

В.А. Самойлова, В.Н. Ковалёв, О.В. Товчига, Н.А. Шаравара

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ АРОНИИ ЧЕРНОПЛОДНОЙ

Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина

Методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent Technologies 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973N в почках, листьях, водном и спиртовом экстрактах листьев аронии черноплодной обнаружено соответственно 34, 30, 32 и 25 компонентов, из которых во всех образцах содержатся жирные кислоты: пальмитиновая, олеиновая, миристиновая, пальмитолеиновая, пентадекановая и лауриновая, а также сквален, эвгенол, нонаналь и 2-метокси-4-винилфенол. В

почках аронии преобладают душистые вещества: бензиловый и β -фенилэтиловый спирт, бензальдегид, эвгенол и бензилбензоат, в листьях – геранилацетон, бензиловый спирт и бензальдегид, в экстрактах – линалоолоксид и деканаль.

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

ВВЕДЕНИЕ

Арония черноплодная (*Aronia melanocarpa* (Michaux) Elliot) из семейства розоцветных (*Rosaceae* Juss.) широко культивируется в Украине как плодое, лекарственное и декоративное растение. Ее родина – восточная часть Северной Америки. В настоящее время ареал растения покрывает всю Восточно-Европейскую равнину (кроме Крыма и северо-восточных районов Архангельской области), Северный Кавказ, юг Западной и Восточной Сибири приблизительно до Байкала. Второй, меньший по размерам, фрагмент ареала охватывает низовья Амура, Приморье, южную половину Сахалина, где она также культивируется. Официальным сырьем аронии являются свежие плоды – *Fructus Aroniae melanocarpae recentes*. В них обнаружены 5–6% фенольных соединений; фенолкарбоновые кислоты и их производные: хлорогеновая, неохлорогеновая, кофейная; катехины; антоцианидины: цианидин, мальвидин, пеонидин, пеларгонидин и их гликозиды; лейкоантоцианидины; флаванон гесперидин; флавонолы: кемпферол, кверцетин, рутин; дубильные вещества; углеводы и родственные соединения: сахара – до 10% (глюкоза, рамноза, фруктоза, сахароза, галактоза); пектиновые вещества – до 2,5%; спирт сорбит; органические кислоты – 0,8%: яблочная, лимонная, янтарная, хинная, *n*-сорбиновая; тритерпеновая кислота – урсоловая; витамины: аскорбиновая кислота – до 167 мг%, каротиноиды – 4,4–5,6 мг%, фолиевая кислота, никотиновая кислота – 0,2–0,7 мг%, филлохинон, рибофлавин, токоферолы; азотсодержащие соединения: аминокислоты – 220 мг%; амигдалин; жирные кислоты: олеиновая, линолевая, пальмитиновая и другие; макро- и микроэлементы: К, Са, Fe, Mg, P, F, Mn, Cu, Zn, Mo, Se, B, J. Плоды аронии обладают гипотензивным, антиоксидантным, спазмолитическим, противовоспалительным, антимикробным, капилляроукрепляющим, мочегонным, урикозурическим и желчегонным действи-

ем, эффективны для лечения гипертонической болезни I и II стадии, геморрагических диатезов, капилляротоксикозов и кровотечений различного происхождения, атеросклероза, тиреотоксикоза, сахарного диабета, антацидного гастрита, гломерулонефрита, гепатитов, лучевых поражений и др. [1–11]. Листья аронии изучены недостаточно. Ранее мы изучали полисахариды, макро- и микроэлементы листьев аронии, исследовали влияние экстрактов листьев аронии на экскрецию мочевой кислоты у крыс [12–15]. Целью данного исследования было изучение состава летучих веществ, содержащихся в почках и листьях аронии черноплодной, а также в водном и спиртовом экстрактах, полученных из листьев растения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Почки и листья аронии черноплодной заготавливали соответственно в марте и августе 2012 г. в ботаническом саду НФаУ. Водный и спиртовой густые экстракты из листьев получали фармакопейными методами экстракцией сырья соответственно водой и 50% этиловым спиртом [16].

