



Т.В. Джан

Порівняльний аналіз хімічного складу летких сполук у плодах і листі хеномелесу (*Chaenomeles*)

ДУ «Інститут фармакології та токсикології» НАМН України, м. Київ

Ключові слова: хеномелес, леткі сполуки, хромато-мас-спектрометричний метод, жирні кислоти, терпеноїди.

Ключевые слова: хеномелес, летучие соединения, хромато-масс-спектрометрический метод, жирные кислоты, терпеноиды.

Key words: Japan quince, volatile compounds, chromatomass-spectroscopic method, fatty acids, terpenoids.

Наведено результати визначення якісного складу і кількісного вмісту летких сполук листя і плодів хеномелесу. В плодах і листі хеномелесу ідентифіковано 103 речовини, з яких 7 виявлені в плодах і листі всіх досліджуваних зразків. Бензальдегід і 2-нітропентан домінують у складі летких сполук листя хеномелесу, фурфурол – у складі летких сполук плодів хеномелесу. Визначено речовини-маркери для листя і плодів досліджуваних сортів хеномелесу.

Приведены результаты определения качественного состава и количественного содержания летучих соединений листьев и плодов хеномелеса. В плодах и листьях хеномелеса идентифицированы 103 вещества, из них 7 выявлены в плодах и листьях всех исследуемых образцов. Бензальдегид и 2-нитропентан доминируют в составе летучих соединений листьев хеномелеса, фурфурол – в составе летучих соединений плодов хеномелеса. Определены вещества-маркеры для листьев и плодов исследуемых сортов хеномелеса.

The results of volatile compounds determination in Japan quince leaves and fruits are presents in this article. In the Japan quince fruit and leaves identified 103 compounds, of which 7 were found in fruits and leaves of all investigated samples. Benzaldehyde and 2-nitropentan dominate the composition of volatile compounds of the Japan quince leaves, furfurool – in the volatile compounds of Japan quince fruit. Identified substance-markers for Japan quince leaf and fruit sorts studied.

Плоди хеномелесу з давніх часів використовують у східній медицині (Китай, Корея, Японія, В'єтнам) при артриті, дизентерії, диспепсії, лихоманці, холері. У Китаї вони входять до складу багатьох лікарських засобів, що використовують для лікування невралгії, мігрені і депресії. При кашлі, бронхітах, трахеїтах корисні квітки хеномелесу. Насіння хеномелесу з успіхом можна застосовувати для загоєння опіків, при трахеїтах, бронхітах, гастроентеритах, спастичному коліті, при метеоризмі. Слиз також використовують як обволікаючий засіб при виразковій хворобі шлунка й дванадцятипалої кишки [1].

Тривалі дослідження в Китаї, Японії та Кореї, спрямовані на детальне вивчення механізму дії біологічно активних речовин хеномелесу, показали, що бетулінова кислота і 3-О-(Е)-кавоїлбетулін, ідентифіковані й виділені з пагонів хеномелесу катайського, проявляють проти-пухлинну дію з IC_{50} 5,5 μ m і 5,6 μ m відповідно [6].

Введення суми глікозидів хеномелесу прекрасного пригнічує запалення і відновлює масу тіла та імуннокомпетентних органів у щурів з колаген-індукованим артритом. При використанні суми глікозидів у дозі 30, 60, 120 мг/кг маси тварини протягом 7 днів показало збільшення проліферації лімфоцитів і зростання вироблення ІЛ-2 разом із ІЛ-1 та фактора некрозу пухлин (TNF- α) в перитонеальних макрофагах і синовіоцитах, збільшення рівня цАМФ у синовіоцитах. Водночас відзначено пригнічення експресії мРНК імуноглобуліну G(i) і TNF- α та збільшення експресії мРНК імуноглобуліну G(s) у синовіоцитах щурів з колаген-індукованим артритом [3]. Використання суми глікозидів хеномелесу прекрасного у щурів з ювенільним артритом показало зменшення запалення, болю, зменшення структурних

змін синовіоцитів, пригнічення виробництва ІЛ-1, TNF- α та простагландину E2 [7,8].

