

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЯТ, СИНТЕЗИРУЮЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕРПЕНОИДЫ

Елена ПЕЛЯХ, Василий ЧОБАНУ, Лучия АРХИП

Лаборатория биохимии растений

În lucrare sunt prezentate rezultatele studierii unor forme spontane de mentă, precum și a unor hibrizi de diversă proveniență, care sintetizează și acumulează predominant terpenoizi aciclici – citral, linalool, geraniol, nerol, citronelol și esterii lor – linalilacetat, geranilacetat, cironelilacetat în diferite cantități. Ecotipurile *M. arvensis* L., *M. piperita* L., *M. longifolia* (L.) Huds. au fost aduse din diverse zone geografice – Moldova, Rusia (Extremul Orient, Regiunea Volga), Ucraina, Canada. Datorită compoziției chimice și aromei plăcute a uleiului eteric, aceste mente prezintă un material interesant pentru selecția ulterioară, precum și pentru utilizare în industria cosmetică, în calitate de aromatizanți pentru diverse produse.

In the course of our investigation of genus *Mentha* we have analyzed the essential oil of some wildy growing ecotypes of *M. arvensis* L., *M. piperita* L., *M. longifolia* (L.) Huds. collected in different geographical regions such as Moldova, the Ukraine, Russia (the Far East, Povoljje), and Canada. These different ecotypes possess an unusual smell, and the essential oils showed a distinct chemical composition. The main components of these oils are non-cyclic terpenoids such as citral, linalool, geraniol, nerol, citronellol, linalilacetat, geranilacetat, nerilacetat in different percentage. The chemotypes with flower-like or fruit-like scent are of interest and may be used in perfumery and as a culinary herb.

Растения рода *Mentha* широко распространены в различных географических зонах. Виды мяты произрастают зачастую в одной экологической зоне, легко скрещиваются между собой, в результате чего образуются многочисленные хеморасы [1,2,3,4]. Мята широко известна как источник ментола. Однако виды мяты синтезируют большое количество биологически активных веществ и являются потенциальными их источниками. В основном мяты накапливают в составе эфирного масла циклические монотерпеноиды р-ментанового ряда.

В литературе нередко появляются сообщения о *M. citrata* Ehrh, хотя, вероятно, это сборное название разных видов или хеморас, о чем свидетельствуют и многочисленные синонимы: *M. piperita citrata* (Ehrh.) Briq., *M. aquatica* var. *citrata* (Ehrh.) Benth, *M. odorata*, а также о мяте бергамотовой, лимонной, банановой и прочих [8,9]. Это редкий случай, когда ботаническое название соответствует органолептической оценке, поскольку внимание привлекает именно необычный для мяты аромат.

Нами собраны из естественных популяций и высажены на биологической станции университета формы мяты, которые выделялись своим нетипичным для мят цветочно-цитрусовым ароматом. Одна форма *M. arvensis* L. была завезена с Дальнего Востока, другая – из России (район Верхней Волги), третья – из Канады. Две хеморасы *M. piperita* L. были выделены из промышленной посадки сорта Краснодарская – 2 на Украине, *M. longifolia* (L.) Huds – из естественной небольшой популяции в районе Кишинева. Мята была размножена корневищами, собранными в естественной среде обитания, а в последующие годы – рассадой. Кроме того, исследовались гибриды и сеянцы, которые по своим органолептическим свойствам были близки к изучаемым видам.

Эфирное масло получали из растений, собранных в стадии массового цветения, используя метод гидродистилляции по Гинзбургу. Для общей характеристики эфирного масла определяли физико-химические показатели (оптическую активность, коэффициент рефракции, характер поглощения в УФ-области, количественное содержание терпеновых спиртов, кетонов, сложных эфиров). Компонентный состав эфирного масла определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Цвет-152 с пламенно-ионизационным детектором на стальных колонках (3м x 25мм), заполненных 15% карбоваксом, на Хроматоне N-AW-DMCS 0 160-0 200; газ-носитель гелий. Индивидуальные компоненты выделяли методом препаративной хроматографии в тонком слое: на стеклянную пластинку размером 25 x 25 см наносили слой адсорбента толщиной 0,8 - 1 мм. В качестве элюентов использовали гексан, этиленгликоль, ацетон в различных соотношениях для лучшего разделения. Схема выделения индивидуальных компонентов приведена нами ранее [5]. Выделенные индивидуальные

вещества характеризовали по физическим константам, максимумам поглощения в УФ-области, способности удерживания путем введения чистых индивидуальных веществ.

В ходе исследований нами обнаружено значительное разнообразие физико-химических характеристик эфирных масел изучаемых форм мяты (таблица 1). Экотипы *M. arvensis* L., *M. piperita* L. характеризуются низкой эфиромасличностью (0,5-1,3%), только у *M. longifolia* L. она более высокая – 2,1-2,3%. Количественное содержание основных групп терпеновых соединений также варьирует в значительных пределах: спиртов – от 24% до 45%; сложных эфиров – от 18% до 50%; альдегидов (в основном цитраля) – от 28% до 45%.

