

УДК 543.544: 543.813: 582.734.3

О. В. КРИВОРУЧКО

Національний фармацевтичний університет

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕТКИХ РЕЧОВИН ЛИСТЯ І ПЛОДІВ АРОНІЇ ЧОРНОПЛІДНОЇ

Методом хромато-мас-спектрометрії в листі і плодах аронії чорноплідної виявлено до 55 компонентів, основними з яких є леткі речовини бензальдегід, сквален, β -іонон і геранілацетон.

Ключові слова: аронія чорноплідна (*Aronia melanocarpa*); хромато-мас-спектрометрія; леткі речовини

ВСТУП

Аронія чорноплідна — *Aronia melanocarpa* (*Michaux*) *Elliot* (від грецьк. *aronia* — назва плоду, схожого на мушмулу, і від лат. *melanocarpus* — чорноплідний), (*Sorbus melanocarpa* *Meynhold*) — рослина родини розових (*Rosaceae* *Juss.*); рос. назва — аронія (рябина) черноплодная. Це густогіллястий кущ, рідше дерево до 3 м заввишки із розвинуеною кореневою системою; однорічні пагони червоно-бурі. Листки прості, чергові, черешкові, еліптичні або оберненойцеподібні, загострені, пилчасті 4–8 см завдовжки і 3–6 см завширшки, зверху блискучі темно-зелені, зісподу — світліші, восени темно-червоні. Квіткові бруньки змішані — утворюють пагони і суцвіття. Квітки правильні двостатеві 5-пелюсткові білі або рожеві з нижньою 5-гніздовою зав'яззю, зібрані по 10–35 у щиткоподібні суцвіття. Плоди — яблукоподібні, кулясті чорні із сизою поволокою 10–15 мм у діаметрі, на верхівці із залишком 5-зубчастої чашечки; соковиті, кислувато-солодкі з в'яжучим присмаком. У фіолетово-червоній м'якоті плоду знаходиться від 4 до 8 дрібних темно-коричневих насінин. Цвіте у травні — червні. Плоди досягають у серпні — вересні, не осипаються до приморозків. Походить з Північної Америки. В Україні широко культивується як плодова, лікарська та декоративна рослина [3, 5, 6].

Офіційною сировиною аронії є свіжі плоди — *Fructus Aroniae melanocarpaceae recentes*. В них виявлено 5–6 % фенольних сполук; фенолкарбонові кислоти та їх похідні: хлорогенова, неохлорогенова, кофейна; катехіни; антоціанідини: ціанідин, мальвідин, пеонідин, пеларгонідин та їх глікозиди; лейкоантоціанідини;

флаванон гесперидин; флавоноли: кемпферол, кверцетин, рутин; дубильні речовини; вуглеводи та споріднені сполуки: цукри — до 10 %: глюкоза, рамноза, фруктоза, сахароза, галактоза; пектинові речовини — до 2,5 %; спирт сорбіт; органічні кислоти — 0,8 %: яблучна, лимонна, бурштинова, хінна, *n*-сорбінова; три-терпенова кислота — урсолова; вітаміни: аскорбінова кислота — до 167 мг %, каротиноїди — 4,4–5,6 мг %, фолієва кислота, нікотинова кислота — 0,2–0,7 мг %, філохінон, рибофлавін, токофероли; азотовмісні сполуки: амінокислоти — 220 мг %; амігдалін; жирні кислоти: олеїнова, лінолева, пальмітинова та інші; макро- і мікроелементи: K, Ca, Fe, Mg, P, F, Mn, Cu, Zn, Mo, Se, B, J. Листя і квітки аронії містять вуглеводи; флавоноли: рутин, гіперозид; хлорогенову та неохлорогенову кислоти, вітаміни, макро- і мікроелементи.