Компонентный состав образцов исследовали на хроматографе Agilent Technologies 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973N [17]. Навеску измельченного сырья (1,0 г) помещали в вialу «Agilent» на 20 мл и добавляли к ней внутренний стандарт (50 мкг тридекана) и 10 мл воды. Летучие вещества образца отгоняли с водяным паром в течение 2-х часов с использованием обратного холодильника с воздушным охлаждением. Вещества, адсорбировавшиеся на внутренней поверхности обратного холодильника, после охлаждения системы смывали в сухую вialу на 10 мл медленным добавлением 3 мл особо чистого пентана. Смыв концентрировали продувкой (100 мл/мин) особо чистого азота до остаточного объема экстракта 10 мкл, который полностью отбирали хроматографическим шприцем. Дальнейшее концентрирование пробы проводили в самом шприце до объ-

ема 2 мкл. Ввод пробы в хроматографическую колонку проводили в режиме splitless, то есть без деления потока, что позволяет ввести пробу без потери на деление и существенно (в 10-20 раз) увеличить чувствительность метода хроматографирования. Скорость ввода пробы – 1,2 мл/мин в течение 0,2 минуты. Условия анализа: хроматографическая колонка капиллярная DB-5 (30 м×0,25 мм); газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя – 1,2 мл/мин; температура термостата – от 50 до 320°C со скоростью 4°/мин; температура нагревателя ввода пробы – 250°C. Из экстрактов летучие вещества экстрагировали хлористым метилом и анализировали экстракты далее, как описано выше.

Компонентный состав образцов идентифицировали сравнением масс-спектров NIST05 и WILEY 2007 с общим количеством спектров более 470000 в сочетании с программами для идентификации AMDIS и NIST. Расчет содержания компонентов (С, мг/кг) проводили методом внутреннего стандарта по формуле: $C = K_1 \cdot K_2$, где: $K_1 = \frac{P_1}{P_2}$ (P_1 – площадь пика исследуемого вещества, P_2 – площадь пика стандарта);

$K_2 = 50/M$ (50 – вес внутреннего стандарта, введенного в образец, мкг; M – навеска образца, г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в почках, листьях, водном и спиртовом экстрактах листьев аронии черноплодной обнаружено соответственно 34, 30, 32 и 25 компонентов (таблица 1). Во всех образцах обнаружены жирные кислоты: пальмитиновая, олеиновая, миристиновая, пальмитолеиновая, пентадекановая и лауриновая, а также сквален, эвгенол, нонаналь и 2-метокси-4-винилфенол. В почках аронии преобладают душистые вещества: бензиловый и β-фенилэтиловый спирт, бензальдегид, эвгенол и бензилбензоат, в листьях – геранилацетон, бензиловый спирт и бензальдегид, в экстрактах – линалоолоксид и деканаль. Во всех образцах также обнаружены алканы. На рисунках 1 и 2 представлены хроматограммы летучих веществ водного и спиртового экстрактов листьев аронии черноплодной.

Таблица 1 – Содержание летучих веществ аронии черноплодной, мг/кг

Время удерживания	Вещество	№ 1*	№ 2	№ 3	№ 4
5,02	Бензальдегид	694,3	60,5	-	-
6,15	Октаналь	58,3	-	-	-
6,8	Капроновая кислота	-	117,0	-	-
7,15	Фенилацетальдегид	-	-	16,2	-
7,45	Бензиловый спирт	3274,5	77,8	-	-
8,13	<i>транс</i> -Линалоолоксид	24,1	-	9,9	20,7
8,57	<i>цис</i> -Линалоолоксид	34,3	-	14,8	34,8
9,01	Нонаналь	88,6	39,4	12,8	20,8
9,49	Линалоол	-	-	20,8	-
9,84	β-Фенилэтиловый спирт	240,7	-	-	-
11,51	Эпоксиллиналоол	245,6	-	-	-
12,05	Каприловая кислота	-	69,3	14,4	65,7
12,17	α-Терпинеол	-	-	15,4	-
12,65	Деканаль	66,1	-	18,6	21,1
12,77	<i>цис</i> -3,5-Нонадиен-7-ин-2-ол	-	45,4	-	-
12,98	<i>транс</i> -3,5-Нонадиен-7-ин-2-ол	-	90,4	-	-
13,95	<i>транс</i> -2-Деценаль	18,6	-	-	-
14,84	Гераниол	70,2	-	-	-
15,45	Пеларгоновая кислота	-	22,9	63,6	121,8
15,58	2-Метокси-4-винилфенол	38,2	23,5	26,4	42,9
15,7	2,4-Декадиеналь	20,3	41,2	-	-
16,39	α-Оксифенилацетонитрил	136,5	-	-	-

Таблица 1 (продолжение)

