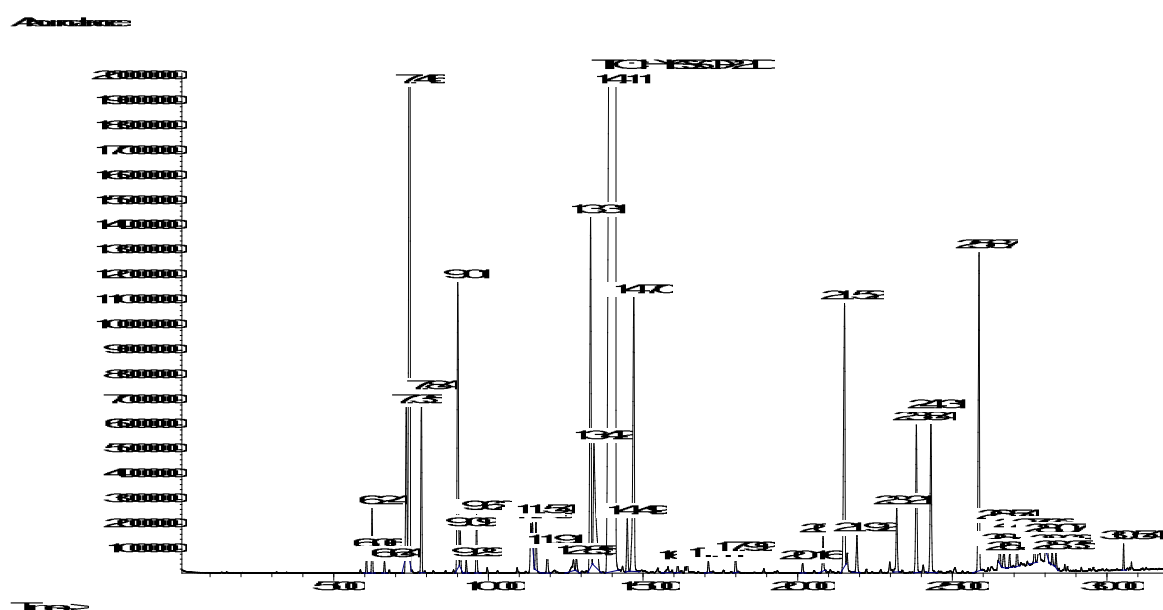
Исследованиями установлено, что распределение растений по массовой доле пинокамфона находится в области значений от 4,34% до 60,48% с максимальным числом растений (35%) с содержанием пинокамфона (от 10 до 20%) и вторая вершина кривой в области значений от 30 до 40%. Остальные растения распределялись равномерно в интервале до 10% и с 20 до 30%. Однако со значительным разрывом в содержании пинокамфона обнаружено растение с максимальным биосинтезом пинокамфона (до 60,48%). Это позволяет говорить о наличии двух хемотипов у иссопа лекарственного со средним и высоким содержанием этого терпеноида в эфирном масле (рис. 1).

Аналогичная картина наблюдается по распределению растений с массовой долей изопинокамфона в эфирном масле. Кривая распределения растений по количеству изопинокамфона в эфирном масле имеет ярко выраженную двувёршинность с максимумом растений (30%) в интервале (20-30%) и вторая вершина в области высоких значений изопинокамфона (от 50 до 60%) с числом растений 35%. Среди исследуемых растений выделена форма с довольно высоким биосинтезом изопинокамфона (до

61,12%), что позволяет использовать растение в качестве исходного материала для селекции.

Кривая распределения растений по биосинтезу в эфирном масле элемола имеет левую асимметрию с максимумом распределения в интервале (2-7%) средних значений для данного компонента, и лишь отдельные растения синтезируют до 19%. Следует заметить, что элемол – моноциклический сесквитерпеновый спирт, обладает приятным запахом и его присутствие облагораживает эфирное масло. Почти для всех минорных компонентов эфирного масла иссопа отмечено более низкое их содержание и узкий интервал варьирования. Во всех случаях гистограммы однородны и имели нормальный вид, характеризовались односторонностью, в распределении отсутствовал второй максимум, то есть растения представляют собой один хемотип по содержанию вышеперечисленных терпеноидов.

Анализ показал, что наибольшей изменчивостью отличались следующие терпеновые соединения: β -пинен, сабинен, мирцен, β -фелландрен, кариофиллен, которые имели высокие коэффициенты варьирования.



