УДК 543. 51: 582. 998. 2

Т.І. Ісакова, А.М. Ковальова, О.В. Очкур, Н.В. Сидора, О.М. Гриценко

Національний фармацевтичний університет

Національна медична академія післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ДЕЯКИХ ВИДІВ ПОЛИНУ ФЛОРИ УКРАЇНИ

ПОВІДОМЛЕННЯ 2. СЕСКВІТЕРПЕНОЇДИ ТА АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ПОЛИНУ ГІРКОГО ТА ПОЛИНУ ЗВИЧАЙНОГО

Визначено склад сесквітерпеноїдних та ароматичних компонентів ефірних олій двох видів роду Полин — Artemisia absinthium L. та Artemisia vulgaris L. Встановлено, що якісний та кількісний склад сесквітерпеноїдів та ароматичних сполук в ефірних оліях досліджуваних видів залежить від екологічних умов зростання рослин і терміну зберігання сировини. Встановлено особливості складу біологічно активних сполук ефірної олії досліджуваних об'єктів. Вперше для полину гіркого визначені транс-α-бергамотен, бергамотол, евгенол і тимол. Вперше для полину звичайного визначені α-бергамотен, 5-епі-парадизіол, фарнезен та його похідні, гермакрен A та D, α- та β-селінен, α-кадинол, евгенол.

Ключові слова: полин гіркий; полин звичайний; сесквітерпеноїди; ароматичні сполуки; ефірна олія; хромато-мас-спектрометрія

ВСТУП

Види роду Полин завдяки різноманітному складу біологічно активних речовин (БАР) широко застосовуються в офіційній та народній медицині при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, дисменореї, використовуються як жовчогінні, болезаспокійливі, седативні, спазмолітичні, антигельмінтні, антифунгальні та інсектицидні засоби. Полин звичайний входить до складу збору Здренко [4,6,7,12,13].

Дослідження БАР видів роду *Artemisia* показали ряд особливостей терпеноїдного складу ефірних олій з рослинної сировини, яку заготовляли у різних екологічних умовах зростання та зберігали протягом різного терміну [1,3,5,9,10]. Це підтверджує хеморас та поліморфізм видів роду Полин, що досліджуються та обговорюються у багатьох наукових центрах [2,8,14,15].

Метою нашої роботи стало порівняльне визначення особливостей сесквітерпеноїдного та фенілпропаноїдного складу БАР ефірних олій *Artemisia absinthium* і *Artemisia vulgaris* залежно від місця зростання, фази вегетації рослини та терміну зберігання сировини.

© Т.І. Ісакова, А.М. Ковальова, О.В. Очкур, Н.В. Сидора, О.М. Гриценко, 2010

Об'єктами дослідження були зразки трави двох видів полину, заготовлені у Луганській та Харківській областях.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Об'єкти дослідження. Для отримання ефірної олії використовували подрібнені надземні частини полину гіркого та полину звичайного, зібрані у фазі бутонізації та цвітіння. *Artemisia absinthium* L. (*Aa*1) заготовлено в Харківській обл. у серпні 2007 р., *Artemisia absinthium* L. (*Aa*2) — у Біловодському районі Луганської обл., у серпні 2009 р., *Artemisia vulgaris* L. (*Av*1) — у ботанічному саду м. Харкова у серпні 2000 р. та *Artemisia vulgaris* L. (*Av*2) — у Біловодському районі Луганської обл. у серпні 2009 р.

Методи дослідження. Ефірні олії отримували методом, придатним для отримання олії з невеликої кількості сировини [3]. Визначення якісного та кількісного складу проводили методом хромато-мас-спектрометрії [11,16] на апараті фірми «Hewlett Packard». Методика отримання ефірної олії та її аналізу докладно викладена у нашій попередній статті [3].

Ідентифікацію речовин проводили шляхом порівняння мас-спектрів сполук з даними бібліотек мас-спектрів Wiley 275 і NIST98.