Таблица 1

Характеристика эфирного масла изучаемых экотипов мяты

Вид	Место произрастания	Выход масла, %	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$\lambda_{max}$ , нм	Содержание, %		
						Спирты	Сл. эфиры	Карб. соед.
<i>M. arvensis</i>	Дальний Восток	0,85	1,476	-1,35	228,238,260,273	26,4	45,5	6,47
<i>M. arvensis</i>	Поволжье	0,52	1,471	-25,00	238,252	34,5	50,0	5,62
<i>M. arvensis</i>	Канада	1,35	1,467	-10,40	238,260	18,7	31,3	9,63
<i>M. piperita</i>	Украина-1	0,50	1,488	-2,40	238	22,65	18,44	36,44
<i>M. piperita</i>	Украина-2	1,03	1,481	-5,60	238	24,6	23,42	45,0
<i>M. longifolia</i>	Молдова	2,30	1,462	-18,3	-	36,3	48,7	1,75

Несмотря на разнообразие количественных показателей, экотипы объединяет то, что биосинтез у них идет по типу *M. citrata* Ehrh., в результате чего в эфирном масле накапливаются ациклические монотерпеноиды в различных количественных соотношениях (таблица 2).

Таблица 2

Состав компонентов эфирного масла экотипов мяты, синтезирующих ациклические терпеноиды

№ пика	Наименование компонента	Содержание, %					
		<i>M. arvensis</i> Дальний Восток	<i>M. arvensis</i> Поволжье	<i>M. arvensis</i> Канада	<i>M. piperita</i> Украина-1	<i>M. piperita</i> Украина-2	<i>M. longifolia</i> Молдова
1	$\alpha$ - пинен	0,01	0,04	0,1	0,02	0,03	0,02
2	$\beta$ - пинен	0,03	0,14	0,05	0,09	0,22	0,05
3	лимонен	0,68	0,70	3,30	1,35	1,16	1,34
4	1, 8 -цинеол	1,42	2,05	3,25	4,00	1,58	1,87
5	1, 4-цинеол	1,42	2,91	<b>14,70</b>	0,92	1,25	1,75
12	линалоол	1,17	2,60	4,00	5,30	4,85	<b>19,24</b>
13	линаллилацетат	1,00	<b>14,15</b>	4,18	4,45	8,05	<b>44,50</b>
15	октанол-3	0,23	4,25	2,45	1,21	2,60	0,55
16	ментол	0,94	2,25	<b>10,00</b>	2,16	1,60	No
18	цис-цитраль	4,32	1,53	0,40	<b>10,45</b>	<b>14,65</b>	5,31
19	цитронеллилацетат	0,90	3,58	<b>28,76</b>	6,67	4,85	0,55
20	транс-цитраль	1,49	1,35	3,05	<b>24,15</b>	<b>29,30</b>	3,70
21	цитронеллол	<b>26,90</b>	1,43	2,48	2,00	4,60	5,55
22	геранилацетат	<b>38,30</b>	26,9	2,61	<b>10,15</b>	0,80	5,73
23	нерол	2,74	3,35	4,48	5,45	2,20	7,70
24	гераниол	<b>12,90</b>	<b>23,00</b>	3,90	6,58	8,84	6,80
25	нерилацетат	1,32	2,86	0,95	1,25	0,90	1,30

Небольшое количество ментола в составе эфирного масла цитральных экотипов может свидетельствовать о генетическом родстве с ментольными формами мяты полевой и перечной. В эфирном масле мяты длиннолистной ментол не был обнаружен.

Следует отметить, что хемотипы мяты полевой и перечной неустойчивы к низким температурам, их корневища зимой вымерзают. Линалоольный хемотип мяты длиннолистной – это мощное растений высотой 1,2 – 1,5 м, хорошо перезимовывает с высоким коэффициентом размножения.

Из гибридных потомств от различных комбинаций скрещивания и сеянцев от самоопыления были выделены растения, которые также накапливают ациклические терпеноиды в эфирном масле (таблица 4). От скрещивания *M.incana* x *M. piperita* (карвонный хемотип) получен гибрид №55; от скрещивания *M.incana* x *M.piperita* x *M.spicata* получен гибрид 17-24; из семенного потомства от свободного переопыления *M.arvensis* (Дальневосточный экотип) получен ДОП-6; из семенного потомства от свободного переопыления *M.piperita* (цитральный хемотип) получен сеянец ОН-1К и от переопыления *M.sachalinensis* (*Briq.*)*Kudo* x *M.caucasica* *Gandg.* получен гибрид № 1575 .

Полученные нами гибриды и сеянцы отличаются более мощным развитием, жизнеспособностью и высокой эфиромасличностью (таблица 3). По морфологическим признакам растения ДОП-6 и ОН-1К схожи с материнскими формами; гибрид № 1575 обладает смешанными признаками; остальные гибриды более соответствуют мяте колосовой.

