УДК 543. 51: 582. 998. 2

Т. І. Ісакова, А. М. Ковальова, О. В. Очкур, Н. В. Сидора, О. М. Гриценко[1]

Національний фармацевтичний університет

[1]Національна медична академія післядипломної освіти ім. П. Л. Шупика

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ДЕЯКИХ ВИДІВ ПОЛИНУ ФЛОРИ УКРАЇНИ.

ПОВІДОМЛЕННЯ 1. МОНОТЕРПЕНОЇДИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ПОЛИНУ ГІРКОГО ТА ПОЛИНУ ЗВИЧАЙНОГО

Визначено монотерпеноїдний склад ефірних олій двох видів роду Полин — Artemisia absinthium L. та Artemisia vulgaris L., які були заготовлені в неоднакових екологічних умовах зростання та в різні роки. Встановлено особливості складу біологічно активних сполук ефірної олії досліджуваних об'єктів. Виявлено хемораси Artemisia absinthium L. та Artemisia vulgaris L., що не містять похідні туйану та пінану і, відповідно, цинеолу, які є характерними компонентами ефірної олії для цих видів. Вперше для полину гіркого визначено цис-жасмон, периловий спирт та периловий альдегід. Вперше для полину звичайного визначено терпінен-3-ол, нерол, транс-карвеол і транс-карвеїлацетат. Встановлено, що якісний та кількісний склад монотерпеноїдів в ефірних оліях досліджуваних видів, які зростали у відмінних умовах і зберігались протягом різного терміну, суттєво варіює.

Ключові слова: полин гіркий; полин звичайний; монотерпеноїди; ефірна олія; метод хромато-мас-спектрометрії

ВСТУП

Актуальним завданням сучасної фармацевтичної науки є пошук перспективних вітчизняних рослинних джерел біологічно активних речовин для створення нових препаратів. Одним з таких джерел є рід Полин (*Artemisia* L.) родини айстрові (*Asteraceae*), який об'єднує понад 400 видів світової флори. На території України зустрічаються більше ніж 30 видів полину, серед яких найбільш розповсюджені полин гіркий та полин звичайний. Види роду Полин завдяки різноманітному складу біологічно активних речовин (БАР) застосовуються в офіційній та народній медицині при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, печінки, поліпшують апетит і травлення, регулюють менструації, використовуються як болезаспокійливі, седативні, антиспазматичні, антигельмінтні, антифунгальні та інсектицидні засоби. Полин звичайний входить до складу збору Здренко для лікування онкозахворювань [6,7,12,13].

Полин гіркий (*Artemisia absinthium* L.) є офіцинальною рослиною — трава полину гіркого входить до British Herbal Pharmacopoeia (BHPh), національних фармакопей багатьох країн світу. Монографія на листя і траву полину гіркого входила до ДФ XI видання, яка регламентує вміст ефірної олії не менше 0,1 %. При цьому якісні показники та компонентний склад ефірної олії не контролюються. За даними наукових першоджерел, основними компонентами ефірної олії полину гіркого є монотерпеноїди та сесквітерпеноїди азуленового і нафталінового ряду. Основними терпеноїдами є мірцен, нерол, гераніол, 1,8-цинеол, феландрен, α-пінен, туйон, бісаболен, кадинен, β-каріофілен, γ-селінен, гвайазулен, дигідрохамазулен. Характерними для полину гіркого є сесквітерпеноїди абсинтин, артабсин та анабсинтин [4,5].

Полин звичайний (*Artemisia vulgaris L.*) — офіцинальна лікарська рослинна сировина в Нідерландах, Франції, Швейцарії, Польщі, Бразилії, входить до BHPh. Кореневища полину звичайного офіцинальні в Норвегії. Хімічний склад рослини досліджено менше; відомо, що домінуючими компонентами ефірної олії полину звичайного є цинеол, терпінен-4-ол, камфора та борнеол [4].

Продовжуючи дослідження БАР видів роду *Artemisia*, нами було відмічено цілий ряд особливостей в терпеноїдному складі ефірних олій з рослинної сировини одних і тих же видів, яка відрізнялася умовами зростання та тривалістю

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

зберігання [3,5,9,10]. Існування хеморас та поліморфізм видів полину досліджується в багатьох роботах [2,8,14,15].

Метою нашої роботи стало вивчення особливостей складу БАР ефірних олій *Artemisia absinthium* та *Artemisia vulgaris* залежно від місця зростання, фази вегетації рослини та строку зберігання сировини.