Для підрахунку вмісту кожного компонента у зразку олії проведено калібровку, яка встановила, що 0,5 мг речовини відповідає 2500000000 одиницям площі піків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати хромато-мас-спектрометричного дослідження зразків ефірних олій, отриманих із сировини полину гіркого, наведені на рис. 1-2 і в табл. 1.

У нашому першому повідомленні ми досліджували монотерпеноїдний склад ефірних олій полину гіркого та полину звичайного. Дана стаття присвячена сесквітерпеноїдам та ароматичним сполукам, виявленим у тих же зразках сировини.

За результатами дослідження у зразках полину гіркого ідентифіковано 11 сесквітерпеноїдів та 2 ароматичні сполуки, у тому числі в зразку *Aa*1 2007 р. заготівлі — 9 сесквітерпеноїдів та 1 ароматична сполука, у зразку *Aa*2 2009 р. заготівлі — 5 сесквітерпеноїдів та 1 ароматична сполука. Вміст сесквітерпеноїдних компонентів складає 12,117% та 8,731% відповідно, арома-

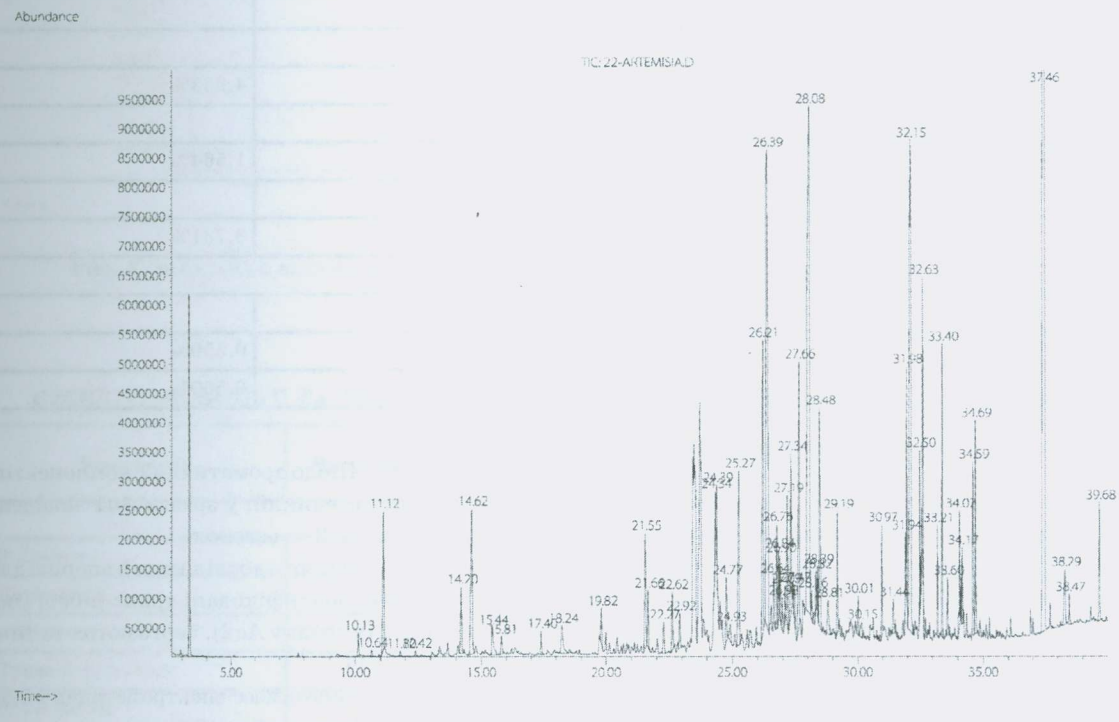

Рис. 1. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину гіркого (Aa1) 2007 р.*

