

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF BIOLOGICAL AND MEDICAL

ISSN 2224-5308

Volume 65, Number 312 (2015), 59 – 64

**INFLUENCE OF MINERAL FERTILIZERS
ON THE COMPONENT COMPOSITION
OF *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. (asteraceae) ESSENTIAL OIL****E. E. Zhukenov, G. A. Atazhanova, Z. K. Shaushekov, S. M. Adekenov**

Joint Stock Company «International research and production holding «Phytochemistry», Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: phyto_pio@mail.ru

Keywords: *Ajania fruticulosa*, fertilizers, cineol, chamazulene.

Abstract. The article presents the results of field experience on the use of fertilizers in cropping of *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak.. The goal of the work is to investigate the effect of fertilizers on the composition of the *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. essential oil. Phytochemical researches of plant raw material of *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. showed that fertilizers affect the composition of the essential oil. Adding potash and phosphate fertilizers increased the content of chamazulene and decreased the content of 1,8 - cineol. Inverse correlation between the content of 1,8 - cineol and chamazulene is observed. There was no significant effect of nitrogen fertilizer on the content of chamazulene and 1,8 - cineol. Adding nitrogen fertilizers reduces the yield of essential oil by increasing the vegetative mass and reducing the proportion of inflorescences in the total mass of plant material. As a result of field experience it was found that obtaining of medicinal plants of *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. in the year of cropping is possible due to increasing of the density of plant stems.

УДК 581.133.8

**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ
НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА
Ajania fruticulosa (Ledeb.) Poljak. (asteraceae)****Е. Е. Жукенов, Г. А. Атажанова, З. К. Шаушеков, С. М. Адекенов**

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, Казахстан

Ключевые слова: аяния кустарничковая, минеральные удобрения, цинеол, хамазулен.

Аннотация. Представлены результаты полевого опыта по применению минеральных удобрений в посевах аянии кустарничковой. Цель работы - исследовать влияние удобрений на состав эфирного масла аянии кустарничковой. Фитохимические исследования растительного сырья аянии кустарничковой показали, что минеральные удобрения оказывают влияние на состав эфирного масла. Внесение калийных и фосфорных удобрений повышало содержание хамазулена, а содержание 1,8-цинеола снижалось. Прослеживается обратная корреляционная связь между содержанием 1,8-цинеола и хамазулена. Не выявлено существенного влияния азотных удобрений на содержание хамазулена и 1,8-цинеола. Внесение азотных удобрений снижало выход эфирного масла за счет увеличения вегетативной массы и уменьшения доли соцветий в общей массе растительного сырья. По результатам полевого опыта установлено, что возможно получение лекарственного сырья аянии кустарничковой в год посева, за счет увеличения густоты стояния стеблей.

Аяния кустарничковая *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak – многолетнее травянистое растение семейства Asteraceae, сырье которой является источником ранозаживляющей мази «Аяфрол». Основными компонентами мази «Аяфрол» являются 1,8-цинеол и хамазулен, содержащиеся в эфирном масле аянии кустарничковой [1, 2].

Исследователями установлено, что на содержание эфирного масла в растениях оказывают влияние широта, высота над уровнем моря, температурный и водный режим, интенсивность солнечной радиации, что количество и качество эфирного масла в каждой особи изменяется в зависимости от возраста, состояния почвы и климатических условий [3].

Заготовка сырья проводится на опытно-промышленном участке холдинга «Фитохимия» в фазе цветения аянии кустарничковой. Ежегодный фитохимический анализ растительного сырья аянии кустарничковой показал, что компонентный состав эфирного масла непостоянен. Минеральные вещества, поступающие в растительный организм, образуют специфические природные соединения. Цель работы - исследовать влияние удобрений на состав эфирного масла аянии кустарничковой.