Таблица 3

## Характеристика гибридов и сеянцев, накапливающих ациклические терпеноиды

Название гибрида	Выход масла, %	$n_D^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$\lambda_{max}$ , нм	Содержание, %		
					спирты	сложн. эфиры	карб. соед.
55	2,7	1,460	+8,4	-	82,0	5,0	1,8
17-24	2,1	1,462	+12,3	-	73,8	6,7	3,6
1575	1,9	1,463	-66,0	252	65,4	10,1	5,5
ДОП-6	1,7	1,475	-2,7	238,260,270	53,3	32,7	10,4
ОН-1К	1,3	1,473	-5,3	238,260,273	19,9	46,6	22,3

Особый интерес представляет гибрид № 1575, который синтезирует практически в равных количествах лимонен (33%), d-линалоол (26%) и ментол (22%) (таблица 4). По современным представлениям синтеза терпеноидов лимонен является исходным продуктом образования многих кислородсодержащих терпеноидов циклического строения, при этом наличие генов L и Lm препятствует превращению линалоола и лимонена, соответственно, в циклические монотерпены [6].

У мяты сахалинской в составе эфирного масла доминировали циклические компоненты (ментол до 80%), у мяты кавказской – ациклические (линалоол до 90%). Таким образом, у гибрида №1575 наблюдается смешение и морфологических и химических признаков обоих родителей как следствие смешения ферментных систем, что приводит к появлению в эфирном масле довольно значительного количества ментола (таблица 4).

Таблица 4

## Состав компонентов эфирного масла гибридов

№ пика	Наименование компонента	Содержание, %				
		№ 55	№ 17-24	№ 15-75	ДОП – 6	ОН - 1К
1	$\alpha$ - пинен	0,08	0,01	0,02	0,06	0,01
2	$\beta$ - пинен	0,02	2,40	1,00	0,02	0,16
3	лимонен	2,49	6,60	<b>33,05</b>	0,20	1,36
4	1, 8 -цинеол	0,84	3,58	5,72	1,30	1,20
5	1, 4-цинеол	2,58	<b>14,11</b>	1,18	1,85	0,93

Таблица 4, продолжение

12	линалоол	<b>76,60</b>	<b>65,55</b>	<b>26,0</b>	2,20	10,10
13	линаллилацетат	2,20	1,61	0,5	2,15	14,06
15	октанол-3	0,80	1,15	0,3	0,45	1,75
16	ментол	No	1,61	<b>22,30</b>	1,05	2,25
18	цис-цитраль	0,62	0,80	0,70	6,80	<b>19,15</b>
19	цитронеллилацетат	1,38	1,15	0,22	1,50	2,87
20	транс-цитраль	1,62	2,78	0,60	3,57	1,86
21	цитронеллол	1,34	2,76	1,32	<b>20,05</b>	1,15
22	геранилацетат	0,05	3,88	1,05	<b>26,23</b>	<b>27,80</b>
23	нерол	1,10	2,62	0,86	5,55	2,05
24	гераниол	0,70	1,30	1,05	<b>16,10</b>	2,70
25	нерилацетат	0,45	1,8	1,30	1,05	1,30

Кислородсодержащие производные 2, 6-диметил октана – линалоол, гераниол, нерол, цитронеллол и их сложные эфиры (линаллилацетат, нерилацетат, геранилацетат, цитронеллилацетат) являются наиболее распространенными в эфирных маслах некоторых субтропических растений и придают им различные оттенки цветочных и фруктовых запахов. В нашей климатической зоне растения, в частности мяты, с таким составом эфирного масла встречаются крайне редко. Поэтому изученные нами экотипы мяты полевой, перечной и длиннолистной, а также гибриды, могут представлять значительный практический интерес как сырье для парфюмерно-косметической и пищевой промышленности, а также для селекционных работ.

#### Литература:

1. Shimizu S. Report for TEAK. Japan Toyama University, 2001.
2. Avato P., Sgarra G., Casadoro G. // Sci.Pharm., 63, 1995.
3. Шикимака А., Воробьева Э. // Растительные ресурсы, вып. 4, 1988.
4. Bertolli A., Flammini G., Cioni P. // J.Essent.Oil.Res., 9, 1997.
5. Чобану В., Пелях Е., Писова М. Сравнительное изучение хеморас M.arvensis // Analele Științifice ale USM. Seria “Științe chimico-biologice”. - Chișinău CE USM, 2003, p.124-127.
6. Lincoln D., Marble Ph., Kramer Fr., Murray M. // Theoretical and Applied Genetics., 1971, v.41, no.2.
7. Murray M., Hefendehl F. // Phitochemistry, 1973, v.12, no.6.
8. Caughlin B. Selected Plants of Medicinal Value. University of New Hampshir IROP Program 2008.
9. Lawrence M. Mint – the Genus Mentha // Medicinal and Aromatic Plants – industrial profiles. CRC Press Taylor and Fransis group, 2007. - 556 p.

Prezentat la 08.02.2012