Плоди аронії чорноплідної мають гіпотензивну, спазмолітичну, протизапальну, антимікробну, капіляррозміцнюючу, антиоксидантну, сечогінну, жовчогінну і анаболічну дію, виявляють помітний активізуючий вплив на систему гемостазу. Застосовують по 50–100 г плодів три рази на день протягом 10–30 днів для профілактики Р-вітамінної недостатності, лікування гіпертонічної хвороби I і II стадії, різноманітних патологічних порушень у системі зсідання крові, зокрема, геморагічних діатезів, капіляротоксикозів і кровотеч різного походження. Ефективна аронія при атеросклерозі, цукровому діабеті, тиреотоксикозі, анацидному гастриті, гломерулонефритах, гепатитах, променевих ураженнях, алергічних станах, порушеннях, зумовлених застосуванням антикоагулянтів. Плоди проти-показані при виразковій хворобі шлунка і дванадцятипалої кишки, гіперацидному гастриті та

схильності до гіперкоагуляції крові. Сік з плодів за хімічним складом і застосуванням схожий зі свіжими плодами. З вичавок, які залишаються після одержання соку, отримують лікарські препарати і натуральні харчові барвники. Ліпофільні речовини плодів аронії чорноплідної входять до складу препарату «Аромелін» репаративної дії, «Мазі з аронієвою олією», яка виявляє ранозагоюючу, адсорбуючу і мембраностабілізуючу дію, та ректальних «Свічок з аронієвою олією». Плоди аронії їстівні у свіжому і переробленому вигляді, їх використовують у харчовій промисловості, лікєро-горілчаному виробництві. Медоносна і кормова рослина [1, 2, 4, 6–25, 27–36].

Метою наших досліджень є вивчення складу летких речовин, які містяться у листі і плодах аронії чорноплідної.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Листя аронії заготовляли у червні, плоди — у вересні 2009 р. в Харківській області. Ефірну олію одержували за допомогою методу, який дозволяє виділити її з невеликої кількості рослинної сировини [26]. Компонентний склад сировини досліджували на хроматографі Agilent Technologi 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N. Для аналізу використовували віали «Agilent» на 22 мл (part number 5183–4536) з відкритими кришками і силіконовим ущільненням. В ущільненні просвердлювали отвір, куди вставляли повітряний холодильник (скляну трубку завдовжки 50 см і діаметром 5–7 мм). Для відгону ефірної олії у віалу поміщали 1 г рослинної сировини, заливали водою до половини рівня віали, прикручували кришку з холодильником і поміщали у невелику піщану баню з вогневим регульованим підігрівом. Ступінь нагріву заздалегідь розраховували так, щоб пари киплячої води не виходили з холодильника,

а підіймалися не вище 75 % його довжини. Після кипіння протягом години трубку з кришкою знімали, а зворотний холодильник, на внутрішній поверхні якого адсорбувалася слідова кількість ефірної олії, промивали двічі 1–2 мл петролейного ефіру. Змив збирали у віалу «Agilent» на 12 мл із закритою кришкою і силіконовим ущільненням. В отриманий розчин ефірної олії в петролейному ефірі додавали 10–15 мг сульфату натрію (для осушення) і упарювали струмом особливо чистого азоту до об'єму 50 мкл. Склад ефірної олії досліджували на хроматографі Agilent Technologi 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N. Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки — 30 м. Внутрішній діаметр — 0,25 мм. Газ-носієй — гелій. Швидкість газу-носія — 1 мл/ хв. Об'єм проби — 0,1–0,5 мкл (для розчинів ефірних олій). Введення проби з поділом потоку — 1/50. Температура термостату — 50° з програмуванням 4°/хв до 220°. Температура детектора і випарника — 250°. Компоненти ідентифікували за результатами порівняння отриманих у процесі хроматографування мас-спектрів хімічних речовин, які входять у досліджувані суміші, з даними бібліотеки мас-спектрів NIST02 (більше 174000 речовин). Час утримування компонентів розраховували за результатами контрольних аналізів ефірних олій з додаванням суміші нормальних алканів (C-10 – C-18).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У результаті проведених досліджень встановлено, що в листі і плодах аронії міститься близько 0,01 % ефірної олії (у перерахунку на суху сировину) та відповідно 55 і 50 компонентів, половина з яких ідентифікована (таблиця). Вміст неідентифікованих через відсутність у базі даних біб-