Время удерживания	Вещество	№ 1*	№ 2	№ 3	№ 4
17,05	Эвгенол	259,3	370,9	15,6	38,7
17,25	<i>транс</i> -2-Тридеценаль	-	41,2	-	-
18,09	Каприновая кислота	55,5	-	117,2	189,1
18,72	β -Кариофиллен	25,2	-	-	-
20,01	Геранилацетон		144,1	-	-
20,6	Гермакрен D	59,4	-	-	-
21,02	Ундекановая кислота	-	-	9,7	23,8
21,8	Дигидроактинидиолид	-	-	-	72,2
23,61	Кариофилленоксид	119,1	-	-	-
23,87	Лауриновая кислота	117,2	120,5	89,3	410,4
24,85	Бензофенон	-	27,1	-	-
26,78	Тридекановая кислота	-	-	-	66,5
28,03	Бензилбензоат	388,0	-	-	-
28,33	Миристиновая кислота	172,7	203,7	568,1	1303,7
29,41	Гексагидрофарнезилацетон	23,7	87,0	49,0	-
30,21	Неофитадиен	-	-	-	210,3
30,49	Пентадекановая кислота	22,3	35,1	369,5	577,4
30,55	Фарнезилацетон	-	32,2	-	-
31,01	Пальмитолеиновая кислота	98,4	93,9	351,5	583,9
31,42	Пальмитиновая кислота	314,3	728,5	2015,3	8600,1
32,27	Этилпальмитат	-	-	-	631,0
33,44	Хенейкозан	-	-	33,7	-
33,52	Олеиновая кислота	187,1	92,3	186,6	1952,4
33,65	Линоленовая кислота	-	389,6	-	-
33,75	Стеариновая кислота	48,7	-	61,4	-
34,13	Линолевая кислота	-	-	-	3737,5
34,59	Докозан	-	-	33,2	-
35,18	Трикозан	73,9	35,2	57,7	-
35,85	4,8,12,16-Тетраметилгептадекан-4-олид	-	-	34,4	-
36,21	Тетракозан	19,7	21,0	49,6	-
37,23	Пентакозан	138,2	62,8	701,7	152,6
38,16	Гексакозан	-	13,0	54,2	-
39,08	Гептакозан	39,7	20,8	226,4	115,1
40,41	Октакозан	-	-	39,2	-
40,49	Сквален	255,3	156,5	713,3	1342,5
40,87	Нонакозан	283,6	51,9	252,4	135,2

Примечание: * – № 1 – почки аронии; № 2 – листья аронии; № 3 – водный экстракт листьев аронии; № 4 – спиртовой экстракт листьев аронии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом хромато-масс-спектрометрии в почках, листьях, водном и спиртовом экстрактах листьев аронии черноплодной обнаружено соответственно 34, 30, 32 и 25 компонентов, из которых во всех образцах присутствуют жирные кислоты: пальмитиновая, олеиновая, миристиновая, пальмитолеино-

вая, пентадекановая и лауриновая, а также сквален, эвгенол, нонаналь и 2-метокси-4-винилфенол. В почках аронии преобладают душистые вещества: бензиловый и β -фенилэтиловый спирт, бензальдегид, эвгенол и бензилбензоат, в листьях – геранилацетон, бензиловый спирт и бензальдегид, в экстрактах – линалоолксид и деканаль.