1	6.05	0.144%	α -туйен	22	16.12	0.094%	нераль
2	6.24	0.444%	α -пинен	23	17.11	0.111%	гераниаль
3	6.64	0.085%	камфен	24	17.99	0.162%	
4	7.34	1.122%	сабинен	25	20.16	0.090%	геранилацетат
5	7.46	9.156%	β -пинен	26	20.82	0.311%	β -бурбонен
6	7.83	1.302%	мирцен	27	21.51	2.822%	метилэвгенол
7	9.01	2.680%	β -фелландрен	28	21.91	0.382%	кариофиллен
8	9.09	0.244%	1,8-цинеол	29	23.20	0.670%	алло-аромандрен
9	9.28	0.097%	транс-оцимен	30	23.84	1.506%	гермакрен D
10	9.62	0.472%	цис-оцимен	31	24.31	1.664%	бициклогермакрен
11	11.42	0.132%	терпинолен	32	25.86	3.000%	элеомол
12	11.53	0.456%	α -туйон	33	26.53	0.292%	спатуленол
13	11.90	0.244%	β -туйон	34	26.67	0.224%	
14	12.75	0.156%	пинокарвеол	35	26.85	0.108%	виридифлорол
15	12.84	0.124%	камфора	36	27.09	0.273%	ледол
16	13.30	3.491%		37	27.65	0.219%	γ -эвдесмол
17	13.41	2.247%	пинокамфон	38	28.07	0.133%	α -эвдесмол
18	14.10	61.122%	изопинокамфон	39	28.23	0.125%	
19	14.49	0.508%	α -терпинеол	40	28.35	0.118%	
20	14.70	3.214%	миртенол	41	30.53	0.169%	розифолиол
21	15.80	0.087%					

Рис. 1 Хемотип иссопа лекарственного с максимально высоким содержанием изопинокамфона

В процессе исследования состава эфирного масла семенной популяции иссопа лекарственного удалось обнаружить уникальные хемотипы. Так, нами выделен метилэвгенольный хемотип, содержащий 51,32% метилэвгенола, до 13,1% – изопинокамфона, до 6,77% – элемола. Обнаружен линалоольный хемотип со следующим составом эфирного масла: пинокамфон – 2,94%, изопинокамфон – 33,38%, линалоол – 34,88%, а также необычный хемотип с содержанием октакозана – 22,61%, изопинокамфона – 34,65%. В популяции выделен хемотип со следующим составом эфирного масла: пинокамфон – 4,34%, изопинокамфон – 7,77%, метилэвгенол – 2,25%, элемол – 10,39%, манол – 21,7%, виридифлорол – 7,51% и другие.

Выраженный полихимизм и слабая сопряженность содержания отдельных компонентов эфирного масла раскрывает широкие возможности индивидуального отбора растений из семенной популяции *H. officinalis*. Для иссопа характерна высокая степень гетерогенности популяции растений. Такой тип изменчивости и взаимозависимости процессов биосинтеза отдельных терпеноидов сохраняется в семенном потомстве, что свидетельствует о генетической устойчивости вида и правомерности выделения его в качестве самостоятельной таксономической единицы рода *Hissopus*.

В связи с тем, что вид *H. officinalis* имеет 3 формы растений с белыми, синими и розовыми цветками, нами было проведено изучение компонентного состава эфирного масла этих форм. Сравнительное изучение состава эфирного масла показало, что по содержанию углеводов принципиальных различий между белоцветковой (9,59%) и розовой (10,31%) формами нет. Однако у синецветковой формы содержание углеводов в 2 раза ниже (4,4%). Повышенное содержание спиртов отмечено у белоцветковой формы (до 8,69%), несколько ниже у синецветковой (до 5,73%) и меньше всего их в составе масла розовоцветковой формы (до 4,61%). Что касается содержания альдегидов и кетонов, то здесь принципиальных различий не наблюдается. У синецветковой и розовоцветковой форм их количество равное (по 59,8%) и несколько более высокое у белоцветковой формы (до 62,17%).

Сравнительное изучение состава эфирного масла по отдельным терпеновым соединениям выявило принципиальные отличия отдельных особей. Так, наибольшая массовая доля β -пинена наблюдалась у белоцветковой формы (до 10,50%), несколько меньше у синецветковой и розовоцветковой форм (до 9,12%). Однако, следует отметить, что кривая распределения по данному признаку у растений всех форм имеет левостороннее распределение с максимумом растений с массовой долей β -пинена в интервале 3-5%.

Принципиальных различий у форм с белыми, синими и розовыми цветками по массовой доле в эфирном масле β -фелландрена, спатуленола, миртенола, кариофиллена, левола и других терпеновых соединений не наблюдалось. Все они имели одновершинную кривую распределения в области низких значений.

