

УДК 615.322:582.736:581.135.51

М.А. ДУЧЕНКО*, О.В. ДЕМЕШКО, С.В. КОВАЛЬОВ

*Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова***Національний фармацевтичний університет*

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ГЛЕДИЧІЇ ЗВИЧАЙНОЇ

Досліджено компонентний склад ефірної олії листя гледичії звичайної, в якій хромато-мас-спектрометричним методом вперше виявлено 46 речовин, з яких ідентифіковано 40. Наявність значної кількості ациклічного тритерпеноїду сквалену (10,3%) є передумовою для розгляду гледичії звичайної як перспективного сировинного джерела біологічно активних речовин.

Ключові слова: гледичія звичайна; листя; ефірна олія

ВСТУП

Рід Гледичія (*Gleditsia* L.) належить до родини бобових (*Fabaceae*) і включає в себе 12 видів дерев, що походять з Північної Америки, Азії та Африки. Рід названий на честь Готліба Гледичія — німецького лікаря і ботаніка, директора Берлінського ботанічного саду [9].

Гледичія розводиться в усіх країнах помірного поясу. Перспективно введена у культуру Північного Кавказу, особливо на Чорноморському узбережжі Краснодарського краю. У СНД один вид (гледичія каспійська) дико росте у лісах Талішу (Східне Закавказзя), 7 видів — у культурі, з них лише північноамериканська гледичія звичайна значно поширена у Північній частині СНД, в Україні та Середній Азії. В Україні широко культивуються гледичія звичайна, Г. китайська та безколючкові форми гледичії, які мають велике значення для зеленого будівництва [7]. Деревина за фізико-хімічними властивостями близька до дуба, з красивою текстурою, її застосовують при будівництві підводних і надземних споруд, а також для різних столярних виробів.

Гледичія звичайна (*Gleditsia triacanthos* L.) — дерево з широкою, але пухкою кроною, темно-бурою корою і гілками, з міцними донизу потовщеними простими або розгалуженими колючками, що досягають 30 см довжини. Листя парноперисте з 8-16 (іноді більше) парами видовжено-яйцеподібних або ланцетних листочків. Суцвіття — густі, короткі, вузькі пазушні китиці 5–7 см довжини; квітки зазвичай одностатеві, чашечка широкодзвоникувата, пухнаста, п'ятилопатева.

Пелюстки віночка (у тичинкових квіток, як правило, відсутні) майже однорідні, дрібні, рівні або майже такі за довжиною як у чашечки, зовні опушені; тичинок 6-10 вільних, які перевищують оцвітину. Зав'язь сидяча, з коротким стовпчиком і великим колінчастим рильцем. Боби плоскі темно-коричневі, майже чорні шкірясті, блискучі, великі 20-40 см, злегка зігнуті, на довгій ніжці, висячі, майже не розкриваються. Насіння плоске блискуче, жовтувате дуже твердошкіре і поміщене у солодку м'якоть (що містить глюкозу). Цвіте у травні — червні [6, 8].

Хімічний склад представників роду гледичія досить різноманітний. Майже у всіх видів у молодому листі міститься алкалоїд триакантин до 1%. У листі і плодах знайдено 100-400 мг% аскорбінової кислоти. У бобах виявлені флавонові сполуки, а також тритерпенові сапоніни. У стручках бобів міститься близько 2,6% антраглікозидів, 3,1% дубильних речовин. Найменше вивчено листя гледичії [6].

Як лікарську сировину використовують молоді листочки, заготовлені раною весною, і плоди. Основною діючою речовиною у листі та плодах є алкалоїд триакантин. Крім того, плоди і листя містять флавоноїди, олмелін, фізетин, сапоніни та інші глікозиди. Лушпиння бобів містить дубильні речовини і вітамін К [1-5, 12]. Алкалоїд триакантин знімає спазми м'язів, активізує дихальний центр і розширює кровоносні судини. Його застосовують при гіпертонії, виразці шлунка та холециститі. В народній медицині відвари плодів та лушпиння використовують при хронічному гастриті, виразковій хворобі шлунка і дванадцятипалої кишки, при хронічному запаленні жовчного міхура, коліті [6].