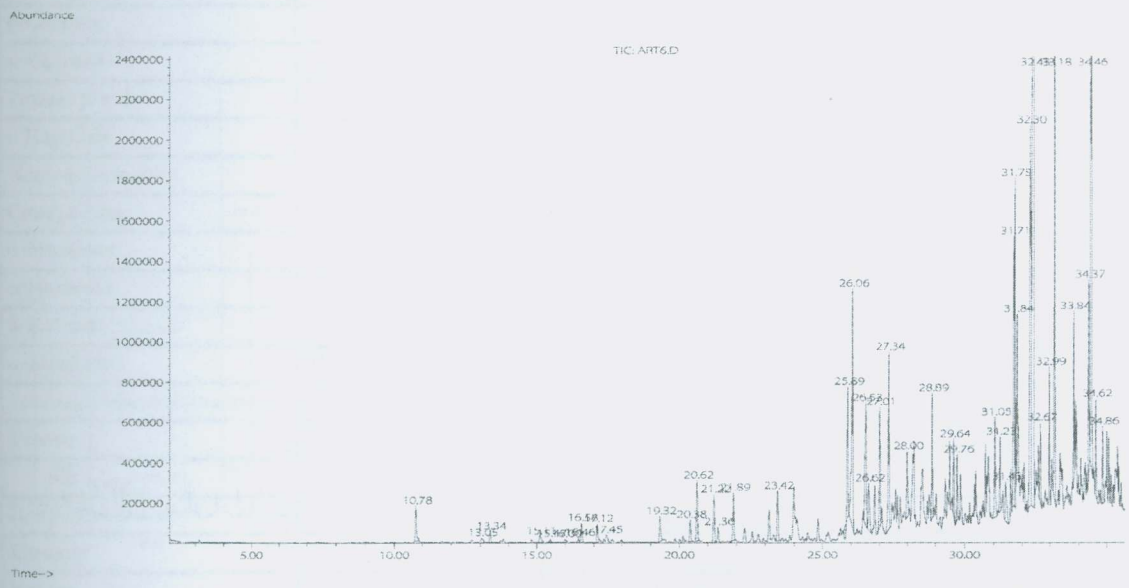

Рис. 2. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину гіркого (Aa2) 2009 р.*

Таблиця 1

СЕСКВІТЕРПЕНОЇДИ ТА ФЕНІЛПРОПАНОЇДИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ *ARTEMISIA ABSINTHIUM*

Компонент	Час утримання, хв	Вміст компоненту в ефірній олії полину гіркого, %	
		Аа1	Аа2
Сесквітерпеноїди			
β-Елемен	20.37		0.428%
Каріофілен	21.55	1.469%	0.930%
Транс-α-бергамотен	21.89		0.846%
β-Фарнезен	22.27	0.415%	
Гумулен	22.61	0.698%	
δ-Кадинен	24.77	0.756%	
12-Нор-каріофіл-5-ен-2-он	25.27	2.434%	
Епі-каріофіл-5-ен-12-аль	27.33	1.698%	4,963%
Каріофіл-5-ен-12-аль	27.66	3.248%	
Хамазулен	29.19	1.022%	1.564%
Бергамотол	31.43	0.377%	
Усього		12,117%	8,731%
Фенілпропаноїди			
Тимол	18.23	0.626%	
Евгенол	19.31		0.550%
Усього		0,626%	0,550%

тичних — 0,626% та 0,550% відповідно від загальної кількості отриманої ефірної олії.

Таким чином, частка сесквітерпеноїдів вища в ефірній олії, отриманій з сировини 2007 р. (*Аа*1), ніж у Аа2 2009 (*Аа*2) р. В обох зразках переважають біциклічні сесквітерпеноїди: хамазулен, каріофілен та його похідні. Ідентифіковані транс-α-бергамотен (*Аа*2), бергамотол та δ-кадинен (*Аа*1). З моноциклічних сесквітерпеноїдів виявлені β-елемен (*Аа*2) та гумулен (*Аа*1), з ациклічних — β-фарнезен (*Аа*1). Щодо ароматичних компонентів, то їхній вміст невеликий: у зразку *Аа*1 знайдено тимол, у зразку *Аа*2 — евгенол.

У результаті нашого дослідження вперше для полину гіркого ідентифіковані транс-α-бергамотен та евгенол (у зразку *Аа*2), бергамотол та тимол (у зразку *Аа*1).

Результати хромато-масс-спектрометричного дослідження зразків ефірних олій, отриманих з трави полину звичайного, наведені на рис. 3-4 та в табл.2.