Сравнительное изучение характера распределения растений по биосинтезу в эфирном масле пинокамфона и изопинокамфона у разных форм показало следующее: максимум массовой доли пинокамфона в эфирном масле наблюдали у растений с розовыми цветками (до 60,48%), у синецветковой формы – до 36,37%, а у растений с белыми цветками – 35,24%. Несколько иная картина наблюдается по биосинтезу изопинокамфона. Здесь максимум массовой доли изопинокамфона в эфирном масле отмечен у растений с белыми цветками (до 61,12%, рис. 1), несколько меньше у растений с синими цветками (до 57,93%) и минимальное количество у растений с розовыми цветками – до 38,14% (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла различных морфологических форм *H. officinalis*

Компонент	Варьирование массовой доли компонента, %		
	белоцветковая	синецветковая	розовоцветковая
сабинен	0,19 – 0,42	0,38 – 1,53	0,19 – 0,69
β -пинен	0,41 – 2,89	0,42 – 3,16	0,88 – 4,35
мирцен	0,26 – 0,46	0,25 – 1,35	0,15 – 0,71
β -фелландрен	0,19 – 1,11	0,22 – 2,12	0,32 – 0,82
линалоол	0,13 – 34,88	0,22 – 0,93	0,12 – 0,91
α -туйон	0,17 – 1,09	0,30 – 1,02	0,75 – 1,40
пинокамфон	1,12 – 35,24	12,59 – 36,37	11,54 – 60,48
изопинокамфон	34,65 – 61,12	34,67 – 57,93	4,44 – 38,14
α -терпинеол	0,25 – 0,73	0,30 – 0,32	0,29 – 1,43
миртенол	3,63 – 6,31	1,21 – 3,43	1,68 – 4,17
метилэвгенол	0,52 – 37,80	0,23 – 0,73	0,32 – 1,70
кариофиллен	1,82 – 3,77	2,12 – 7,70	1,40 – 5,17
элеомол	0,33 – 2,81	0,63 – 1,49	0,66 – 3,21
ледол	0,21 – 0,92	0,26 – 0,88	0,11 – 0,52
спатуленол	1,39 – 3,52	0,83 – 3,35	0,48 – 2,39
виридифлорол	0,23 – 2,15	0,10 – 2,16	0,10 – 7,24
маноол	0,36 – 5,85	0,10 – 5,76	0,19 – 20,16

Изучение компонентного состава эфирного масла *H. officinalis* позволило выделить из растений с белыми цветками ценную хемоформу с биосинтезом редкого терпеноида метилэвгенола (до 37,80%). Это позволяет говорить о наличии двух хемотипов у иссопа лекарственного: с низким и высоким уровнем биосинтеза этого терпеноида в эфирном масле. Следует отметить, что для этого хемотипа характерен низкий уровень биосинтеза пинокамфона (до 2,2%). Кроме того, среди растений иссопа с белыми цветками обнаружен хемотип, в биосинтезе которого доминирует линалоол (34,88%). Для этого хемотипа отмечена также низкая массовая доля пинокамфона (до 2,24%). Таким образом, у обнаруженных хемотипов наблюдается подавление биосинтеза пинокамфона, а вместо него идет биогенез линалоола.

Эфирное масло – сложная химическая субстанция, подверженная влиянию целого ряда факторов. Терпеноидный состав эфирного масла зависит от фазы развития растения, гидротермальных факторов, на фоне которых происходит рост и развитие растения, и даже от сроков уборки сырья. Согласно литературным данным, время сбора цветочного сырья имеет довольно большое значение, так как эфирные масла подвержены значительным изменениям под воздействием суточных и сезонных колебаний [13, 16, 18, 19]. В сравнении с большим количеством работ по определению компонентного состава эфирных масел у различных видов *Hyssopus*, исследований по изменчивости массовой доли отдельных терпеноидов эфирного масла в течение суток в доступной нам литературе не встретилось.

В связи с этим 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 5.3.

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.

Таблица 2

Изменчивость компонентного состава эфирного масла *H. 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

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 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. Анатомио-морфологическое изучение растений показало, что *H. officinalis* имеет эфиромасличные железки на всех органах, в связи с чем все органы должны содержать эфирное масло. Литературные источники [10, 11, 1] указывают лишь на наличие эфирного масла в надземной массе сырья. Мы попытались выделить эфирное масло из

стеблей, листьев, соцветий, надземной массы цветочного сырья, а также из семян и определить его компонентный состав.