Методика. Материалом для исследования служило растительное сырье аянии кустарничковой. Фитохимическое изучение проводилось в лаборатории химии терпеноидов АО «МНПХ «Фитохимия». Методом перегонки с водяным паром из воздушно-сухого сырья аянии кустарничковой получено эфирное масло с приятным полынным запахом, подвижной консистенции, темно-фиолетового цвета. Качественный и количественный состав образцов эфирных масел анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent 7890/5975С. Использовали колонку HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox (30м × 0,25 мм) со скоростью газа-носителя гелия 1мл/мин. Температура испарителя – 230°С. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 40°С в течение 10 мин; с программированием температуры до 240°С со скоростью изменения температуры 2°С/мин, и затем выдерживали в изотермическом режиме в течение 20 мин. Режим ввода пробы – без деления потока. Объем пробы – 0,2 мкл. Условия записи масс-спектров – 70 eV, диапазон масс - m/z 10-350. Процентное содержание компонентов вычисляли автоматически исходя из площадей пиков общей хроматограммы ионов. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, с использованием библиотеки Wiley GC/MS.

При закладке опытов применили метод нетрадиционного моделирования многофакторных процессов, позволяющий в отличие от традиционных методов получить достоверные результаты при сокращении объема опытных работ на 1-2 порядка, что в значительной мере снижает затраты на проведение исследований [3]. Расчет проводился по следующим формулам:

1. СКО – среднее квадратическое отклонение исходных значений функции от своей средней. Рассчитывается по формуле: $СКО = \sqrt{\Sigma(X - \bar{x})^2 / n - 1}$, где $\Sigma(X - \bar{x})^2$ – сумма квадратов отклонения; n – количество опытов.

2. СКО нач. – начальное значение СКО

3. Для оценки относительной надежности модели рассчитывают СКО %

$СКО \% = 100 \times СКО / СКО \text{ нач.}$

По величине СКО % оценивают модель общепринятой балностью;

$СКО \% \leq 20$ – отличная модель, $20 < СКО \% \leq 50$ - хорошая модель, $50 < СКО \% \leq 80$ – удовлетворительная модель, $СКО \% > 80$ – не удовлетворительная модель.

Через СКО % рассчитывают критерии Фишера: $F = (100/СКО \%)^2$

Критические величины для уровня значимости F_{001} и F_{005} приводятся программой.

Результаты и их обсуждение

Проведение эксперимента. Опыт был заложен на 16 делянках. Площадь делянки 2 м², длина – 2 м, ширина – 1 м. В результате планирования эксперимента получили следующую схему, в которой показаны сочетание значений факторов и результаты анализа искомым функций в каждой опытной делянке (таблица 1). Исследуемые факторы и их параметры: дозы вносимого азота, фосфора и калия, килограмм действующего вещества на гектар. Искомая функция и их параметры: выход эфирного масла, содержание хамазулена, Содержание 1,8-цинеола (в %).

Качественный и количественный состав эфирного масла аянии кустарничковой варьирует в опытных делянках в следующих пределах: Выход эфирного масла от 0,17 до 0,35 %. Содержание хамазулена в эфирном масле от 15,76 до 85,69 %. Содержание 1,8 - цинеола в эфирном масле от 0 до 27,47 % (таблица 1).

Таблица 1 – Исходные данные по схеме размещения эксперимента *Ajania fruticulosa*

№ Делянки	Доза азота кг, д. в/га	Доза фосфора кг, д. в/га	Доза калия кг д. в/га	Содержание эфирного масла, %	Содержание 1,8-цинеола, %	Содержание хамазулена, %
1	0	0	0	0,28	12,43	50,64
2	0	50	25	0,27	1,69	62,16
3	0	100	50	0,3	0	74,47
4	0	150	75	0,33	11,27	34,87
5	50	0	75	0,3	27,27	15,76
6	50	50	50	0,29	0	85,69
7	50	100	25	0,28	5,8	58,84
8	50	150	0	0,22	17,21	30,81
9	100	0	50	0,2	6,97	48,76
10	100	50	75	0,23	12,31	47,7
11	100	100	0	0,18	8,66	58,04
12	100	150	25	0,22	10,71	49,25
13	150	0	25	0,35	8,26	63,19
14	150	50	0	0,3	17,64	38,04
15	150	100	75	0,17	0	68,3
16	150	150	50	–	–	–
СКО нач.				0,055	7,66	17,94