Об єктами дослідження стали зразки трави обох видів, 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. Характеристика місць збору сировини наведена у табл. 1.

Таблиця 1

МІСЦЯ ЗБОРУ СИРОВИНИ ТА ВИХІД ЕФІРНИХ ОЛІЙ

№ зразка	Вид	Місце і рік заготівлі
1	Artemisia absinthium L. (Aa1)	Харківська обл., 2007 р.
2	Artemisia absinthium L. (Aa2)	Біловодський р-н, Луганська обл., 2009 р.
3	Artemisia vulgaris L. (Av1)	Харківський ботанічний сад, 2000 р.
4	Artemisia vulgaris L. (Av2)	Біловодський р-н, Луганська обл., 2009 р.

Методи дослідження. Ефірні олії отримували методом, придатним для отримання олії з невеликої кількості сировини. Для відгонки використовували віали «Agilent» на 22 мл (part № 5183–4536) з відкритими кришками та силіконовим ущільненням, в якому просвердлюють отвір, куди вставляють повітряний холодильник — скляну трубку довжиною 50 см та діаметром 5–7 мм. Для відгонки ефірної олії до віали вміщували по 1,0 г рослинного матеріалу, заливали водою до половини рівня віали, закривали кришкою з холодильником та вміщували до невеликого піщаного нагрівника з полуменевим регульованим підігрівом [3].

Визначення якісного та кількісного складу проводили методом хромато-мас-спектрометрії [11,16] на апараті фірми «Hewlett Packard», що складається з газового хроматографа HP 6890 GC та мас-селективного детектора 5973N. Компоненти розділяли на кварцовій капілярній колонці HP-5 (довжина — 30 м, внутрішній діаметр — 0,25 мм). Початкова температура колонки — 60°С, кінцева — 240°С. Тривалість розгонки — 1 година від початкової до кінцевої ділянки температурної програми. Швидкість розгортання — 3°/1 хв. Об'єм проби — 0,3 мкл при коефіцієнті розподілення потоку 1:15 та тиску на вході в колонку 40 кПа. Газ-носій — гелій. Сканування проводилося в діапазоні 38–300 а. о. м.

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. 2.

Згідно з результатами дослідження у зразках ідентифіковано 25 монотерпеноїдів та їхніх складних ефірів, у тому числі в зразку *Aa*1 2007 р. заготівлі — 14 сполук, у зразку *Aa*2 2009 р. заготівлі — 16 сполук, що склало відповідно 21,223 % та 12,312 % від загальної кількості отриманої ефірної олії. Вперше для полину гіркого у зразку *Aa*2 2009 р. заготівлі визначено цис-жасмон, периловий спирт та периловий альдегід.

При порівнянні компонентного складу двох зразків ефірних олій полину гіркого спостерігаються такі особливості: частка монотерпеноїдів суттєво вища у ефірній олії, отриманій з сировини 2007 р., ніж у *Aa*2 2009 р. В *Aa*1 превалюють висококиплячі складні ефіри геранілбутирату, геранілізовалерату і геранілвалерату. В обох зразках *Aa*1 та *Aa*2 серед монотерпеноїдів переважають ациклічні сполуки.

Відсутність біциклічних монотерпеноїдів, зокрема, похідних туйану та пінану в обох зразках сировини *Aa*1 та *Aa*2, які, за даними першоджерел, містяться в ефірній олії *Artemisia absinthium* у значних кількостях, дає підставу вважати ці види як нові хемораси.

Досліджувані нами хемораси *Artemisia absinthium* переважно накопичують ациклічні монотерпеноїди та їх складні ефіри. У зразку *Aa*1 визначено ліналоол, його окиснені форми — цис- та транс-ліналоолоксиди, нерол, ефіри гераніолу, лавандулілацетат. У зразку *Aa*2 визначено ліналоол, нерилбутират, ефіри гераніолу, лавандулол, лавандулілацетат, нерол, нераль, гераніол, гераніаль.