На моделі карагенінового набряку екстракти плодів хеномелесу прекрасного виявили протизапальний ефект, причому найбільшу ефективність показав екстракт, отриманий екстракцією 10% етанолом. Ця ж фракція виявила протизапальну активність на моделі ксилін-індукованого набряку, черевної капілярпропроникності, індукованої оцтовою кислотою, анальгетичну активність на моделі оцтовокислих корчів і формалінового набряку на мишах і щурах. Одним із найбільш ефективних компонентів плодів хеномелесу виявилась хлорогенова кислота [2].

Для плодів хеномелесу прекрасного виявлено протисвербіжну дію на моделі хімічно індукованого дряпання мишей, найбільш ефективними компонентами плодів виявились кверцетин і апігенін [10].

Екстракт плодів хеномелесу прекрасного пригнічує у мишей діарею, індуковану термолабільним ентеротоксином, блокуючи зв'язування субодиниці В термолабільного ентеротоксину з імуноглобуліном G. Встановлено, що такий ефект мають олеанолова, урсолова і бетулінова кислоти, що містяться в плодах хеномелесу, що зв'язуються з амінокислотними залишками субодиниці В термолабільного ентеротоксину [8].

Екстракт плодів хеномелесу катайського виявив гепатопротекторну активність на моделі алкоголь-індукованого гепатиту у мишей. Введення цього екстракту достовірно знижувало активність аланінамінотрансферази, аспарагін-амінотрансферази, лужної фосфатази в сироватці крові мишей, а також активність печінкової супероксиддисмутази, каталази, глутатіонпероксидази і ксантиноксидази [13].

Екстракт плодів хеномелесу прекрасного показав селективне пригнічення допамінамінотрансферази і протипаркінсонічний ефект [5,11].

Флавоноїди плодів хеномелесу катайського виявили пригнічуючий вплив на тканинний тромбопластин, зокрема, найбільш ефективними виявились ховетришозид С (IC₅₀ 14,0 μм), гіперозид (IC₅₀ 20,8 μм), лютеолін-7-О-β-D-глюкуронід (IC₅₀ 31,9 μм), авікулярин (IC₅₀ 54,8 μм) [9].

Дослідження, здійснені в медичному університеті м. Лодзь (Польща), показали пригнічуючий ефект проціанідинів плодів хеномелесу японського на активність металопротеїназ MMP-2 і MMP-9 людських моноцитів і клітин лейкоїї HL-60. Найбільшу ефективність виявили проціанідини, що містять від 3 до 6 (і вище) мономерних залишків (IC₅₀ 4,6 μм суми поліфенолів/мл) [12].

Високомолекулярні поліфеноли плодів хеномелесу катайського показали противірусну ефективність на штаммах грипу А і В шляхом пригнічення гемаглютинації і синтезу протеїну NS2. Серед біологічно активних сполук хеномелесу прекрасного найвищу пригнічуючу активність на нейрамінідазу виявили протокатехова кислота і метиловий ефір яблучної кислоти – IC₅₀ 1,27 μм і 1,90 μм відповідно [4].

Сумарний екстракт плодів хеномелесу прекрасного і його різні фракції виявили ефективну пригнічуючу дію на активність α- і β-глюкозидази (82–99% і 5–85% відповідно). Менш ефективний пригнічуючий вплив встановлено на активність α- і β-галактозидази (18–35% і 10–34% відповідно). Ці дослідження показують можливість ефективного використання плодів хеномелесу в лікувально-профілактичному харчуванні хворих на діабет II типу [14].

Мета роботи

Дослідження вмісту летких сполук у плодах та листі хеномелесу.

Матеріали і методи дослідження

Об'єкт вивчення – плоди та листя хеномелесу прекрасного *Ch. speciosa* (Sweet) Nakai сортів Ніваліс і Симоні, інтродукованого в Національному ботанічному саду ім. М.М. Гришка НАН України та сортів хеномелесу, виведених у відділі акліматизації рослин Національного ботанічного саду: хеномелесу японського *Ch. japonica*

(Thunb.) Lindl. ex Spach. сорту Ян, гібриду хеномелесу японського та прекрасного *Ch. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach і *Ch. speciosa* (Sweet) Nakai сорту Святковий і хеномелесу пречудового *Ch. superba* (Frahm) Rehd. сорту Амфора. Плоди хеномелесу заготовляли у серпні 2010 року.