Таблиця

ЛЕТКІ РЕЧОВИНИ ЛИСТЯ І ПЛОДІВ АРОНІЇ ЧОРНОПЛІДНОЇ

Час утримування, хв	Речовина	Вміст, %	
		листя аронії	плоди аронії
1	2	3	4
4.02	фурфурол	–	0.212
7.01	бензальдегід	14.556	6.199
8.30	капронова кислота	0.615	–
8.47	2,4-гептадієналь	–	0.061
9.26	бензиловий спирт	–	0.080
9.52	фенілацетальдегід	–	0.042
10.17	цис-ліналооксид	0.157	–
10.69	транс-ліналооксид	0.137	–
11.12	ліналоол	0.128	–
11.23	α-туйон	0.298	–
11.35	2,6-диметилциклогексанол	0.572	0.125
11.48	нонаналь	–	0.148

Продовження табл.

1	2	3	4
11.85	β-фенілетиловий спирт	-	0.120
13.99	терпінен-4-ол	-	0.184
14.23	α-терпінеол	0.444	0.106
14.92	деканаль	-	0.129
15.25	2,5-диметиланізол	0.401	-
15.46	2,4-диметиланізол	1.115	-
15.82	3-фенілпропанол	-	0.213
17.13	коричний альдегід	-	0.182
17.67	пеларгонова кислота	0.749	0.707
17.88	цис-2,4-декадієналь	-	0.288
18.66	транс-2,4-декадієналь	-	0.743
19.75	евгенол	2.276	-
20.14	γ-гепталактон	-	0.232
20.53	капринова кислота	-	0.439
22.62	геранілацетон	2.701	0.335
23.68	β-іонон	2.793	1.168
24.27	α-фарнезен	0.516	-
24.73	2,3-епоксигеранілацетат	1.287	-
24.83	міристицин	1.944	-
24.92	5-гексил-1,3-бензодіол	0.976	-
26.24	гексилбензоат	0.514	-
26.37	каріофіленоксид	0.466	-
26.62	віридіфлорол	0.647	-
27.35	епі-кубенол	0.470	-
27.56	бензофенон	-	0.816
28.04	дигідрометилжасмонат	-	0.966
28.35	апіол	2.074	-
28.61	сесквітерпеновий спирт (M=220)	2.414	-
29.66	бензилбензоат	0.934	-
30.62	гексагідрофарнезилацетон	2.041	-
31.52	фарнезилацетон	1.376	-
32.75	фарнезилацетат	1.007	-
33.56	олеїнова кислота	0.438	-
33.60	фітол	0.457	-
39.55	сквален	10.61	3.056