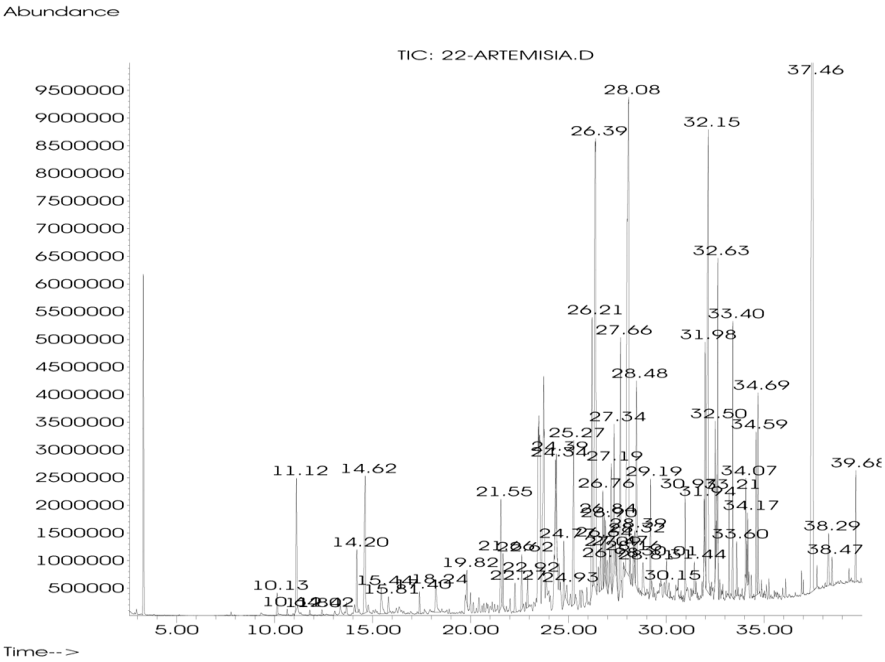

Рис. 1. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину гіркого (Аа1), 2007 р.*

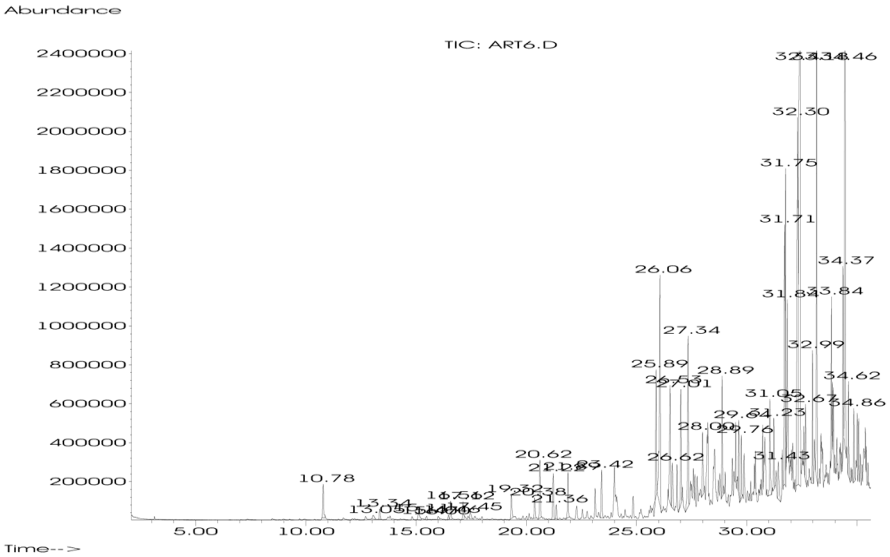

Рис. 2. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину гіркого (Аа2), 2009 р.*

Таблиця 2

ВМІСТ МОНОТЕРПЕНОЇДІВ У ЗРАЗКАХ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ПОЛИНУ ГІРКОГО

Компонент	Час утримання, хв	Вміст компонента в ефірній олії полину гіркого, %	
		Аа1	Аа2
1	2	3	4
Цис-ліналоолоксид	10,12	0,245	
Транс-ліналоолоксид	10,64	0,065	
Ліналоол	10,77	1,755	0,665
Цис-пара-мент-2-ен-1-ол	11,79	0,054	
Транс-пара-мент-2-ен-1-ол	12,41	0,081	
Лавандулол	13,04		0,144
Терпінен-4-ол	13,34		0,196
α-Терпінеол	14,20	0,836	
α-Феландренепоксид	14,62	2,457	
Нерол	15,10	0,584	0,258

Продовження табл. 2

1	2	3	4
Нераль	15,46		0,094
β-Феландренепоксид	15,80	0,249	
Гераніол	16,00		0,087
Гераніаль	16,46		0,087
Периловий альдегід	16,56		0,376
Лавандулілацетат	17,12	0,254	0,338
Периловий спирт	17,44		0,230
Геранілацетат	19,81	0,404	
Цис-жасмон	20,62		1,144
Геранілпропіонат	21,35		0,258
Геранілізобутират	23,41		0,955
Нерилбутират	25,89		1,676
Геранілбутират	26,06	3,243	4,819
Геранілізовалерат	26,39	10,050	
Геранілвалерат	26,62	0,946	0,985
Усього		**21,223**	**12,312**

Серед моноциклічних монотерпеноїдів в ефірній олії *Aa*1 визначені феландренепоксиди — понад 2,7 %; α-терпінеол, цис- та транс-пара-мент-2-ен-1-оли.