© М.А. Дученко*, О.В. Демешко, С.В. Ковальов, 2010

Метою нашої роботи стало дослідження компонентного складу ефірної олії листя гледичії звичайної, які були заготовлені влітку 2008 року у Вінницькій області.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Для дослідження використовували спиртовий екстракт з листя гледичії звичайної: 1 г подрібненої сировини поміщали в колбу зі шліфом місткістю 50 мл, додавали 20 мл 96% спирту, екстрагували зі зворотним холодильником на киплячому водяному нагрівнику протягом 20 хв. Екстракт охолоджували і фільтрували. Для відгонки ефірної олії використовували віали «Agilent» на 22 мл (part number 5183-4536) з відкритими кришками і силіконовим ущільнювачем, через який вставлено холодильник 50 см довжиною і 5-7 мм у діаметрі. До віали поміщали наважку рослинної сировини 1,0 г та заливали водою, нагрівали на піщаному нагрівнику, контролюючи ступінь нагріву таким чином, щоб пари киплячої води з ефірною олією піднімалися не вище 75% довжини холодильника. Після відгонки холодильник промивали двічі 1-2 мл петролейного ефіру і збирали змив з мікрокількістю ефірної олії у віалу, додавали 10-15 мг натрію сульфату для висушування, упарювали особливо чистим азотом до об'єму 50 мкл і хроматографували. Дослідження проводили на газовому хромато-мас-спектрографі фірми «Хьюлет-Паккард» (НР), США, що складається з хроматографа марки НР6890 GC та мас-селективного детектора 5973N. Компоненти розділяли на кварцовій капілярній колонці

фірми НР (НР 19091J-433 НР-5) з довжиною 30 м та внутрішнім діаметром 0,25 мм, заповненій 5% феніл-метилсилоксаном.

Об'єм проби складав 0,3 мкл при коефіцієнті розділу потоку 1:15 та тиску на вході в колонку 40 кПа; газ-носієй — гелій. Сканування проводилось у діапазоні 38-300 а.е.м. Час запису — 0,5 с. Спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і шляхом пошуку у мас-спектральній бібліотеці баз даних «Flavor2.L.» та «NIST98 L.» [11, 14]. Перед проведенням пошуку для кожного хроматографічного піку розраховували усереднений мас-спектр, від якого віднімали спектр фону. Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння одержаних мас-спектрів хроматографічного піку з мас-спектрами еталонних сполук, з найбільшою вірогідністю ідентифікованих програмою розпізнавання на масиві спектрів баз даних [10, 13].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження ефірної олії листя гледичії звичайної представлені на рисунку. У результаті виявлено 46 речовин, з яких ідентифіковано 40. Ідентифіковані речовини ефірної олії листя гледичії звичайної наведені в таблиці.

Одними з домінуючих компонентів є октан (35,71%) та ациклічний тритерпеноїд сквален (10,30%). Серед вуглеводнів переважають: гептакозан — 3,09%, тетракозан — 3,04%, гексакозан — 2,49%, пентакозан — 2,29%.