Abundance

TIC OF AROMAT

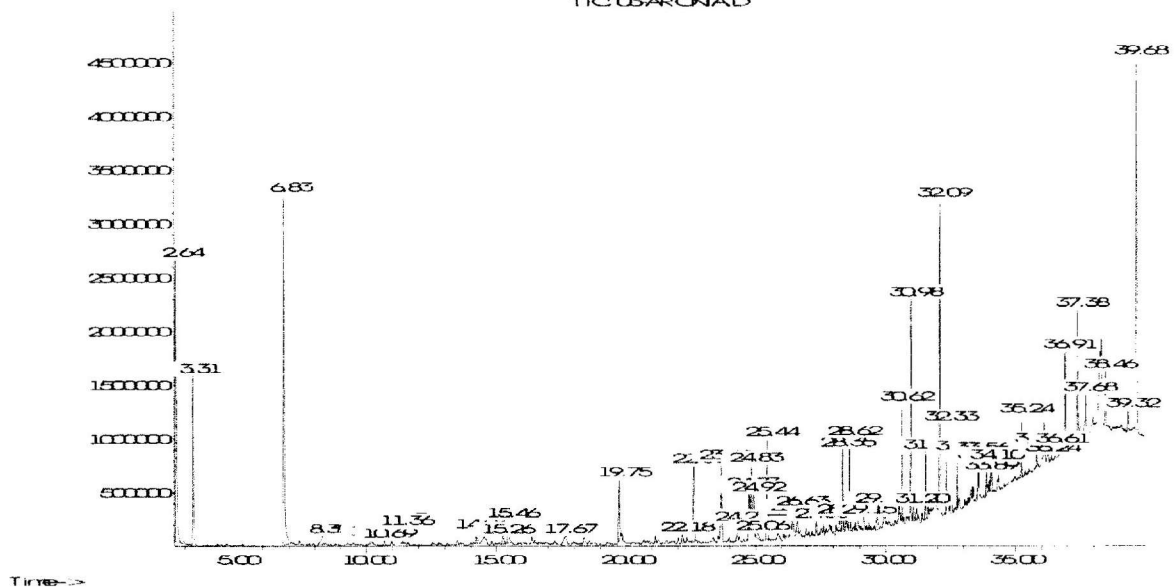


Рис. 1. Хроматограма летких речовин листя аронії чорноплідної.

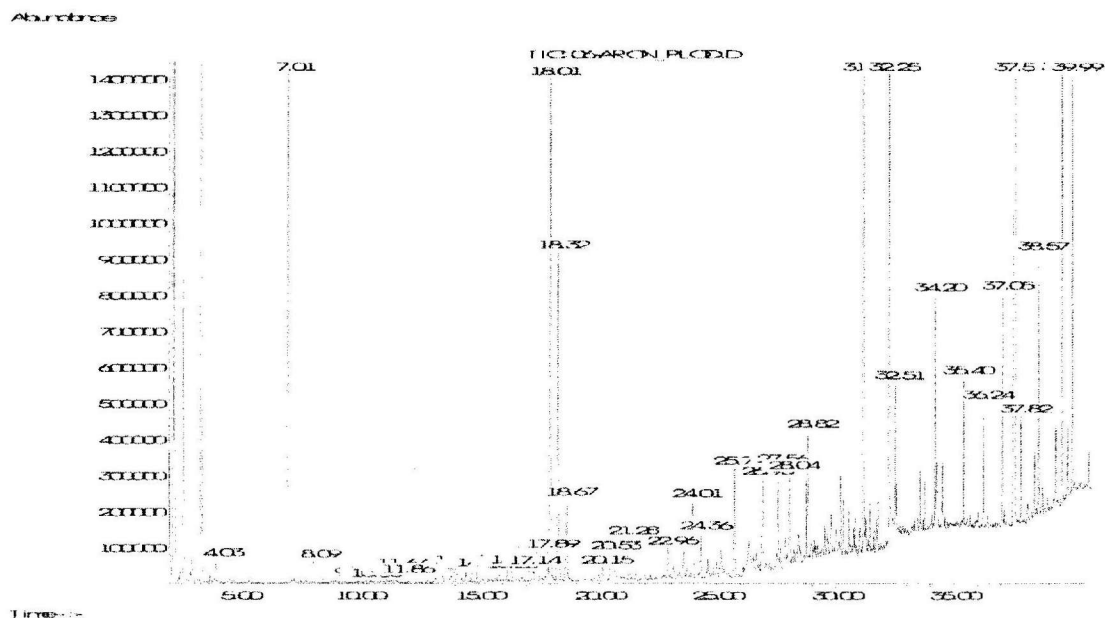


Рис. 2. Хроматограма летких речовин плодів аронії чорноплідної.