Для *Aa*2 характерна наявність аліциклічного кетону цис-жасмону (3-метил-2-(2-пентеніл)-2-циклопентен-1-он) — 1 %, моноциклічних монотерпеноїдів: терпінен-4-олу, перилового спирту та перилового альдегіду.

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

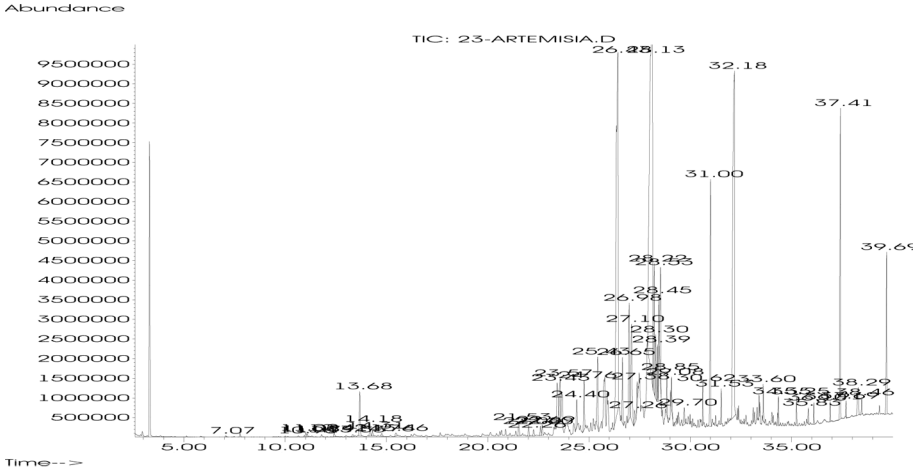

Рис.3. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину звичайного (Av1), 2000 р.*

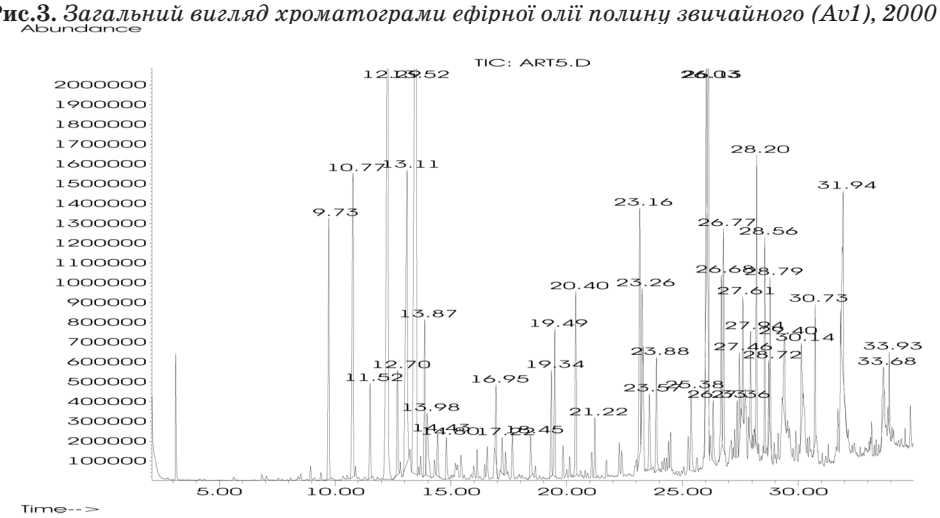

Рис.4. *Загальний вигляд хроматограми ефірної олії полину звичайного (Av2), 2009 р.*