Агротехника опыта. Опыты проводились на территории ботанического сада холдинга «Фитохимия». Рельеф участка выровненный, в северной и восточной части участка произрастают деревья и кустарники. Осенью была проведена вспашка на глубину пахотного слоя 20-22 см. Весной, предпосевная культивация на глубину 4-8 см, боронование и прикатывание участка. Ранневесенний посев провели в конце апреля в неглубокие бороздки поверхностно, с расстоянием между бороздками 30 см. Семена сверху замульчировали с хорошо перепревшим перегноем слоем 0,5 см. С целью получения дружных всходов посевы ежедневно поливали методом дождевания в вечернее время. В июне месяце внесли минеральные удобрения. Поливы интервалами 3-4 дня проводили методом дождевания. В сентябре провели срез цветущей надземной части аянии кустарничковой на сырье. По результатам фитохимического анализа опытных образцов растительного сырья установлено существенное влияние удобрений на качественный и количественный состав эфирного масла аянии кустарничковой.

Проведена математическая обработка результатов опыта. По изменению среднего квадратичного отклонения (СКО %) определена значимость и влияние каждого фактора (минеральные удобрения) на количественный и качественный состав эфирного масла аянии кустарничковой. По параметрам оценки надежности модели, коэффициент Фишера больше его критического значения (таблица 2).

Основными факторами, влияющими на содержание хамазулена и 1,8-цинеола в эфирном масле аянии кустарничковой, являются дозы вносимого калия и фосфора, влияние азотных удобрений на результат не столь однозначно. Внесение азота приводило к снижению процентного содержания эфирных масел в растительном сырье. Это связано с тем, что наибольшее количество эфирных масел локализовано в соцветиях аянии кустарничковой. Азот стимулирует рост вегетативной массы растений, уменьшается доля соцветий в общей массе лекарственного сырья аянии кустарничковой, поэтому снижается выход эфирных масел. Влияние калийных удобрений на выход эфирного масла не столь значительно.

Анализ модели (таблица 2) позволяет сделать следующие выводы:

а) Оптимальная доза вносимого фосфора в опыте 100 кг д.в на га, при этом содержание хамазулена составило 64,91 %;

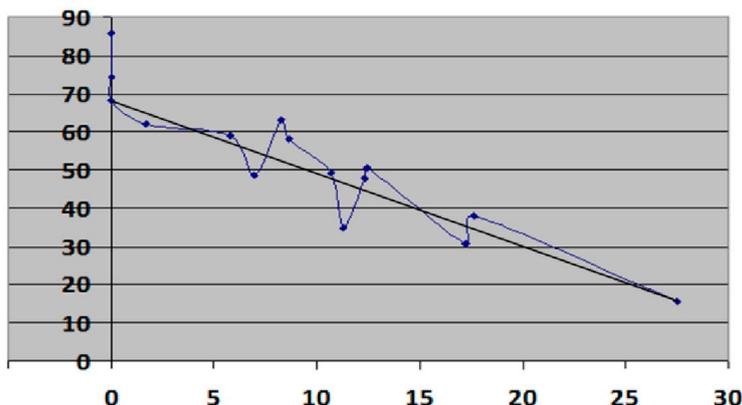
Таблица 2 – Влияние минеральных удобрений на состав эфирного масла *Ajania fruticulosa*

№	Доза азота				Доза фосфора				Доза калия			
	кг д.в /Га	среднее содержание, %			кг д.в /Га	среднее содержание, %			кг д.в /Га	среднее содержание, %		
		хама-зулен	1,8-цинеол	эф. масло		хама-зулен	1,8-цинеол	эф. масло		хама-зулен	1,8-цинеол	эф. масло
1	0	55,53	6,34	0,29	0	44,58	13,78	0,28	0	44,38	13,99	0,25
2	50	47,77	12,62	0,27	50	58,39	7,91	0,27	25	58,36	6,61	0,28
3	100	50,93	9,66	0,21	100	64,91	3,61	0,23	50	69,64	2,32	0,26
4	150	56,51	8,63	0,27	150	38,31	13,06	0,25	75	41,66	12,76	0,25
СКО начал.		17,94	7,66	0,055		17,94	7,66	0,055		17,94	7,66	0,055
СКО.		4,08	2,61	0,035		12,24	4,77	0,022		13,01	5,48	0,014
СКО,%		22,7	28	63		68,26	62	40		72,51	72	25
F		19,44	13,0	2,53		2,13	2,59	6,25		1,9	1,93	16,0
F (001) = 2,636; F (005) = 1,977.												