ліотеки речовин в таблиці не приводиться, але він враховується при розрахунку відсоткового вмісту компонентів у зразках. На рис. 1 представлена хроматограма летких речовин листя аронії чорноплідної, а на рис. 2 — плодів цієї рослини.

З отриманих даних видно, що найбільша кількість компонентів міститься в листі аронії. У зразках основними компонентами є тритерпен сквален, який в біосинтезі виконує функцію попередника багатьох тритерпеноїдів, і бензальдегід, який надає сировині слабкий запах гірко-мигдалю (особливо листям). В ефірній олії листя і плодів аронії спільними також виявлені аліциклічна запашна речовина β -іонон (з квітковим фіалковим запахом), ациклічний терпеноїд геранілацетон (із запахом зелені) та монотерпеноїд α -терпінеол (із запахом бузку або конвалії). У листі також містяться запашні речовини евгенол, апіол, гексагідрофарнезил-ацетон, міристицин, фарнезил-ацетон, 2,4-диметиланізол, фарнезил-ацетат, бензилбензоат, у плодах — дигідрометилжасмонат, бензофенон та інші. Також в усіх зразках виявлені алкани, жирні кислоти та їх ефіри.

ВИСНОВКИ

1. Методом хромато-мас-спектрометрії у листі і плодах аронії чорноплідної виявлено 55 і 50 компонентів відповідно, основними з яких є спільні речовини бензальдегід, сквален, β -іонон і геранілацетон.
2. Окрім запашних речовин, в усіх зразках виявлені алкани, жирні кислоти та їх ефіри.
3. Листя і плоди аронії чорноплідної є перспективною сировиною для подальшого дослідження.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Барнаулов О.Д. Детоксикационная фитотерапия, или Противоядные свойства лекарственных растений / О.Д. Барнаулов. — С.Пб.: Политехника, 2007. — 409 с.
2. Белова А.Ф., Буторина В.С., Романова Н.К. Плоды рябины как источник получения пектиновых веществ // Общеросс. конф. мол. ученых [«Пищевые технологии»]: Сб. тез. докл. — Казань, 2005. — С. 25–27.
3. Витковский В.Л. Плодовые растения мира / В.Л. Витковский. — С.Пб.: Изд-во «Лань», 2003. — 592 с.
4. Все о лекарственных растениях. Атлас-справочник / Под ред. С.Ю. Раделова. — С.Пб.: СЗКЭО Кристалл, 2008. — 192 с.
5. Дендрофлора України. Дикорослі й культивовані дерева і кущі. Покритонасінні. Част. II. Довідник / [М.А. Кохно, Н.М. Трофименко, Л.І. Пархоменко та ін.]; За ред. М.А. Кохна та Н.М. Трофименко. — К.: Фітосоціоцентр, 2005. — 716 с.
6. Зузук Б.М., Семенів Д.В., Куцик Р.В. Аронія чорноплідна — *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot. Аналітичний огляд / Б.М. Зузук, Д.В. Семенів, Р.В. Куцик // Провізор. — 2007. — № 6. — С. 35–39.
7. Изучение специфической активности высокодисперсной клетчатки кожуры черноплодной рябины при алкогольном гепатите / [К.Посохова, В.Николаев, А.Олещук и др.] // Вісник фармакол. та фармації. — 2007. — № 11. — С. 48–51.
8. Кибкало В.А. Ягоды пяти вкусов: Целебные растения Краснокутского дендро-