Таблиця 3

ВМІСТ МОНОТЕРПЕНОЇДІВ У ЗРАЗКАХ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ПОЛИНУ ЗВИЧАЙНОГО

Компонент	Час утримання, хв	Вміст компонента в ефірній олії полину звичайного, %	
		Av1	Av2
Сабінен	7,06	0,028 %	
Транс-сабіненгідрат	9,73		3,334 %
Цис-сабіненгідрат	10,77	0,080 %	4,880 %
Ліналоол	11,08	0,060 %	
Пара-мент-2-ен-1-ол	11,51	0,156 %	1,298 %
Камфора	12,29		12,999 %
Борнеол	13,11	0,075 %	6,680 %
Терпінен-4-ол	13,51	0,957 %	19,523 %
α-Терпінеол	13,87	0,280 %	1,785 %
Міртенол	13,97	0,134 %	1,290 %
Піперитол	14,42		0,594 %
Терпінен-3-ол	14,75	0,076 %	
Транс-карвеол	14,80		0,604 %
Нерол	15,45	0,103 %	
Борнілацетат	16,94		0,662 %
1,4-Пара-ментадієн-7-ол	18,44		0,571 %
Транс-карвеїлацетат	19,48		1,771 %
Усього		**1,949 %**	**55,991 %**

У досліджених зразках ефірних олій *Artemisia vulgaris* ідентифіковано 17 монотерпеноїдних сполук, з яких 10 — в *Av*1 та 13 — в *Av*2, що склало 1,949 % та 55,991 % відповідно. Вперше для виду полину звичайного визначено терпінен-3-ол та нерол — зразок *Av*1, а також транс-карвеоль і транс-карвеїлацетат — зразок *Av*2.

При порівнянні зразків ефірних олій полину звичайного нами виявлено ряд особливостей. Частка монотерпеноїдів в ефірній олії *Av*2 складає близько 56 %, а в ефірній олії *Av*1 — лише 2 %. Це можна пояснити сублімацією та хімічними перетвореннями (окиснення, полімеризація) летких монотерпеноїдів при тривалому зберіганні сировини.

В ефірній олії *Av*1 визначено моноциклічні монотерпеноїди — пара-мент-2-ен-1-ол, терпінен-4-ол, терпінен-3-ол, α-терпінеол. У незначних кількостях містяться ациклічні монотерпеноїди— нерол, ліналоол та біциклічні монотерпеноїди — сабінен, цис-сабіненгідрат, борнеол, міртенол.

Для ефірної олії *Av*2 мажорними компонентами є моноциклічні монотерпеноїди терпінен-4-ол, α-терпінеол, пара-мент-2-ен-1-ол, піперитол, транс-карвеол, транс-карвеїлацетат, 1,4-пара-ментадієн-7-ол, а також біциклічні монотерпеноїди — цис- і транс-сабіненгідрати, камфора, борнеол, борнілацетат, камфора та міртенол.

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 значні відмінності в якісному та кількісному складі монотерпеноїдних компонентів. На компонентний склад та співвідношення сполук в ефірній олії одного й того ж виду рослини впливають різноманітні фактори: кліматичні, едафічні, екологічні тощо.

Такі особливості в компонентному складі ефірних олій можуть значно утруднювати стандартизацію даної рослинної сировини. Водночас отримані нами результати можуть бути передумовами для подальшого хемотаксономічного дослідження роду *Artemisia*.

ВИСНОВКИ

Визначено компонентний склад ефірних олій двох видів роду *Artemisia* — *Artemisia absinthium* та *Artemisia vulgaris*, які зростають у неоднакових екологічних умовах, сировину яких було заготовлено в різні роки. Встановлено, що якісний, кількісний склад монотерпеноїдів в ефірних оліях досліджуваних видів, які зростали у відмінних умовах і зберігались протягом різного терміну, суттєво варіює.

Вперше в ефірній олії полину гіркого визначені цис-жасмон, периловий спирт та периловий альдегід. Вперше в ефірній олії полину звичайного визначені терпінен-3-ол, нерол, транс-карвеол та транс-карвеїлацетат.

Вивчено особливості складу біологічно активних сполук ефірної олії полину гіркого та полину звичайного. Ряд сполук, які є типови-

ми компонентами ефірних олій для досліджуваних видів, не виявлено. Визначено хемораси *Artemisia absinthium*, які не містять типових для виду похідних туйану та пінану, а також хемораси *Artemisia vulgaris*, які не містять цинеолу — типового компонента ефірної олії цього виду.