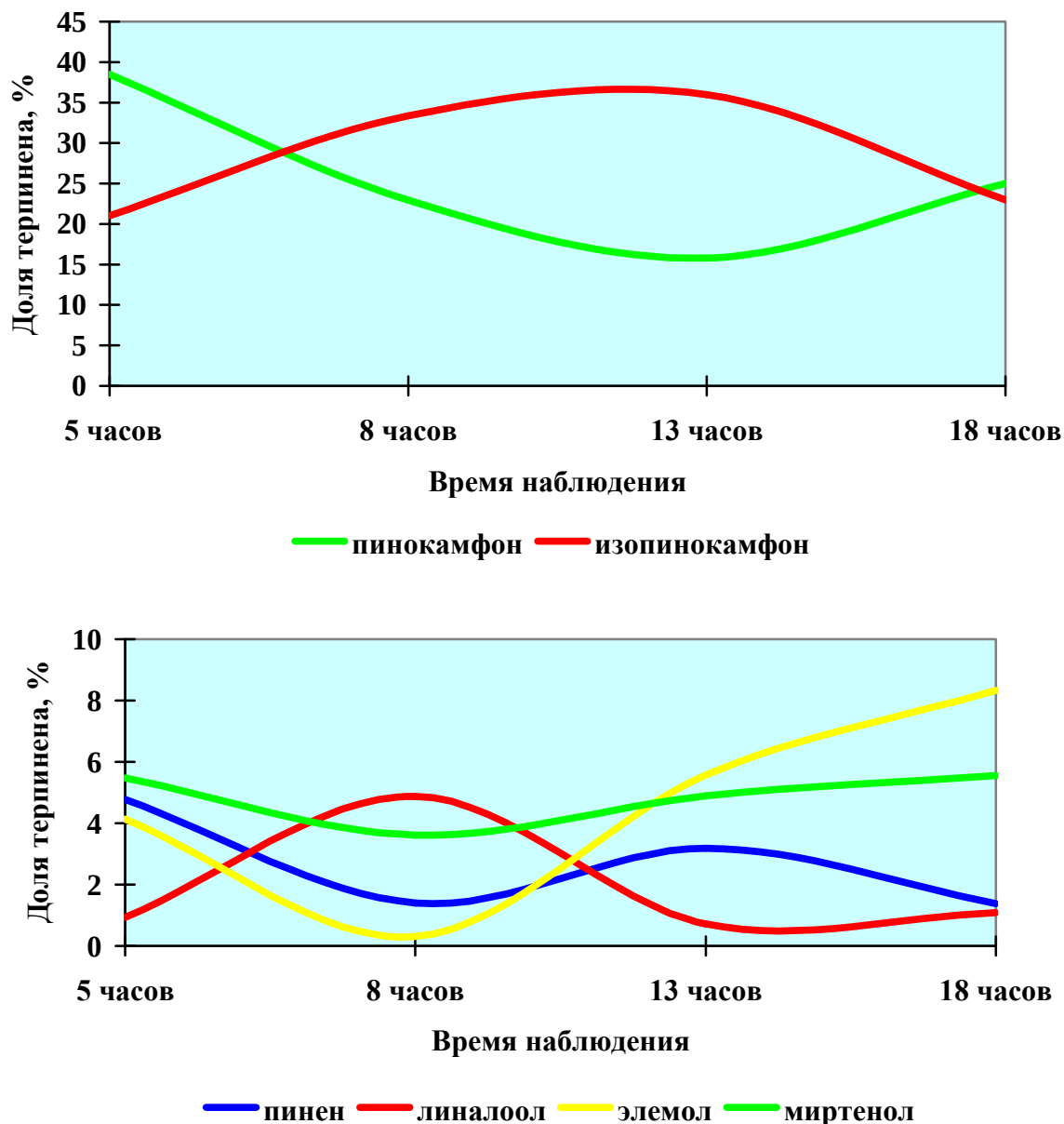


Рис. 2 Особенности изменчивости биосинтеза основных терпеноидов в эфирном масле иссопа в течение дня

Исследования показали, что все части иссопа лекарственного содержат эфирное масло. Изучение компонентного состава эфирного масла позволило идентифицировать 41 соединение. В состав эфирного масла входят углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и в незначительном количестве сложные эфиры. Углеводороды представлены сабином, мирценом, α - и β -пиненом, β -фелландреном.

При анализе компонентного состава эфирного масла из всей надземной массы оказалось, что доминантными соединениями являются пинокамфон и изопинокамфон, массовая доля которых в сумме колеблется от 48,0% до 77,0%, далее β -пинен (до 10,50%), а у отдельных растений до 19,51%. Массовая доля миртенола варьирует в пределах 3,61-5,55%, элемола в пределах 3,13-14,80% (у отдельных хемотипов до 19,04%), метилэвгенола от 0,63% до 4,1% и линалоола до 1,50% (табл. 3).

Состав эфирного масла из листьев несколько отличается от такового из надземной массы.