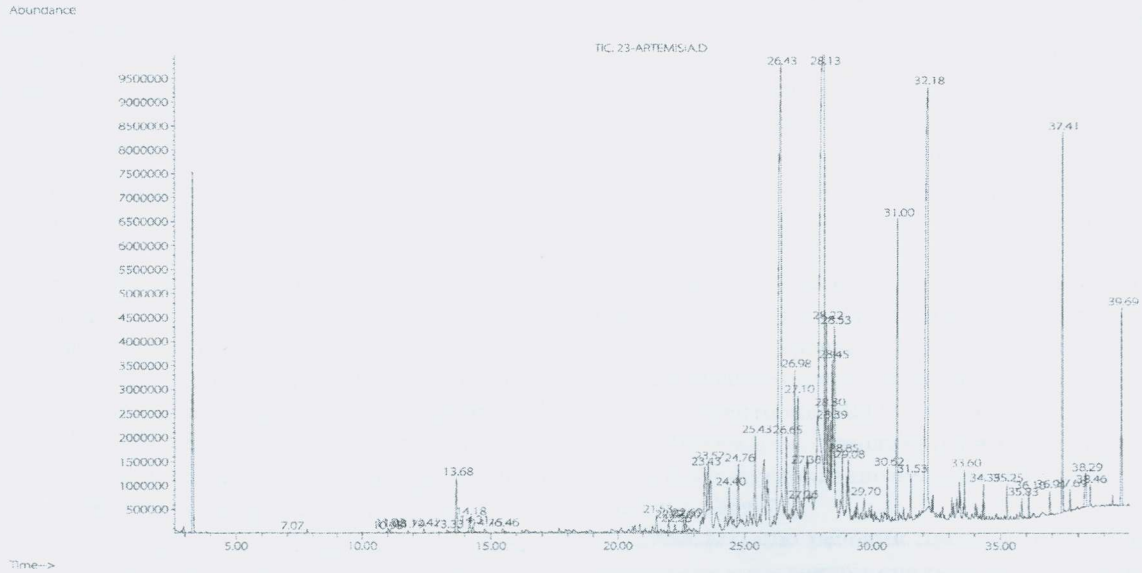

Рис. 3. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину звичайного (Av1) 2000 р.*

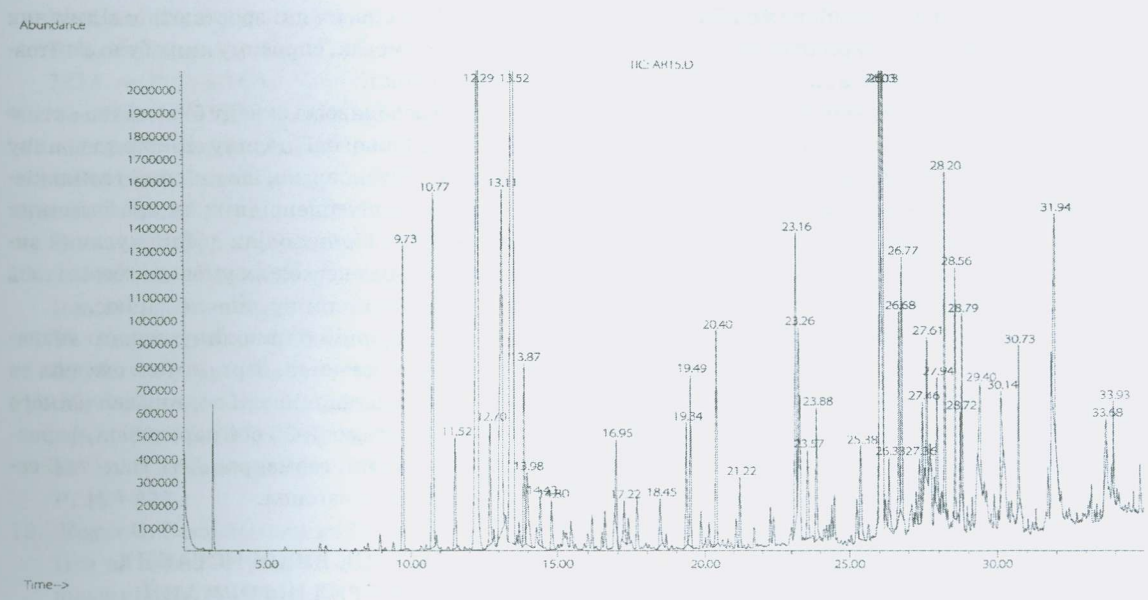

Рис. 4. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину звичайного (Av2) 2009 р.*