- парка / В. А. Кибкало — Х: Прапор, 1989. — 175 с.
9. Криворучко О. В. Аронія чорноплідна (горобина чорноплідна). У кн.: Фармацевтична енциклопедія/Голова ред. ради та автор передмови В. П. Черних. — К.: «МОРІОН», 2005. — 848 с.
 10. Левин Б. Д., Федюлин А. С. Возможные пути переработки плодов аронии черноплодной / Б. Д. Левин, А. С. Федюлин // Вестник КрасГАУ. — 2006. — № 10. — С. 315–318.
 11. Мазнев Н. И. Энциклопедия лекарственных растений / Н. И. Мазнев. — М.: Мартин, 2004. — 496 с.
 12. Мусич Н. И., Андриенко М. В., Алексеенко И. И. Арония (рябина) черноплодная / Н. И. Мусич, М. В. Андриенко, И. И. Алексеенко. — К.: Вища шк., 1986. — 80 с.
 13. Носов А. М. Лекарственные растения / А. М. Носов. — М.: ЭКСМО-Пресс, 2004. — 350 с.
 14. Петрова В. П. Биохимия дикорастущих плодово-ягодных растений / В. П. Петрова. — К.: Вища шк., 1986. — 287 с.
 15. Попова Н. В., Литвиненко В. И. Лекарственные растения мировой флоры / Н. В. Попова, В. И. Литвиненко. — Х.: СПДФЛ, 2008. — 510 с.
 16. Путинцева Л. Ф. Энциклопедия здоровья / Л. Ф. Путинцева. — М.: ЗАО Центрополиграф, 2006. — 543 с.
 17. Саркитов Н. Д. Плодовые и ягодные растения: Энциклопедический словарь-справочник / Н. Д. Саркитов. — М.: ТЕРРА — Книжный клуб, 2003. — 560 с.
 18. Семенів Д. В., Белік Г. В., Бутко Я. О. Антиексудативні властивості мазі, яка містить олію аронії чорноплідної / Д. В. Семенів, Г. В. Белік, Я. О. Бутко // Запорозький мед. журн. — 2008. — № 3 (48). — С. 142–144.
 19. Семенів Д. В., Белік Г. В., Бутко Я. О. Мембраностабілізуючі властивості мазі, яка містить олію аронії чорноплідної // Укр. біофармац. журн. — 2008. — Т. 1, № 1. — С. 3–6.
 20. Семенів Д. В. Вивчення анаболічної дії водорозчинної субстанції аронії / Д. В. Семенів // Фармац. журн. — 2002. — № 3. — С. 94–97.
 21. Семенів Д. В. Вивчення гепатозахисної дії водорозчинної субстанції аронії в умовах експериментального атеросклерозу та гепатиту за показниками бромсульфалеїнової проби / Д. В. Семенів // Фармац. журн. — 2001. — № 2. — С. 98–102.
 22. Семенів Д. В. Експериментальне обґрунтування лікувального застосування олії з аронії при порушеннях функції нирок та уремії / Д. В. Семенів // Фармац. журн. — 2002. — № 5. — С. 94–96.
 23. Семенів Д. В. Фармакологічне вивчення ефективності свічок з олією аронії чорноплідної при проктиті / Д. В. Семенів // Фармакол. та лікарська технол. — 2009. — № 2(9). — С. 45–48.
 24. Соколова Л. В., Барна О. М. Вивчення кристалографічних характеристик і фракційного складу ліофілізованих порошоків аронії чорноплідної з різними структуроутворювачами / Л. В. Соколова, О. М. Барна // Вісник фармації. — 2007. — № 4 (52). — С. 32–36.
 25. Фракционный состав антоциановых красителей из растительных экстрактов и контроль над ним методом ВЭЖХ / [О. Б. Рудаков, А. Д. Хайрутдинова, А. П. Один, В. М. Болотов] // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. — 2004. — № 1. — С. 85–93.
 26. Черногород Л. Б., Виноградов Б. А. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* (Asteraceae), содержащие флаванол / Л. Б. Черногород, Б. А. Виноградов // Растительные ресурсы. — 2006. — Т. 42, вып. 2. — С. 61–68.
 27. Энциклопедический словарь лекарственных растений и продуктов животного происхождения: учеб. пособие / Под ред. Г. П. Яковлева и К. Ф. Блиновой, 2-е изд., испр. и доп. — С. Пб.: СпецЛит, Изд-во СПХФА, 2002. — 407 с.
 28. Antihyperlipidemic Effect of Aronia melanocarpa Fruit Juice in Rats Fed a High-Cholesterol Diet / [S. Valcheva-Kuzmanova, K. Kuzmanov, V. Mihova et al.] // Plant foods for human nutrition. — 2007. — Vol. 62, № 1. — P. 19–24.
 29. Antioxidant capacity and phenolic content of sweet rowanberries / [A. T. Hukkanen, S. S. Polonen, S. O. Karenlampi, H. I. Kokko] // J. of Agricultural and Food Chemistry. — 2006. — Vol. 54, № 1. — P. 112–119.
 30. Bermudez-Soto M. J., Garcnha-Conesa M. T., Tombs-Barberbn F. A. Stability of polyphenols in chokeberry (*Aronia melanocarpa*) subjected to in vitro gastric and pancreatic digestion / M. J. Bermudez-Soto, M. T. Garcnha-Conesa, F. A. Tombs-Barberbn // Food Chemistry. — 2007. — Vol. 102, № 3. — P. 865–874.
 31. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of *Ribes*, *Aronia*, and *Sambucus* and their antioxidant capacity / [X. Wu, L. Gu, R. L. Prior, S. Mc Kay] // J. of Agricultural and Food Chemistry. — 2004. — Vol. 52 (26). — P. 7846–7856.