Листья аронии черноплодной являются-

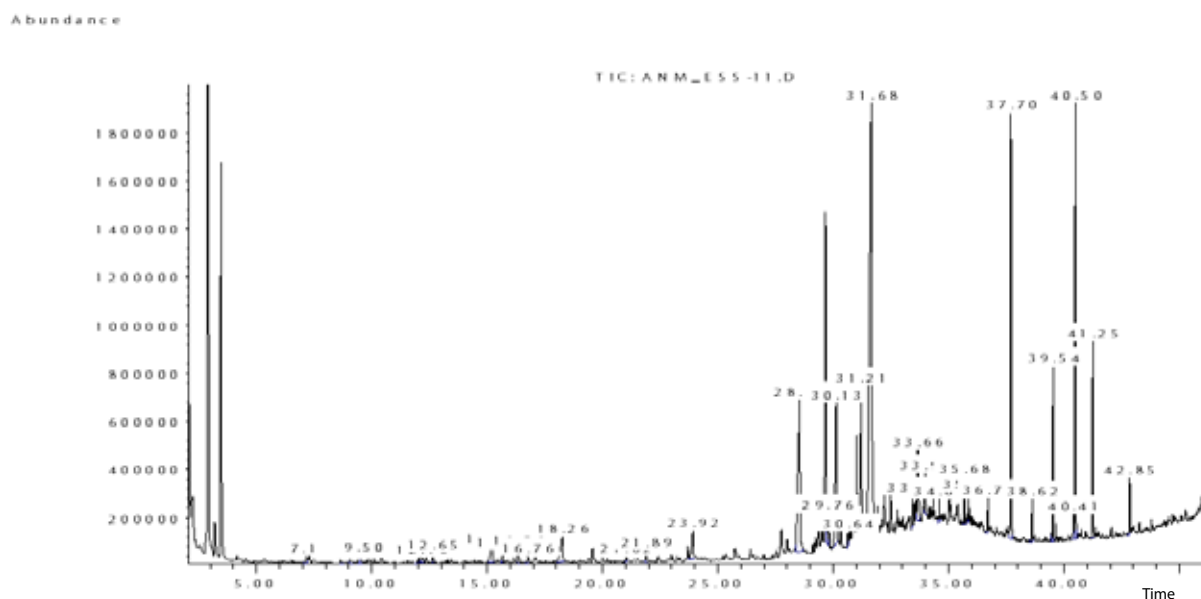


Рисунок 1 – Хроматограмма летучих веществ водного экстракта листьев аронии

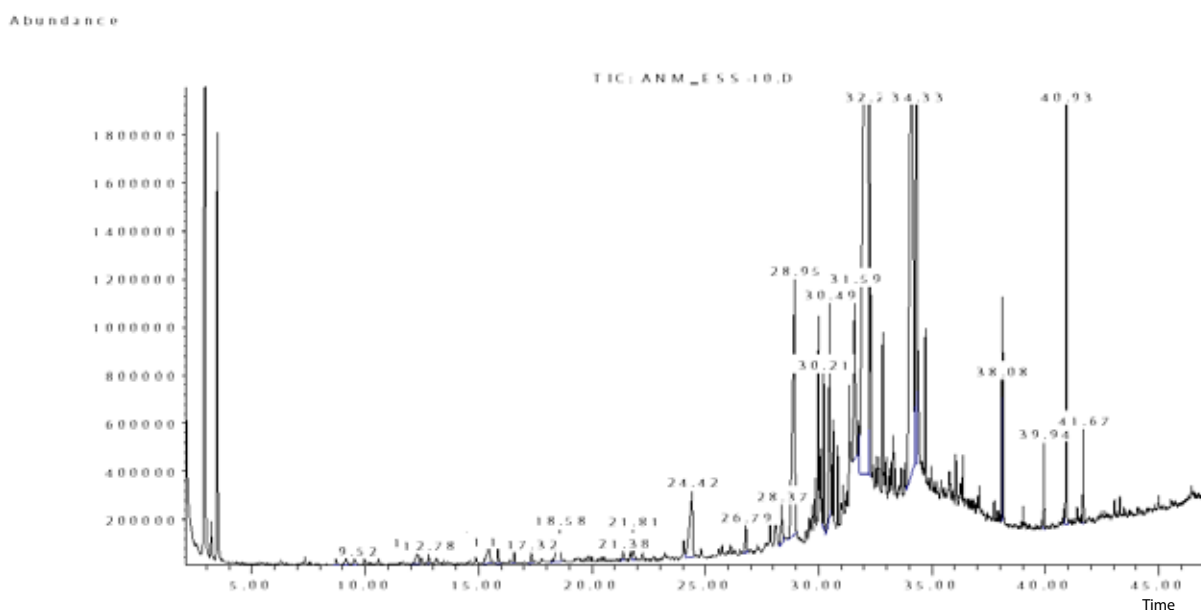


Рисунок 2 – Хроматограмма летучих веществ спиртового экстракта листьев аронии

ся перспективным сырьем для дальнейшего фармакогностического исследования.

SUMMARY

V.A. Samoilova, V.M. Kovalyov,
O.V. Tovchiga, N.A. Sharavara
RESEARCH OF VOLATILE
SUBSTANCES OF BLACK
CHOKEBERRY

34, 30, 32 and 25 components from buds, leaves, water and alcoholic extracts of leaves

of Black chokeberry respectively have been determined with help of gas chromatography–mass spectrometry method on a chromatograph Agilent Technologies 6890N with mass spectrometric detection 5973N. Among them, all samples contain fatty acids: palmitic, oleic, myristic, palmitoleic, pentadecanoic and lauric, and also squalene, eugenol, nonanal and 2-methoxy-4-vinylphenol. In buds of chokeberry such odoriferous substances prevail: benzyl alcohol and β -phenylethyl alcohol, benzaldehyde, eugenol and benzyl

benzoate, in leaves - geranylacetone, benzyl alcohol and benzaldehyde prevail, in extracts - linalool oxide and decanal prevail.

Keywords: Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*), volatile substances, gas chromatography–mass spectrometry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витковский, В.Л. Плодовые растения мира / В.Л. Витковский. – СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 592 с.