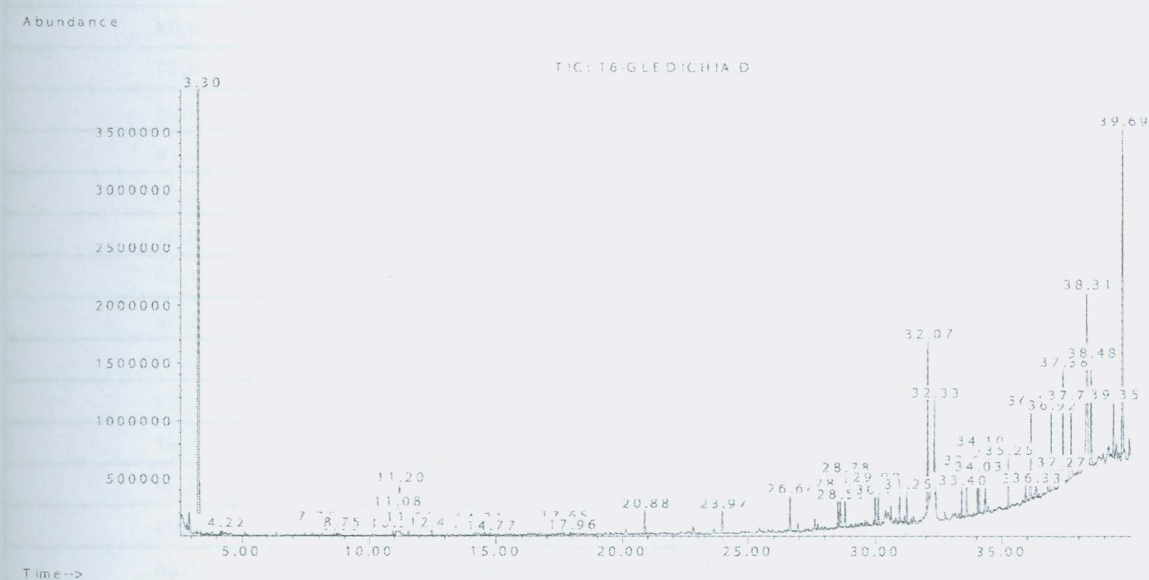


Рис. Хроматограма ефірної олії листя гледичії звичайної.

ІДЕНТИФІКОВАНІ СПОЛУКИ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ГЛЕДИЧІЇ ЗВИЧАЙНОЇ

№ п/п	Індекс утримування, хв	Сполука	Кількісний вміст, %
1	3.29	Октан	35,71
2	4.16	Цис-сальвен	0,13
3	4.22	Транс-2-гексеналь	0,18
4	7.76	Декан	0,37
5	8.57	Пара-цимен	0,18
6	8.67	Лімонен	0,09
7	8.75	1,8-Цинеол	0,20
8	10.93	Ундекан	0,19
9	11.08	Ліналоол	0,72
10	11.19	α -Туйон	1,98
11	11.56	β -Туйон	0,40
12	12.48	Камфора	0,23
13	14.18	α -Терпінеол	0,22
14	14.30	Додекан	0,38
15	14.56	Деканаль	0,16
16	17.64	Тридекан	0,44
17	17.96	Ундеканаль	0,12
18	20.88	Тетрадекан	0,90
19	23.96	Пентадекан	0,86
20	26.63	Гексадекан	1,11
21	28.51	Гептадекан	0,98
22	28.59	Пристан	0,92
23	28.78	Тетрадеканаль	1,44
24	29.98	Октадеканаль	0,94
25	30.11	Фітан	0,91
26	30.95	Хенейкозан	0,64
27	31.25	Нонадекан	0,77
28	32.07	Фталат	4,04
29	32.33	Етилпальмітат	1,78
30	33.59	Фітол	1,49
31	34.03	Етиллінолеат	0,87
32	34.10	Етилліноленат	1,50
33	35.25	Трикозан	1,29
34	36.13	Тетракозан	3,04
35	36.91	Пентакозан	2,29
36	37.38	Фталат	2,81
37	37.69	Гексакозан	2,49
38	38.47	Гептакозан	3,09
39	39.35	Октакозан	1,58
40	39.69	Сквален	10,30

Результати дослідження гледичії звичайної свідчать про перспективність її подальшого поглибленого фармакогностичного та фармакологічного вивчення.