Визначення вмісту летких сполук проводили хромато-мас-спектрометричним методом.

Наважку матеріалу (0,5–5 г) поміщують у віалу ємністю 20 мл, додають внутрішній стандарт. У якості внутрішнього стандарту використовували тридекан з розрахунку 50 мкг на наважку. У пробу додають 10 мл води і відганяють леткі сполуки проби з водяною парою протягом 2 годин з використанням зворотного холодильника з повітряним охолодженням. У процесі відгонки леткі речовини адсорбуються на внутрішній поверхні зворотного холодильника. Адсорбовані речовини після охолодження системи змивають повільним додаванням 3 мл особливо чистого пентану в суху віалу ємністю 10 мл. Змиви концентрують продуванням (100 мл/хв) особливо чистого азоту до залишкового об'єму екстракту 10 мкл, який повністю відбирають хроматографічним шприцом. Подальше концентрування проби проводять у самому шприці до об'єму 2 мкл. Введення проби в хроматографічну колонку проводять в режимі splitless, тобто без поділу потоку, що дозволяє ввести пробу без втрати на розподіл та істотно (в 10–20 разів) збільшити чутливість методу хроматографування. Швидкість введення проби – 1,2 мл/хв протягом 0,2 хв. Хроматограф Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором 5973. Хроматографічна колонка – капілярна DB-5 з внутрішнім діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м. Швидкість газу-носія (гелій) – 1,2 мл/хв. Температура нагрівача введення проби – 250°C. Температура термостата програмована від 50°C до 320°C зі швидкістю 4°/хв. Для ідентифікації компонентів використовується бібліотека мас-спектрів NIST05 і WILEY 2007 з загальною кількістю спектрів більше 470 000 У поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST. Для кількісних розрахунків використовується метод внутрішнього стандарту.

Результати та їх обговорення

У результаті дослідження в плодах і листі хеномелесу ідентифіковано 103 речовини, з яких 7 виявлено в плодах і листі всіх досліджуваних зразків (табл. 1).

Таблиця 1

Леткі сполуки листя і плодів хеномелесу

Речовина	Вміст у сировині хеномелесу (мг/кг) сортів							
	Амфора		Ян		Святковий		Симоні	
	Листя	Плоди	Листя	Плоди	Листя	Плоди	Листя	Плоди
2-Нітропентан	974,7	0,1	982,6	1,2	473,7	1,4	587,6	0,6
Бензальдегід	1605,9	6,7	2058,7	3,7	1047,0	3,0	1897,0	1,9
Транс-ліналоолоксид	7,1	14,8	2,0	6,5	2,2	9,4	4,3	2,3
Цис-ліналоолоксид	12,7	11,3	9,5	4,5	4,7	5,3	12,1	1,5
Пентадекан	2,9	1,8	2,5	2,0	1,5	0,8	1,7	1,3
Гексадекан	2,3	1,6	1,9	1,7	1,3	1,2	2,0	1,9
Нонакозан	16,6	1,8	16,7	0,8	4,7	0,5	27,4	1,5

Таблиця 2

Леткі сполуки листя хеномелесу

Речовина	Вміст у листі хеномелесу (мг/кг) сортів			
	Амфора	Ян	Святковий	Симоні
Пентанол-2	113.8	99,6	38,0	37,8
Пентанон-2	206.5	87,5	44,9	132,6
Пентанон-3	60.5	25,9	10,6	43,0
Транс-2-гексеналь	19.6	16,3	5,0	14,0
1-Нітропентан		33,9	18,1	13,2
Саліциловий альдегід	1.6	1,5	0,8	1,5
α -Туйон		1,7	0,9	1,0
Бензоїлціанід	87.0	68,2	49,6	90,2
Етилбензоат	30.2	7,5	5,6	14,3
2-етокси-2-фенілацетофенон	13.0	7,5	7,3	12,0
Бензойна кислота	185.1	266,5	82,7	313,1
Тетрадекан	4.7	3,6	2,2	2,8
Оксифенілацетонітрил	133.5	108,1	87,5	49,7
ЕПКК аміловий ефір	9.3	10,0	4,4	9,3
ЕПКК гексиловий ефір	15.2	15,7	6,6	15,7
ЕПКК гептиловий ефір	15.8	16,4	7,5	15,1
Гептакозан	6.1	8,0	3,2	8,9