Таблиця 2

СЕСКВІТЕРПЕНОЇДИ ТА ФЕНІЛПРОПАНОЇДИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ *ARTEMISIA VULGARIS*

Компонент	Час утримання, хв	Вміст компоненту в ефірній олії полину звичайного, %	
		Av1	Av2
Сесквітерпеноїди			
β-Елемен	20.39		2.342%
Каріофілен	21.53	0.313%	0.742%
α-Бергамотен	22.02	0.205%	
Транс-β-фарнезен	22.25	0.149%	
α-Фарнезен	22.60	0.197%	
Цис-β-фарнезен	22.68	0.223%	
Гермакрен D	23.16		3.315%
β-Селінен	23.25		1.023%
α-Селінен	23.56		1.201%
Гермакрен А	23.87		1.498%
δ-Кадинен	24.75	1.073%	
Каріофіленоксид	26.12		4.834%
Спатуленол	26.42	17.567%	1.763%
α-Мууроол	27.36		0.575%
α-Кадинол	27.60		1.275%
5-Епі-парадизіол	28.13	27.162%	
α-Бісаболол	28.44	0.804%	
Гексагідрофарнезилацетон	30.62	0.502%	
Усього		48,195%	18,568%
Фенілпропаноїди			
Пара-цимен-α-ол	17.21		0.518%
Евгенол	19.33		1.280%
Усього			1,798%

У досліджених зразках ефірних олій *Artemisia vulgaris* ідентифіковано 18 сесквітерпеноїдних та 2 фенілпропаноїдів. З них в *Av*1–10 сесквітерпеноїдів (48,195% від загальної маси ефірної олії), в *Av*2–10 сесквітерпеноїдів (18,568%) та 2 ароматичні сполуки (1,798%). Вперше для виду полину звичайного визначено α-бергамотен, 5-епі-парадизіол, фарнезен та його похідні (зразок *Av*1), гермакрен А та D, α- та β-селінен, α-кадинол, евгенол (зразок *Av*2).

Порівняння зразків ефірних олій полину звичайного виявило деякі особливості. По-перше, частка сесквітерпеноїдів у зразку з більшим терміном зберігання (*Av*1) набагато вища, ніж у більш свіжому зразку (*Av*2), що, очевидно, пояснюється більш швидким випаровуванням легколетких монотерпеноїдів (у нашій попередній роботі ми відмічали, що вміст монотерпеноїдів у *Av*2 в кілька разів вищий, ніж у *Av*1). По-друге, якісний склад двох зразків дуже різниться; це можна пояснити як залежністю хімічного складу від поліморфізму виду, так і впливом терміну і умов зберігання. Так, у зразку *Av*1 у великій кількості знайдено нехарактерний для цього виду (і для роду взагалі) біциклічний сесквітерпеновий спирт 5-епі-парадизіол, а також ациклічні компоненти — α- та β-фарнезен, гексагідрофарнезилацетон, які, ймовірно, утворюються під час зберігання з циклічних сполук. У той же час ароматичні сполуки знайдені лише в *Av*2.

Серед виявлених сесквітерпеноїдів переважають біциклічні сполуки. Мажорними компонентами в *Av*1 є 5-епі-парадизіол та трициклічний сесквітерпеноїд спатуленол, у значній кількості міститься також δ-кадинен. В *Av*2 переважають моноциклічні сесквітерпеноїди — β-елемен, гермакрен А та D, біциклічні сесквітерпеноїди — каріофіленоксид, α- та β-селінен, α-кадинол, спатуленол, а також ароматична сполука евгенол.