ВИСНОВКИ

Хромато-мас-спектрометричним методом у листі гледичії звичайної виявлено 46 речовин, з яких ідентифіковано 40, в основному вуглеводні. У зразках досліджуваної нами ефірної олії виявлено такі речовини: октан (35,71%), сквален (10,30%), гептакозан (3,09%), тетракозан (3,04%), гексакозан (2,49%), пентакозан (2,29%), фітол (1,49%). Особливий науковий інтерес представляють біологічно активні сполуки: дитерпеновий спирт фітол (1,49%) та ациклічний тритерпеноїд сквален (10,30%), які проявляють протизапальну та протипухлинну дію.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Бадалбаева Т.А., Кондратенко Е.С., Мжельская Л.Г., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Gleditsia triacanthos*. II. Остроении триакантозида С. / Т.А. Бадалбаева, Е.С. Кондратенко, Л.Г. Мжельская, Н.К. Абубакиров // ХПС. — 1972. — №6. — С. 741-744.
2. Бадалбаева Т.А., Кондратенко Е.С., Мжельская Л.Г., Абубакиров Н.К. Тритерпеновые гликозиды *Gleditsia triacanthos*. III. Остроении триакантозида G. / Т.А. Бадалбаева, Е.С. Кондратенко, Л.Г. Мжельская, Н.К. Абубакиров // ХПС. — 1972. — №6. — С. 744-747.
3. Беликов А.С., Баньковский А.И., Царев М.В. Алкалоид триакантин / А.С. Беликов, А.И. Баньковский // ЖОХ. — 1959. — Т. 24. — С. 99.
4. Бик-Хай Н.Т., Глызина Г.С. Гликофлавоноиды *Gleditsia australis* / Н.Т. Бик-Хай, Г.С. Глызина // ХПС. — 1972. — №1. — С. 116-117.
5. Бик-Хай Н.Т., Глызина Г.С., Либизов Н.И., Коган Л.М. Флавоноиды бобов *Gleditsia australis* // ХПС. — 1972. — №5. — С. 647-648.
6. Вульф Е.В., Малеева О.Ф. Мировые ресурсы полезных растений: [справочник]. — Л.: Наука, 1969. — 504 с.
7. Дерев'янок В.М., Левон Ф.М. Гледичія на Півдні України. — К.: ННЦ «Інститут аграрної економіки», 2007. — 148 с.
8. Деревні медоноси та пилконоси України (літні та осінні) / В.К. Балабушка. — К.: КП «Дім, сад, город», 2007. — 90 с.
9. Энциклопедический словарь лекарственных растений и продуктов животного происхождения: [учеб. пособие] / Под ред. Г.П.Яковлева и К.Ф.Блиновой. — С.Пб.: Специальная литература, 1999. — 407 с.
10. Bicchi C., Brunelli C., Cordero C. et al. // *J. Chromatogr. A*. — 2004. — №1. — P. 195-207.
11. *European Pharmacopoeia*. — 5th ed.; *Plant Drug Analysis*. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. — 2416 p.
12. Ice C.H., Gage Th.B., Wender S.H. The isolation of flavonoid glycoside from *Gleditsia triacanthos* / C.H. Ice, Th.B. Gage, S.H. Wender // *Academy of science for proceedings op the Oklahoma*. — 1950. — Vol. 31. — P. 137-138.
13. Li L., Zhang L., Gong H. // *Chinese Pharmaceutical*. — 2008. — №18. — P. 78-81.
14. Liu P. // *China J. of Chinese Materia Medica*. — 2006. — Vol. 31, №22. — P. 1879-1880.

УДК 615.322:582.736:581.135.51

М.А. Дученко, О.В. Демешко, С.В. Ковалев

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ГЛЕДИЧИИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Исследован компонентный состав эфирного масла листьев гледичии обыкновенной, в котором хромато-масс-спектрометрическим методом впервые выявлено 46 веществ, из которых идентифицировано 40. Наличие значительного количества ациклического тритерпеноида сквалена (10,3%) является предпосылкой для рассмотрения гледичии обыкновенной как перспективного сырьевого источника биологически активных веществ.

Ключевые слова: гледичия обыкновенная; листья; эфирное масло

UDC 615.322:582.736:581.135.51

M.A. Duchenko, O.V. Demeshko, S.V. Kovalev

DETERMINATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF THE GLEDITSCHIA ESSENTIAL OIL BY THE CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY METHOD

The component composition of the essential oil of Gleditschia leaves has been studied. At the first time 46 compounds, 40 of them were identified, have been obtained by the chromatomass-spectrometry method. The presence of a high content of acyclic triterpenoids squalene (10.3%) is a base for consideration of the Gleditschia as a perspective plant drugs source of biologically active substances.

Key words: Gleditschia; leaves; essential oil

Адреса для листування:
61002, м. Харків,
вул. Пушкінська, 53.
Кафедра фармакогнозії НФаУ.
e-mail gnosy@ukrfa.kharkov.ua

Надійшла до редакції:
17.12.09