Таблица 3

**Компонентный состав эфирного масла из надземной массы
*H. officinalis***

Компонент	Показатели			
	X±Sx	V, %	min	max
сабинен	0,316±0,1227	78,6	0,17	0,68
β-пинен	2,680±0,8169	61,0	1,37	4,77
мирцен	0,505±0,0627	24,9	0,33	0,61
β-фелландрен	0,850±0,3297	77,6	0,22	1,58
линалоол	1,055±0,1617	30,7	0,71	1,48
α-туйон	0,383±0,0661	34,6	0,21	0,52
пинокамфон	20,563±7,4962	72,9	2,94	38,49
изопинокамфон	28,343±3,7156	26,2	21,03	35,97
α-терпинеол	0,708±0,0312	8,8	0,65	0,79
миртенол	4,883±0,4492	18,4	3,61	5,55
метилэвгенол	1,208±0,4399	72,9	0,35	2,26
кариофиллен	1,338±0,1289	19,3	1,06	1,65
элеомол	5,340±1,1014	41,3	0,31	8,33
ледол	0,660±0,1047	31,7	0,37	0,87
спатуленол	1,825±0,4177	45,8	1,12	2,88
виридифлорол	0,485±0,1187	49,0	0,24	0,81
маноол	1,590±0,7902	99,4	0,23	3,44
кариофилленоксид	1,538±0,2934	38,2	0,68	2,01

Основным компонентом является изопинокамфон, массовая доля которого варьировала в пределах от 34 до 52%. При этом содержание пинокамфона было значительно ниже – 9,36-42,97%. Более низкая, в сравнении с надземной массой, и доля β-пинена – 0,42-4,35%. Массовая доля миртенола и элемола варьирует в тех же пределах, что и в надземной массе. Отличительной особенностью компонентного состава эфирного масла из листьев является высокое содержание сесквитерпенов и особенно таких терпеновых соединений, как: виридифлорол (до 7,24%), маноол (до 20,16%), а также не встречающихся в составе эфирного масла из надземной массы соединений, таких как: фитол (до 6,75%) и октакозан (до 22,61%) (табл. 4).

Особый интерес представляло изучение компонентного состава эфирного масла из стеблей, так как, несмотря на то, что стебель содержит минимальное количество эфирного масла и является балластом в сырье, его состав влияет на качество масла в целом. Анализ компонентного состава стеблей показал, что основным компонентом эфирного масла является изопинокамфон, массовая доля которого у отдельных особей достигает до 56,7%. При этом отмечен очень низкий уровень биосинтеза пинокамфона, максимум 6,35%. Отличительной особенностью эфирного масла из стеблей является повышенный биосинтез таких компонентов как элеомол (до 10,39%), виридифлорол (до 7,51%) и максимум биосинтеза маноола (до 21,7%) по сравнению с остальными органами растения. Особую ценность представляет метилэвгенол, обнаруженный в эфирном масле одной из особей в максимальном количестве – 51,32% (см. табл. 4).

Исследование состава эфирного масла из генеративных органов иссопа лекарственного (соцветия) в сравнении с маслом из других частей растения выявило следующие отличия в количественном содержании компонентов. Так, для эфирного масла из соцветий отмечен самый высокий уровень биосинтеза пинокамфона (до 60,48%) и изопинокамфона (до 61%). Однако массовая доля остальных компонентов варьирует в тех же пределах, что и в эфирном масле из других органов. Несколько занижен уровень биосинтеза таких компонентов как метилэвгенол, виридифлорол и особенно манол.

В связи с тем, что в доступной литературе не указан состав эфирного масла из семян иссопа лекарственного, для нас особый интерес представляло получить эфирное масло из семян и изучить его компонентный состав в сравнении с другими органами растения (рис. 3).