У результаті дослідження встановлено, що ефірні олії, отримані із зразків сировини полину гіркого та полину звичайного, заготовлені у неоднакових місцях зростання в різні роки, мають дуже значні відмінності в якісному та кількісному складі сесквітерпеноїдних та ароматичних компонентів. На компонентний склад та співвідношення сполук в ефірній олії одного й того ж виду рослини впливають різноманітні фактори: кліматичні, едафічні, екологічні тощо.

Отримані нами результати можуть служити передумовами для подальшого хемотаксономічного дослідження роду *Artemisia* L.

ВИСНОВКИ

Визначено компонентний склад ефірних олій двох видів роду *Artemisia* — *Artemisia absinthium* та *Artemisia vulgaris*, які зростають у відмінних екологічних умовах, сировину яких було заготовлено в різні роки.

Вивчені особливості складу біологічно активних сполук ефірної олії полину гіркого та полину звичайного. Встановлено, що якісний та кількісний склад сесквітерпеноїдних та ароматичних компонентів в ефірних оліях досліджуваних видів, які зростали у несхожих умовах і зберігались протягом різного терміну, значно варіює.

Вперше в ефірній олії полину гіркого визначені транс-α-бергамотен, бергамотол, евгенол та тимол. Вперше в ефірній олії полину звичайного визначені α-бергамотен, 5-епі-парадизіол, фарнезен та його похідні, гермакрен А та D, α- та β-селінен, α-кадинол, евгенол.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А.В. Ткачев, Е.А. Королюк, М.С. Юсубов, А.М. Гурьев // Химия растительного сырья. — 2002. — №1. — С. 19-30.
2. Полыни Сибири: систематика, экология, химия, хемосистематика, перспективы использования // Т.П. Березовская, В.П. Амельченко, И.М. Красноборов, Е.А. Серых. — Новосибирск, 1991. — 125 с.
3. Порівняльне хромато-мас-спектрометричне дослідження терпеноїдних сполук ефірних олій полину звичайного та полину гіркого / А.М. Ковальова, О.В. Очкур, А.О. Вальдовський // Зб. праць НМАПО. — К.,2009. — Вип. 18, кн.3. — С. 444-448.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейство *Asteraceae* (*Compositae*) / Под ред. П.Д. Соколова. — С.Пб.: Наука, 1993. — 352 с.
5. Фітохімічне вивчення ефірної олії полину гіркого / [О.В. Гречана, О.В. Мазулін, О.Г. Виноградова та ін.] // Фармац. журн. — 2006. — №2. — С. 82-86.
6. Ханина М.А. Перспективы комплексного использования сырья полыни якутской — Artemisia jacutica Drob. / М.А. Ханина, Е.А. Серых // Журн. эксперим. и клин. медицины. — 2006. — №1-2. — С. 61-66.
7. Chemical composition, mutagenic and antimutagenic activities of essential oils from (Tunisian) Artemisia campestris and Artemisia herba-alba / A. Neffati, I. Skandrani, M.B. Sghaier et al. // J. Essen. Oil Res. — 2008. — №20. — P.471-477.
8. Fleisher Z. Chemovariation of Artemisia herba-alba Asso. Aromatic plants of the Holy

land and the Sinai / Z. Fleisher, A. Fleisher, R.B. Nachbar // J. Essen. Oil Res. — 2002. — №14. — P.156-160.