32. Effects of commercial anthocyanin-rich extracts on colonic cancer and nontumorigenic colonic cell growth/[C. Zhao, M. M. Giusti, M. Malik et al.]//J. of Agricultural and Food Chemistry. — 2004. — Vol. 52 (20). — P. 6122–6128.
33. Flavonoids from black chokeberries, *Aronia melanocarpa*/[R. Slimestad, K. Torskangerpoll, H.S. Nateland et al.] //J. of Food Composition and Analysis. — 2005. — Vol. 18 (1). — P. 61–68.
34. Gastroprotective effect of red pigments in black chokeberry fruit (*Aronia melanocarpa* Elliot) on acute gastric hemorrhagic lesions in rats/[M. Matsumoto, H. Hara, H. Chiji, T. Kasai] //J. of Agricultural and Food Chemistry. — 2004. — Vol. 52, № 8. — P. 2226–2229.
35. Oszmiański J., Wojdyło A. *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity//Eur. Food Res. and Technol. — 2005. — Vol. 221, № 6. — P. 809–813.
36. Zlatanov M. D. Lipid composition of Bulgarian chokeberry, black currant and rose hip seed oils / M. D. Zlatanov // J. of the Sci. of Food and Agriculture. — 1999. — Vol. 79 (12). — P. 1620–1624.

УДК 543.544:543.813:582.734.3

Е.В. Криворучко

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ И ПЛОДОВ АРОНИИ ЧЕРНОПЛОДНОЙ

Методом хромато-масс-спектрометрии в листьях и плодах аронии черноплодной обнаружено до 55 компонентов, основными из которых являются летучие вещества бензальдегид, сквален, β -ионон и геранилацетон.

Ключевые слова: арония черноплодная (*Aronia melanocarpa*); хромато-масс-спектрометрия; летучие вещества

UDC 543.544:543.813:582.734.3

Ye.V. Krivoruchko

CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY ANALYSIS VOLATILES

SUBSTANCES OF LEAVES AND FRUITS BLACK CHOKEBERRY

With help of chromato-mass-spectrometry method about 55 substances from leaves and fruits of Black chokeberry have been determined. Among them such volatiles substances as benzaldehyde, squalen, β -ionone and geranylacetone.

Key words: Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*); chromato-mass spectrometry; volatile substances

Адреса для листування:
61168, м. Харків, вул. Блюхера, 4,
кафедра фармакогнозії НФаУ
Роб. тел.: (0572) 67-92-08
e-mail: gnosy@ukrfa.kharkov.ua

Надійшла до редакції:
09.02.10