2. Зузук, Б.М. Аронія чорноплідна – *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot. Аналітичний огляд / Б.М. Зузук, Д.В. Семенів, Р.В. Куцик // Провізор. – 2007. – № 6. – С. 35–39.

3. Криворучко, О.В. Аронія чорноплідна // Фармацевтична енциклопедія / Гол. ред. ради та автор передмови В. П. Черних. – 2-ге вид., переробл. і доповн. – К.: «МОРІОН», 2010. – 1632 с. – С. 124.

4. Flavonoids from black chokeberries, *Aronia melanocarpa* / R. Slimestad [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. – 2005. – Vol. 18, № 1. – P. 61–68.

5. Hypoglycemic and hypolipidemic effects of *Aronia melanocarpa* fruit juice in streptozotocin-induced diabetic rats / S. Valcheva-Kuzmanova [et al.] // Methods Find Exp Clin Pharmacol. – 2007. – Vol. 29, № 2. – P. 101–105.

6. Kulling, S.E. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – A Review on the Characteristic Components and Potential Health Effects / S.E. Kulling, H.M. Rawel // Planta Med. – 2008. – Vol. 74, № 13. – P. 1625–1634.

7. Oszmianski, J. *Aronia melanocarpa* phenolics and their antioxidant activity / J. Oszmianski, A. Wojdylo // Eur. Food Res. Technol. – 2005. – Vol. 221, № 6. – P. 809–813.

8. Phenolic content, antioxidant capacity, radical oxygen species scavenging and lipid peroxidation inhibiting activities of extracts of five black chokeberry (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot) cultivars / O. Rop [et al.] // Journal of Medicinal Plants Research. – 2010. – Vol. 4, № 22. – P. 2431–2437.

9. Protective effect of *Aronia melanocarpa* fruit juice pretreatment in a model of carbon tetrachloride-induced liver toxicity in rats / S.V. Valcheva-Kuzmanova [et al.] // Folia med. – 2006. – Vol. 48, № 2. – P. 57–62.

10. Study of natural *Aronia melanocarpa* fruit juice for antibacterial and antiviral activity / S. Valcheva-Kuzmanova [et al.] //

Scr Sci Med. – 2003. – Vol. 35. – P. 21–24.

11. Valcheva-Kuzmanova, S. V. Current knowledge of *Aronia melanocarpa* as a medicinal plant / S.V. Valcheva-Kuzmanova, A. Belcheva // Folia Med (Plovdiv). – 2006. – Vol. 48, № 2. – P. 11–17.

12. Панова, О.М. Урикозурична активність і вплив на видільну функцію нирок водних екстрактів плодів аронії, горобини та черемхи / О.М. Панова, С.Ю. Штриголь, О.В. Криворучко // Фітотерапія. Часопис. – 2012. – № 2 – С. 35–38.

13. Самойлова, В.А. Вивчення полісахаридів листя аронії / В.А. Самойлова, В.М. Ковальов // Функціональні харчові продукти – дієтичні добавки – як дієвий засіб різнопланової профілактики захворювань: Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції (11-12 квітня 2013 р.). – Х.: Вид-во «ЕСЕН», 2013. – 311 с. – С. 200.

14. Самойлова, В.А. Елементний склад листя та кори гілок аронії / В.А. Самойлова, В.М. Ковальов // Современные достижения медицинской и фармацевтической науки: I междунар. интернет-конф. молодых ученых и студентов, 23-25 октября 2012 г.; тез. докл. – Запорожье, 2012. – 144с. – С. 125–126.

15. Шаравара, М.О. Вплив екстрактів листя аронії чорноплідної на екскрецію сечової кислоти у щурів / М.О. Шаравара, В.А. Самойлова, О.В. Товчига // Клінічна фармація: 20 років в Україні: матеріали Національного конгресу, Харків, 21-22 березня 2013 р. / М-во охорони здоров'я України; М-во освіти і науки України; НАН України та ін. – Х., 2013. – 560 с. – С. 240.

16. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Х.: РІРЕГ, 2001. – 556 с.

17. Черногород, Л.Б. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* (Asteraceae), содержащие фразанол / Л.Б. Черногород, Б.А. Виноградов // Растительные ресурсы. – 2006. – Т. 42, вып. 2. – С. 61–68.

Адрес для кореспонденції:

61002, Україна,
г. Харьков, ул. Пушкинская, 53,
Національний фармацевтичний
університет,
кафедра фармакогнозії,
e-mail: vikella@gmail.com,
Самойлова В.А.

Поступила 24.10.2013 г.