9. Guenaoui C. Biochemical and physiological changes in Artemisia herba-alba plants under water stress conditions / C. Guenaoui, M. Gorai, S. Smiti et al. // Middle-East J. of Sci. Res. — 2008. — Vol. 3, №3. — P.156-163.
10. Haouari M. Essential oil composition of Artemisia herba-alba from southern Tunisia / M. Haouari, A. Ferchichi // Molecules. — 2009. — №14. — P. 1585-1594.
11. Methods of the chromate-mass-spectrometric research / C. Bicchi, C. Brunelli, C. Cordero et al. // J. Chromatogr. A. — 2004. — №1-2. — P. 195-207.
12. Roger G. Compositions and antifungal activities of essential oils of some Algerian aromatic plants / G. Roger, H. Youcef, K. Jacques // Fitoterapia. — 2008. — Vol. 3, №79. — P. 199-203.
13. Soliman M.M. Phytochemical and toxicological studies of Artemisia L. (Compositae) essential oil against some insect pests / M.M. Soliman // Archives of Phytopathol. and Plant. Protection. — 2007. — Vol. 2, №40. — P. 128-138.
14. The genus Artemisia and its allies: phylogeny of the subtribe Artemisiinae (Asteraceae, Anthemideae) based on nucleotide sequences of nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacers (ITS) / J. Valles, M. Torrell, T. Garnatje et al. // Plant. Biol. — 2003. — Vol. 3, №5. — P. 274-284.
15. Torrell M. Genome size in 21 Artemisia L. species (Asteraceae, Anthemideae): Systematic, evolutionary, and ecological implications / M. Torrell, J. Valles // Genome. — 2001. — Vol. 2. — P. 31-238.
16. Vernin G. GC/MS analysis of Artemisia herba-alba Asso from Algeria, Nonpolar and polar extracts / G. Vernin, C. Parkanyi // Riv. Ital. EPPOS. — 2001. — P. 3-16.

УДК 543. 51: 582. 998. 2

Т.И. Исакова, А.М. Ковалёва, А.В. Очкур, Н.В. Сидора, Е.Н. Гриценко

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПОЛЫНИ ФЛОРЫ УКРАИНЫ. СООБЩЕНИЕ 2. СЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПОЛЫНИ ГОРЬКОЙ И ПОЛЫНИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Определен состав сесквитерпеноидных и ароматических компонентов эфирных масел двух видов рода Полынь — *Artemisia absinthium* L. и *Artemisia vulgaris* L. Установлено, что качественный и количественный состав сесквитерпеноидов и ароматических соединений в эфирных маслах исследуемых видов зависит от экологических условий произрастания растений и срока хранения сырья. Установлены особенности состава биологически активных соединений эфирного масла исследуемых объектов. Впервые для полыни горькой определены транс-α-бергамотен, бергамотол, эвгенол и тимол. Впервые для полыни обыкновенной определены α-бергамотен, 5-эпи-парадизиол, фарнезен и его производные, гермакрен A и D, α- и β-селинен, α-кадинол, эвгенол.

Ключевые слова: полынь горькая; полынь обыкновенная; сесквитерпеноиды; ароматические соединения; эфирное масло; хромато-масс-спектрометрия

UDC 543. 51: 582. 998. 2

T.I. Isakova, A.M. Kovalyova, O.V. Ochkur, N.V. Sidora, O.M. Gritsenko

FEATURES OF THE COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS OF SOME WORMWOOD SPECIES OF UKRAINIAN FLORA. REPORT 2. SESQUITERPENOIDS AND AROMATIC COMPONDS OF ESSENTIAL OILS OF ABSINTH WORMWOOD AND MUGWORT

A composition of sesquiterpenoids and aromatic compounds in essential oils of two species of Wormwood genus — *Artemisia absinthium* L. and *Artemisia vulgaris* L. has been determined. It has been established that qualitative and quantitative content of sesquiterpenoids and aromatic compounds in essential oils of investigated species depends on ecological conditions of plants vegetation and store terms. Composition features of biologically active substances of essential oils of investigated species have been established. In Absinth Wormwood trans-α-bergamoten, bergamotol, eugenol and thymol have been found for the first time. In Mugwort α-bergamoten, 5-epi-paradisiol, farnesene and its derivates, germacrene A and D, α- and β-selinene, α-cadinol and eugenol have been found for the first time.

Key words: Absinth Wormwood; Mugwort; sesquiterpenoids; aromatic compounds; essential oil; chromato-mass-spectrometry

Адреса для листування:
61002, м. Харків,
вул. Пушкінська, 53.
Національний фармацевтичний університет.
e-mail allapharm@yahoo.com

Надійшла до редакції:
08.02.10