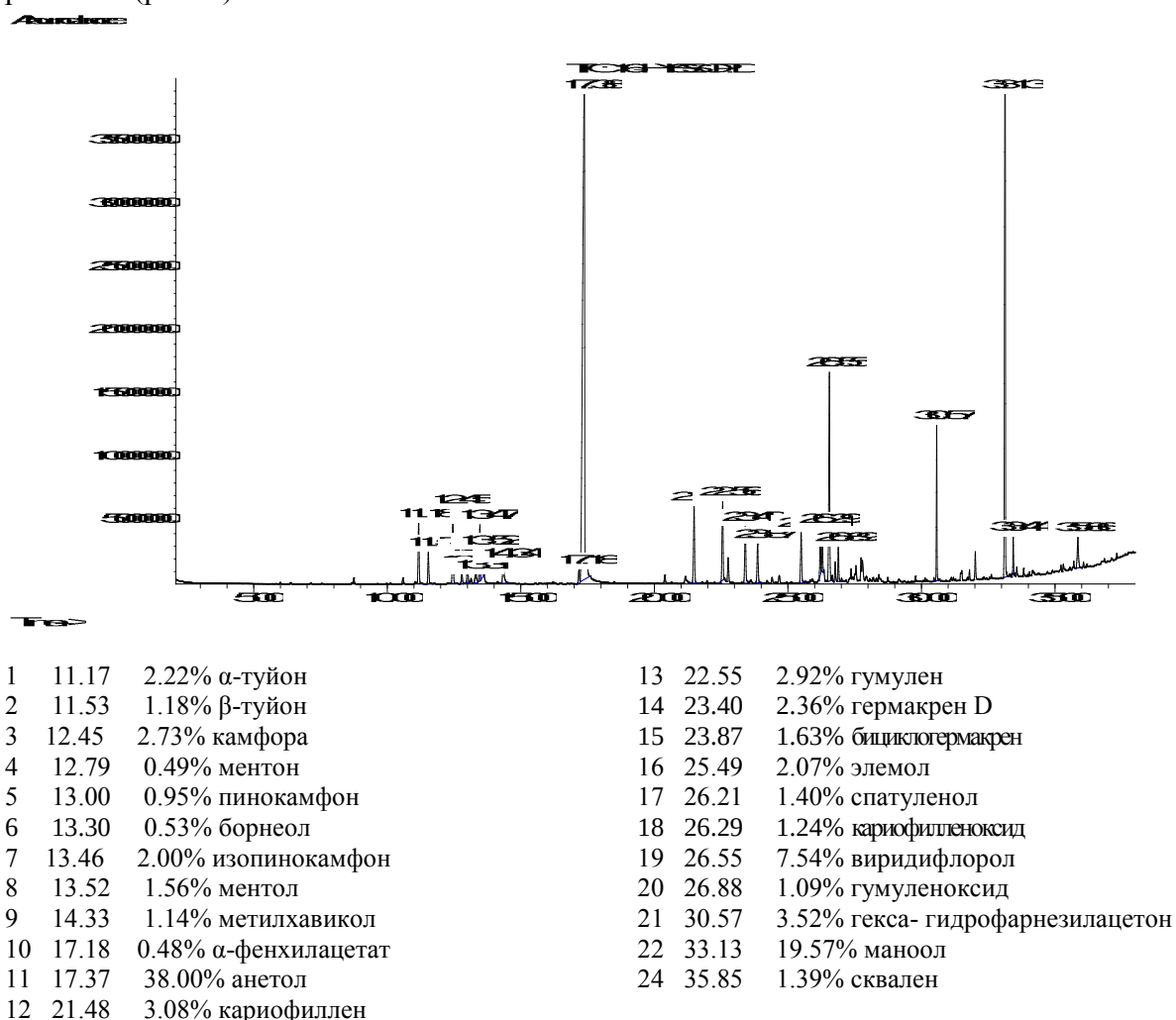


Рис. 3 Хроматограмма эфирного масла из семян *H. officinalis*

Исследования показали, что компонентный состав эфирного масла из семян *H. officinalis* резко отличается от состава эфирного масла из всех других частей растения. В эфирном масле идентифицировано 24 компонента. Основным компонентом является анетол ($C_{10}H_{12}O$) — соединение с анисовым запахом и сладким анисовым вкусом, массовая доля которого в эфирном масле составляет 38,0%. В эфирном масле из всех других частей растения *H. officinalis* такое соединение не обнаружено. Кроме анетол, в состав эфирного масла входят: α -туйон (2,22%), β -туйон (1,18%), камфора (2,73%), ментон (0,49%), ментол (1,56%), метилхавикол (1,14%), скален (1,39%) и довольно

высокая доля мангола (19,57%). При этом следует отметить, что те компоненты, которые доминируют в составе эфирного масла из надземной массы сырья, в эфирном масле из семян представлены в крайне небольших количествах. Так, массовая доля пинокамфона составила 0,95%, а изопинокамфона – 2,00%.

Изучение корреляционных связей между отдельными компонентами эфирного масла *H. officinalis* выявило наличие как положительной, так и отрицательной связи между биосинтезом терпеновых соединений. Установленная сопряженность в биосинтезе компонентов эфирного масла у *H. officinalis* во многих случаях выражается довольно низкими значениями коэффициента корреляции (табл. 5). Такого рода зависимости выявлены в отношении пинокамфона и миртенола ($R = -0,19$), пинокамфоном и β -пиненом ($R = -0,20$), пинокамфоном и линалоолом ($R = -0,29$). Следует отметить, что между пинокамфоном и всеми другими компонентами установлена только отрицательная корреляционная связь. Однако между изопинокамфоном и остальными компонентами установлена как положительная, так и отрицательная связь.

Так, положительная связь между изопинокамфоном и метилэвгенолом ($R = 0,45$) позволяет вести селекцию одновременно на оба компонента, а отрицательная корреляция между пинокамфоном и метилэвгенолом ($R = -0,40$) позволяет вести отбор на высокое содержание только одного из соединений, так как они находятся в обратной взаимосвязи.