б) Оптимальная доза вносимого калия в опыте 50 кг д. в на га, при этом содержание хамазулена достигает 69,64 %;

в) Влияние вносимого азота на содержание хамазулена неоднозначно. В зависимости от плодородия почвы доза вносимого азота составит 50-100 кг д.в на га.

В результате исследования установлено, что между содержанием хамазулена и 1,8-цинеола в эфирном масле аянии кустарничковой прослеживается обратная корреляционная связь. С увеличением содержания хамазулена в эфирном масле, содержание 1,8-цинеола снижается (рисунок).



Эмпирическая и теоретическая линии корреляционной связи между содержанием хамазулена и 1,8-цинеола в составе эфирного масла *Ajania fruticulosa*.

По горизонтали – содержания 1,8-цинеола, по вертикали – содержание хамазулена

Потребность растений в удобрениях характеризуется выносом основных элементов питания урожаем. В качестве растительного сырья используется вся надземная часть аянии кустарничковой. Поэтому различия между выносом питательных веществ и потребностью невелики. Для определения выноса подвижного фосфора и калия урожаем, растительное сырьё было исследовано в испытательном центре ТОО «Центргеоаналит» г. Караганды флуориметрическим методом. В результате озоления 100 г воздушно-сухого сырья было получено 8,85 г золы. Массовая доля фосфора в золе составила 1,1 %, калия 18,42 %. Отсюда следует, что с урожаем одной тонны лекарственного сырья аянии кустарничковой выносятся 2,3 кг подвижного фосфора и 19,3 кг подвижного калия. Аяния кустарничковая способна произрастать на почвах с низким естественным плодородием, по обочинам грунтовых дорог и на щебнистых склонах сопок. При возделывании в культуре необходимо вносить удобрения для повышения урожайности и качества лекарственного сырья. Эти данные сопоставимы с результатами опыта.

Проведенными фитохимическими исследованиями установлено что, эфирное масло аянии кустарничковой насчитывает 56 компонентов, идентифицировано 23 компонента. Основные компоненты эфирного масла аянии кустарничковой в опытных делянках: хамазулен, β – мирцен, 1,8-цинеол, 1 – фелландрен, гермакрен D, сабинен (таблица 3). Не столь существенны различия в компонентном составе эфирного масла аянии кустарничковой первого года жизни (делянка № 1) и второго года без применения минеральных удобрений. В соответствии с этим возможно получение лекарственного сырья аянии кустарничковой в первый год жизни, за счет увеличения густоты стояния стеблей.

Компонентный состав эфирного масла аянии кустарничковой в опытных делянках непостоянный (таблица 3).

Таблица 3 – Компонентный состав эфирного масла *Ajania fruticulosa*

Соединение	Время удерживания	Содержание компонентов, % от суммы эфирного масла в опытных делянках						Аяния 2-го года
		1	4	5	8	13	14	
α -Пинен	15,048						3,10	
1R- α -Пинен	15,067		2,61		0,93			
1S- α -Пинен	15,076			3,91				
Сабинен	18,460	1,79	3,48	6,00	3,71		3,73	0,97
β -Мирцен	20,252	17,96	24,23	30,54	25,59	18,21	17,67	14,97
α - Фелландрен	20,889					3,70		
1-Фелландрен	20,943	4,16	20,943	4,95	6,71		4,15	3,72
о-Цимол	22,645				2,12			1,23
p-Цимол	22,658		1,40				1,39	
α -Терпинен	21,999			0,67				
1-Метил-2-изопропилбензол	22,658			1,42				
1,8-Цинеол	23,072	12,43	11,27	27,47	17,21	8,26	17,64	10,44
β -Оцимен	24,919		0,70	0,83	0,93			
γ -Терпинен	25,460	1,33	1,06	1,27	1,04		1,52	0,91
цис-4-Туйанол	26,151			0,73				
Линалоол	28,944						0,88	
α -Терпинолен	28,972			0,96			2,48	
4-Терпинеол	34,385	1,41	1,40	1,89	1,34	1,32		1,27
α -Терпинеол	35,422				1,17		1,96	0,97
4-Триметил- α - α -3-циклогексен-1-метанол	35,449		0,97	2,04				
β -Кубебен	54,358	2,33	2,19					
Гермакрен D	54,367			0,79	1,40	1,92	1,83	2,27
β -Эудесмол	64,010				0,91		0,95	0,96
Хамазулен	68,208	50,64	34,87	15,76	30,81	63,19	38,04	44,56
4,4'-Диметил-1,1'-бифенил	70,510	4,91		0,73				
3,4' Диметилбифенил	70,514						1,86	
3,3'-Диметилбифенил	70,533		3,73		2,17	1,50		2,95
Геранил- α -терпинен	79,707		0,79					1,76