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. — Вип.18. Кн.3. — 2009. — С. 444–448.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Asteraceae (Compositae) — С. Пб., 1993.
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., Серых Е. 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, I. Bouhlel et al.]// J. Essen. Oil Res. — 2008. — Vol. 20. — P. 471–477.
8. Fleisher Z., Fleisher A., Nachbar R. B. 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. — Vol. 14. — P. 156–160.
9. Guenaoui C., Gorai M., Smiti S., Neffati M. Biochemical and physiological changes in Artemisia herba-alba plants under water stress conditions / [C. Guenaoui, M. Gorai, S. Smiti, M. Neffati] //Middle-East J. of Sci. Res. — 2008. — Vol. 3 (3). — P. 156–163.
10. Haouari M., Ferchichi A. Essential oil composition of Artemisia herba-alba from southern Tunisia / M. Haouari, A. Ferchichi // Molecules. — 2009. — Vol. 14. — P. 1585–1594.
11. Methods of the chromate-mass-spectrometric research/[C. Bicchi, C. Brunelli, C. Cordero, P. Rubiolo et al.]// J. Chromatogr. A. — 2004. — № 1–2. — P. 195–207.
12. Roger G., Youcef H., Jacques K. Compositions and antifungal activities of essential oils of some Algerian aromatic plants / G. Roger, H. Youcef, K. Jacques // Fitoterapia. — 2008. — Vol. 79 (3). — P. 199–203.
13. Soliman M. M. M. Phytochemical and toxicological studies of Artemisia L. (Compositae) essential oil against some insect pests / M. M. M. Soliman // Archives of Phytopathology and Plant. Protection. — 2007. — Vol. 40 (2). — 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, N. Garcia-Jacas et al.] // Plant. Biol. — 2003. — Vol. 5 (3). — P. 274–284.
15. Torrell M., Valles J. Genome size in 21 Artemisia L. species (Asteraceae, Anthemideae): Systematic, evolutionary, and ecological implications / M. Torrell, J. Valles // Genome. — 2001. — Vol. (2). — P. 231–238.
16. Vernin G., Parkanyi C. 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 1. МОНОТЕРПЕНОИДЫ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ПОЛЫНИ ГОРЬКОЙ И ПОЛЫНИ ОБЫКНОВЕННОЙ

Определен монотерпеноидный состав эфирных масел двух видов рода Полынь — *Artemisia absinthium* L. и *Artemisia vulgaris* L., заготовленных в отличающихся экологических условиях произрастания и в разные годы. Установлены особенности состава биологически активных соединений эфирного масла исследуемых объектов. Выявлены хеморасы *Artemisia absinthium* L. и хеморасы *Artemisia vulgaris* L., которые не содержат производных туйана и пинана и, соответственно, цинеол, которые являются типичнми для этих видов. Впервые для полыни горькой определены цис-жасмон, перилловый спирт и перилловый альдегид. Впервые для полыни обыкновенной определены терпинен-3-ол, нерол, транс-карвеол и транс-карвеилацетат. Установлено, что качественный и количественный состав монотерпеноидов в эфирных маслах исследуемых видов, которые произрастали в неодинаковых экологических условиях и хранились разный срок, существенно варьирует.

Ключевые слова: полынь горькая; полынь обыкновенная; монотерпеноиды; эфирное масло; метод хромато-масс-спектрометрии

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 1. MONOTERPENOIDS OF ESSENTIAL OILS OF ABSINTH WORMWOOD AND MUGWORT

A composition of monoterpenoids in essential oils of two species of Wormwood genus — *Artemisia absinthium* L. and *Artemisia vulgaris* L. has been determined. Samples were collected in different ecological conditions of growth in different years. Composition features of biologically active substances of essential oils of investigated species have been established. *Artemisia absinthium* L. chemoraces and *Artemisia vulgaris* L. chemoraces not containing derivatives of thujan, pinan and cineol, respectively, which are typical for this species, have been found. In Absinth Wormwood cis-zhasmon, peryll spirit and peryll aldehyde have been found for the first time. In Mugwort terpinene-3-ol, nerol, trans-carveol and trans-carveilacetate have been found for the first time. It has been established that qualitative and quantitative content of monoterpenoids in essential oils of investigated species, growing in different conditions and having different store terms, essentially varies.

Key words: Absinth Wormwood; Mugwort; monoterpenoids; essential oil; chromate-mass-spectrometric method

Адреса для листування:
61168, м. Харків, вул. Блюхера, 4.
Кафедра фармакогнозії НФаУ
Тел. роб. 0572-67-92-08
e-mail: gnosy@ukrfa.kharkov.ua

Надійшла до редакції:
03.02.10