Таблиця 3

Леткі сполуки плодів хеномелесу

Речовина	Вміст у плодах хеномелесу (мг/кг) сортів			
	Амфора	Ян	Святковий	Симоні
Фурфурол	17,8	39,4	32,4	86,8
Капронова кислота	0,5	0,7	1,2	1,9
Транс-2-гептеналь	0,3	0,7	1,3	0,9
Ундекан	0,7	0,7	0,8	0,7
5-метилфурфурол	0,7	2,4	1,7	3,0
Ліналоол	3,4	1,9	4,0	2,3
Фенілацетальдегід		1,8	1,2	3,0
Мірценол	4,2	2,2	3,5	1,5
Цис-оцименол	11,0	6,7	10,3	3,7
Транс-оцименол	7,0	3,6	7,7	2,7
Каприлова кислота	2,4	6,1		56,2
1,8-Ментадієн-4-ол	1,3	0,5	0,7	
α -Терпінеол	13,9	1,6	1,6	1,3
γ -Терпінеол	7,2	2,7		0,5
<i>p</i> -Цимен-8-ол	0,9	0,6		
<i>p</i> -Мент-1-ен-9-аль	4,7	0,7	1,8	1,6
<i>p</i> -Мент-1-ен-9-аль (ізо)			1,6	1,5
Нонанова кислота	1,0	1,7	0,6	3,7
Транс-2-деценаль	3,2	2,8	3,0	4,3
2,4-декадісналь	0,8	1,0	0,7	0,7
Транс-2-додеценаль	2,1	3,5	2,3	1,9
Лауринова кислота	0,6	1,1		1,4
γ -Евдесмол	2,5	1,5	1,6	
Міристинова кислота	2,5	3,2	1,2	1,7
Пальмітинова кислота	9,5			1,5
Лінолева кислота		0,8	1,7	
Сквален	13,5	5,1	4,4	6,2

Як видно з даних *таблиці 1*, вміст бензальдегіду і 2-нітропентану набагато більший у листі хеномелесу, ніж у плодах; ці речовини домінують у складі летких сполук листя хеномелесу – вміст бензальдегіду становить 43–51% суми летких речовин, 2-нітропентану – 16–26% суми летких речовин. Лише в листі хеномелесу ідентифіковано бензойну кислоту (4–8% суми летких речовин), бензоїлціанід (2% суми летких речовин), пентанон-2 (2–6% суми летких речовин), оксифенілацетонітрил (1–4% суми летких речовин) та деякі інші речовини (*табл. 2*). Як маркери листя хеномелесу досліджуваних сортів можна використовувати, наприклад, міристинову кислоту і сквален для листя сорту «Амфора», ліналоол для листя сорту «Святковий», лимонен і амлібензоат для листя сорту «Симоні».

У *таблиці 3* наведено речовини, ідентифіковані тільки в плодах хеномелесу. Основним компонентом серед летких сполук плодів всіх сортів хеномелесу виявився фурфурол – від 17,8 мг/кг у плодах сорту «Амфора» до 86,8 мг/кг у плодах сорту «Симоні». У плодах всіх сортів хеномелесу виявлено також 5-метилфурфурол. 2,5-Фурандіон ідентифікований тільки у плодах сорту

Святковий, а бензотіазол – тільки у плодах сорту Ян.

Серед жирних кислот у плодах усіх досліджуваних сортів хеномелесу ідентифіковано капронову, нонанову й міристинову кислоти.

Серед терпеноїдів у плодах усіх досліджуваних сортів хеномелесу ідентифіковано ліналоол, мірценол, *n*-мент-1-ен-9-аль, сквален, цис- і транс-оцименол, α -терпінеол; лимонен виявлено лише в плодах сорту Амфора, мегастигматрієнон-4 та мегастигматрієнон-2 – в плодах сорту Симоні, що може бути використано для ідентифікації сировини.

Висновки

Визначено якісний склад і кількісний вміст летких сполук листя і плодів хеномелесу.

У плодах і листі хеномелесу ідентифіковано 103 речовини, серед яких 7 виявлено в плодах і листі всіх досліджуваних зразків.