Таблица 5

Корреляционные связи между компонентами эфирного масла *H. officinalis*

Компоненты	коэффициент корреляции, R	Компоненты	коэффициент корреляции, R
миртенол и элемол	- 0,05	пинокамфон и изопинокамфон	- 0,87
миртенол и β -пинен	- 0,11	пинокамфон и миртенол	- 0,19
миртенол и метилэвгенол	- 0,14	пинокамфон и элемол	- 0,42
миртенол и β -фелландрен	- 0,06	пинокамфон и β -пинен	- 0,20
миртенол и линалоол	0,22	пинокамфон и метилэвгенол	- 0,40
элебол и β -пинен	- 0,56	пинокамфон и линалоол	- 0,29
элебол и метилэвгенол	- 0,13	изопинокамфон и миртенол	0,12
элебол и линалоол	0,37	изопинокамфон и элемол	0,22
элебол и β -фелландрен	0,05	изопинокамфон и β -пинен	- 0,34
β -пинен и метилэвгенол	0,36	изопинокамфон и метилэвгенол	0,45
β -пинен и β -фелландрен	- 0,54	изопинокамфон и β -фелландрен	0,18
β -пинен и линалоол	- 0,08	изопинокамфон и линалоол	0,09
метилэвгенол и β -фелландрен	0,35	β -фелландрен и линалоол	0,29
метилэвгенол и линалоол	- 0,09		

В выделенных нами хемотипах с высокой массовой долей пинокамфона (60,48%) отмечено низкое содержание метилэвгенола (0,87%) и, наоборот, при массовой доле метилэвгенола 51,32% уровень содержания пинокамфона падает до 0,30%.

Наличие таких связей свидетельствует о сопряженности биосинтеза некоторых терпеноидов у иссопа и повышении степени взаимозависимости в содержании отдельных компонентов эфирного масла. Высокий отрицательный коэффициент корреляции ($R = -0,87$) между основными доминирующими компонентами в эфирном масле (пинокамфон и изопинокамфон) ограничивает возможности отбора сразу на оба терпеноида среди семенного потомства иссопа, так как увеличение массовой доли одного будет сопровождаться уменьшением количества другого. Однако, сопряженность в биосинтезе минорных компонентов эфирного масла у растений из искусственной популяции *H. officinalis* невелика, так как коэффициенты их парной

корреляции в основном имеют низкие значения, что свидетельствует о слабой степени взаимной зависимости их биосинтеза и преобладании флюктуирующей изменчивости, связанной с внутривидовой разнородностью. У иссопа лекарственного выявлена биохимическая гетерогенность с наличием метилэвгенольного и линалоольного хемотипов, а также низким и высоким уровнем корреляции между содержанием компонентов эфирного масла. Такой тип изменчивости, степень сопряженности и взаимозависимость процессов биосинтеза отдельных терпеноидов сохраняется в семенном потомстве, что свидетельствует о генетической устойчивости вида и правомерности выделения его в качестве самостоятельной таксономической единицы рода *Hyssopus* L.

Установленные закономерности свидетельствуют о широких возможностях отбора внутри вида перспективных для промышленного использования и селекционных работ хемотипов иссопа, а также как нового исходного материала для создания новых сортов.

Заключение

Таким образом, исследованиями установлено, что иссоп лекарственный накапливает эфирное масло во всех органах растения (стебель, лист, соцветие, семена). Химический анализ эфирного масла из растений, выращенных в Предгорной зоне Крыма, показал, что полученное эфирное масло высокого качества и содержит углеводороды, спирты, кетоны, фенолы и другие соединения. В составе эфирного масла *H. officinalis* из надземной массы сырья обнаружено 60 соединений, при этом идентифицировано 41. Показана внутривидовая изменчивость компонентного состава эфирного масла в связи с семенным способом размножения.

Нами обнаружены хемотипы (метилэвгенольный хемотип, хемотипы с высоким содержанием октакозана, элемола, мангола, виридифлорола), сведения о которых в научной литературе отсутствуют. В литературных источниках можно встретить упоминание о такой разновидности иссопа, как иссоп ползучий (*H. officinalis* var. *decumbens*), который отличается более низким содержанием пинокамфона и изопинокамфона. Его основными компонентами являются линалол (49.6%), 1,8-цинеол (13.3%) и лимонен (5.4%) [18, 19]. При этом нигде не приводится описание морфологических особенностей, отличающих *H. officinalis* var. *decumbens* от *H. officinalis*. В семенном потомстве *H. officinalis* нами обнаружен хемотип со следующим составом эфирного масла: пинокамфон – 2,94%, изопинокамфон – 33,38%, линалоол – 34,88%. Если *H. officinalis* var. *decumbens* выделен только на основе повышенного содержания линалоола в составе эфирного масла, то наши исследования ставят под сомнение правомерность выделения такой таксономической единицы.

Кроме того, впервые проведен сравнительный анализ эфирного масла из различных частей растения *H. officinalis*. Это позволило выявить количественные различия в составе терпеноидов. Впервые проведен качественный анализ эфирного масла из семян иссопа. В его составе идентифицировано 24 компонента с доминированием анетолы.