Таким образом, проведенные агрохимические эксперименты и фитохимические исследования растительного сырья аянии кустарничковой показали, что минеральные удобрения оказывают влияние на качественный и количественный состав эфирного масла. На почвах с низким естественным плодородием в эфирном масле аянии кустарничковой отмечали повышенное содержание

1,8-цинеола. Внесение калийных и фосфорных удобрений повышало содержание хамазулена, а содержание 1,8-цинеола снижалось. Прослеживается обратная корреляционная связь между содержанием 1,8-цинеола и хамазулена. Не выявлено существенного влияния азотных удобрений на содержание хамазулена и 1,8-цинеола. Внесение азотных удобрений снижало выход эфирного масла за счет увеличения вегетативной массы и уменьшения доли соцветий в общей массе растительного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ханина М.А., Серых Е.А., Атажанова Г.А., Адекенов С.М., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Эфирное масло *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. // Химия растительного сырья, 1999. №3. С. 49-56.
- [2] Кондратенко П.Т. О заготовках культивируемых и дикорастущих лекарственных растений // Ленинград. 1959. - 278 с.
- [3] Ермеков М.А., Махов А.А. Статистико-детерминированный метод построения многомерных моделей с использованием ЭВМ. – Караганда, 1988. - 70 с.

REFERENCES

- [1] Khanina M.A., Serych E.A., Atazhanova G.A., Pokrovsky L.M. Tkach A.V. Essential oil of the *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. Chemistry of the plant raw, M., 1999, № 3, P.49-56. (in Russ.).
- [2] Kondratenko P.T. About stocking of the cultivating and wild growing plants. Leningrad, 1959, 278 p. (in Russ.).
- [3] Ermakov M.A., Makov A.A. Statics – determined method construction of the multimeasure models with using computer. Karaganda, 1988, 70 p. (in Russ.).

МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫҢ *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak. (asteraceae) ЭФИРЛІК МАЙЫНЫҢ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫНА ӘСЕРІ

Е. Е. Жукенов, Г. А. Атажанова, З. К. Шаушеков, С. М. Әдекенов

АҚ «Фитохимия», Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: бұташық таужусан, минералдық тыңайтқыштар, цинеол, хамазулен.

Анотация. Мақалада минералдық тыңайтқыштарды бұтақты аяния егісіне пайдаланудағы түз тәжірибе нәтижелері баяндалынған. Жұмыстың мақсаты – тыңайтқыштардың бұтақты аянияның эфирлік май құрамына тигізетін әсерін зерттеу. Фитохимиялық зерттеу минералды тыңайтқыштардың бұтақты аяния өсімдігінің эфирлік май құрамына әсер ететіндігін көрсетті. Кали, фосфор тыңайтқыштары хамазуленді көбейтіп, ал 1,8 цинеолды азайтты. Хамазуленмен 1,8 цинеол і керсі корреляциялық байланыста екендігі байқалды. Азотты тыңайтқышты пайдалану өсімдіктердің вегетативтік мүшелерінің салмағын ұлғайту, гүл шоқырының салмағын төмендету нәтижесінде, эфирлік майдың шығуын азайтады. Түз тәжірибе нәтижесінде, бұтақты аянияны еккен жылдың өзінде, тығыз бұтқтануы салдарынан, дәрілік заттарды алу мүмкіндігі анықталынды.

Поступила 05.11.2015 г.