Бензальдегід і 2-нітропентан домінують у складі летких сполук листя хеномелесу, фурфурол – у складі летких сполук плодів хеномелесу.

Визначено речовини-маркери для листя і плодів досліджуваних сортів хеномелесу.

Список літератури

1. Чхве Тхэсон. Лекарственные растения / Чхве Тхэсон.; пер. с корейского. – М.: Медицина, 1987. – 243 с.
2. Anti-inflammatory and analgesic activities of *Chaenomeles speciosa* fraction in laboratory animals / X. Li, YB. Yang, Q. Yang et al. // Journal of Medicinal Food. – 2009. – Vol. 12, №5. – P. 1016–1022.
3. Anti-influenza virus activity of *Chaenomeles sinensis* / R. Sawai, K. Kuroda, T. Shibata et al. // J. Ethnopharmacol. – 2008. – Vol. 118, №1. – P. 108–112.
4. Chen O. Effect and mechanisms of glucosides of *Chaenomeles speciosa* on collagen-induced arthritis in rats / O. Chen, W. Wei // Int. Immunopharmacol. – 2003. – Vol. 3, №4. – P. 593–608.
5. Dopamine transporter inhibitory and antiparkinsonian effect of common flowering quince extract / G. Zhao, ZH. Jiang, XW. Zheng et al. // Pharmacol. Biochem. Behav. – 2008. – Vol. 90, №3. – P. 363–371.
6. Gao H. Antitumor-Promoting Constituents from *Chaenomeles sinensis* Koehne and Their Activities in JB6 Mouse Epidermal Cells / H. Gao, L. Wu // Chem. Pharm. Bull. – 2003. – Vol. 51, №11. – P. 1318–1321.
7. Glucosides of *Chaenomeles speciosa* remit rat adjuvant arthritis by inhibiting synoviocyte activities / M. Dai, W. Wei, YX. Shen, YO. Zheng // Acta Pharmacol. Sin. – 2003. – Vol. 24, №11 – P. 1161–1166.
8. Inhibition of *Escherichia coli* heat-labile enterotoxin-induced diarrhea by *Chaenomeles speciosa* / JC. Chen, YS. Chang, SL. Wu et al. // J. Ethnopharmacol. – 2007. – Vol. 113, №2. – P. 233–239.
9. Lee MH. Tissue factor inhibitory flavonoids from the fruits of *Chaenomeles sinensis* / MH. Lee, YK. Son, YN. Han // Arch-Pharm-Res. – 2002. – Vol. 25, №6. – P. 842–850.
10. Oru H. Antipruritic effects of the fruits of *Chaenomeles sinensis* / H. Oru, Y. Ueda, K. Ishiguro // Biol. Pharm. Bull. – 2003. – Vol. 26, №7. – P. 1031–1034.
11. Potent neuraminidase inhibitors and anti-inflammatory substances from *Chaenomeles speciosa* / L. Zhang, Y. Cheng, A. Liu et al. // Bio Science Trends. – 2008. – Vol. 2, №4. – P. 135–136.
12. Procyanidin Oligomers from Japanese Quince (*Chaenomeles japonica*) Fruit Inhibit Activity of MMP-2 and MMP-9 Metalloproteinases / M. Streck, S. Gorlach, A. Podsedek, D. Sosnowska // J. Agric. Food Chem. – 2007. – Vol. 55, №16. – P. 6447–6452.
13. Protective effects of *Chaenomeles sinensis* Koehne extract on ethanol-induced liver damage in rat / YM. Lee, JJ. Lee, HD. Shin, MY. Lee // J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. – 2006. – Vol. 35, №10. – P. 1336–1342.
14. Sancheti S. *Chaenomeles sinensis*: a potent A- and B-glucosidase inhibitor / S. Sancheti, SY. Seo // American Journal of Pharmacology and Toxicology. – 2009. – Vol. 4, №1. – P. 8–11.

Відомості про автора:

Джан Т.В., мол. науковий співробітник ДУ «Інститут фармакології та токсикології» НАМН України.

Адреса для листування:

Джан Тетяна Віталіївна. 01135, м. Київ, вул. В. Чорновола, 14, кв. 20.

E-mail: Zakucilo@gmail.com

Надійшла в редакцію 22.03.2012 р.