Список литературы

1. Аксёнова Л.В., Хлыпенко Л.А., Бакова Н.Н. К интродукции иссопа в условиях Южного берега Крыма // Материалы VIII международной конференции «Современные научные исследования в садоводстве» Ялта, – 2000, – Ч. 3. – С. 11-14.
2. Варенцев В.И. О теории эволюции эфирных масел // Маслобойно-жировое дело. – 1931. – № 2/3. – С. 32-36.
3. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. – Алма-Ата: Изд-во АН Казахской ССР, 1969. – 752 с.

4. Машанов В.И., Андреева Н.Ф., Машанова Н.С., Логвиненко И.Е. Новые эфирномасличные культуры. – Симферополь: Таврия, 1988. – С. 34–38.
5. Никитина А.С. Фармакогностическое изучение змееголовника молдавского (*Dracoscephalum moldavica* L.) и иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) с целью обоснования применения в фармации и медицине: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. фарм. наук.: спец. 15.00.02. – Пятигорск, 2008. – 22 с.
6. Николаев А.Г. Биологическая роль компонентов эфирных масел. – Кишинева: Штиинцэ, 1972. – С. 9-28.
7. Нилов В.И., Вильямс В.В., Михельсон Л.А. О превращениях эфирных масел в растениях // Записки Никитского ботанического сада. – 1929. – вып. 3. – С. 3-36.
8. Работягов В.Д., Свиденко Л.В., Деревянко В.Н., Бойко М.Ф. Эфирномасличные и лекарственные растения, интродуцированные в Херсонской области – Херсон: Айлант, 2003. – С. 161-165.
9. Танасиенко Ф.С., Касимовская Н.Н. Об изменении соотношения компонентов эфирных масел в растениях. // Физиология и биохимия культурных растений. – М., 1981. – Вып. 13, № 4. – С. 406-410.
10. Тимчук К.С., Человская Л.Н. Биохимическая характеристика иссопа лекарственного // Вопросы интенсификации эфиромасличного производства в Молдавской ССР. – Кишинева, 1982 – С. 189-200.
11. Хлыпенко Л.А., Бакова Н.Н., Работягов В.Д., Щербакова Ю.П., Виноградов Б.А. Изучение рода *Hyssopus* L. в условиях Южного берега Крыма // Бюлл. Никит. ботан. сада, 2004. – Вып. 90. – С. 59–63.
12. Шарыгина И.С. Некоторые вопросы биологии и биохимии *Origanum vulgare* L. *Hyssopus officinalis* L. // Бот. журнал. – 1959. – Т. 44, № 8. – С. 1124-1128.
13. Chang X., Alderson P.G., Wright Ch.J. Variation in the Essential Oils in Different Leaves of Basil (*Ocimum basilicum* L.) at Day Time // The Open Horticulture Journal, 2009. – Vol. 2. – P. 13-16.
14. De Filippis. *Hyssopus* L. // Flora Europaea. Cambridge, 1972. – Vol. 3. – P. 169–170.
15. Mazzanti G., Battinelli L. Antimicrobial properties of the linalool-rich essential oil of *Hyssopus officinalis* L. var *decumbens* (Lamiaceae). – Flavour and Fragrance Journal. – Roma: 1998. – 13(5). – P. 289-294.
16. Miguel M.G., Duarte F., Venâncio F., Tavares R. Chemical composition of the essential oils from *Thymus mastichina* over a day period // World Conference on Medicinal and Aromatic Plants, Budapest, Hungria, 2001. – P. 8-11.
17. Jennings W., Shibamoto T. Qualitative analysis of Flavor and Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. – Academic Press rapid Manuscript Reproduction, 1980. – 472p.
18. Tonger O., Karaman S., Kizil S., Diraz E. Changes in Essential Oil Composition of *Oregano* (*Origanum onites* L.) due to Diurnal Variations at Different Development Stages // Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj, 2009. – Vol. 37, № 2. – P. 177-181.
19. 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.

Rabotyagov V.D., Shibko A.N. Investigation of component composition of the essential oil *Hyssopus officinalis* L. // Works of the State Nikit. Botan. Gard. – 2014. – V. 139. – P. 94 – 106.

The article presents new data about content and component composition of three forms of the essential oil *Hyssopus officinalis* type growing in the conditions of Piedmont Crimea. It has been identified 41 terpenic compounds. The main of them are pinocamphone (up to 60%) and izopinocamphone (up to 61%). For further selection variety form of *H. officinalis* containing linalool 34.88%, izopinocamphone 33.38% and pinocamphone 2.94% has been marked out.

Key words: *Hyssopus officinalis*, pinocamphone, izopinocamphone, essential oil, component, changeability, overground plants.