

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЛЕТКИХ СПОЛУК КАТРАНУ СЕРЦЕЛИСТОГО І КАТРАНУ КОКТЕБЕЛЬСЬКОГО ЛИСТКІВ

Вступ. Нераціональне використання природних ресурсів призводить до щорічного зменшення запасів дикорослих рослин і спонукає до застосування рослин культивованої флори. До таких рослин належать катран серцелистий (*Crambe cordifolia* Steven) і катран коктебельський (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch) родини капустяні (*Brassicaceae*), які, за даними літератури, проявляють антимікробні властивості та є джерелом природних антиоксидантів. Одним із класів біологічно активних сполук, що мають антимікробну та антиоксидантну активність, є леткі сполуки.

Аналіз наукових джерел літератури показав відсутність інформації про леткі сполуки катрану серцелистого та катрану коктебельського, тому **метою дослідження** було вивчити і порівняти леткі сполуки листків цих видів рослин.

Методи дослідження. Компонентний склад летких сполук визначали методом газової хромато-мас-спектрометрії на хроматографі Agilent Technology 6890N. Для ідентифікації компонентів проб використовували бібліотеку мас-спектрів NIST 02.

Результати й обговорення. У результаті проведених досліджень у катрану серцелистого листках виявлено 33 компоненти летких сполук, з яких 25 ідентифіковано, в катрану коктебельського листках – 28 компонентів, з них 15 ідентифіковано. Порівняльний аналіз компонентів летких сполук досліджуваних видів рослин показав, що вони мають 11 однакових компонентів, які можуть бути маркерними сполуками летких фракцій рослин роду Катран (*Crambe* L.).

Висновки. Уперше методом газової хромато-мас-спектрометрії досліджено компонентний склад летких сполук катрану серцелистого (*Crambe cordifolia* Steven) і катрану коктебельського (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch) листків, у яких виявлено, відповідно, 33 та 28 компонентів летких сполук, з них ідентифіковано 25 і 15. Спільними для обох видів є 11 компонентів – β -фарнезен, β -іонон, бісаболол оксид А, дибутилфталат, фітон, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран, *n*-гексадеканова кислота, фітол, 2-етилгексилгідрогенфталат, генейкозан, нонакозан.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: катран серцелистий; катран коктебельський; листки; леткі сполуки; газова хромато-мас-спектрометрія.

ВСТУП. На даний час зростає зацікавлення лікарськими засобами та харчовими добавками рослинного походження. Нераціональне використання природних ресурсів призводить до щорічного зменшення запасів дикорослих рослин і спонукає до застосування рослин культивованої флори. До таких рослин належать катран серцелистий (*Crambe cordifolia* Steven) і катран коктебельський (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch) родини капустяні (*Brassicaceae*). Відомо про локальні популяції катрану коктебельського на узбережжі Коктебельської бухти і на Карадазькому гірському масиві [1, 2]. Вирішальними чинниками, що зумовили внесення катрану коктебельського до переліку видів флори, які потребують особливої охорони відповідно до

© О. Я. Скринчук, С. М. Марчишин, Л. І. Будняк, 2019.

Бернської конвенції (Конвенція про охорону дикої флори та фауни і природних середовищ існування в Європі), є стенопотність, раритетність, ендемічний [3] та невелика кількість природних популяцій [4]. Катран серцелистий – ендемік Північного Кавказу [5], що належить до найбільш цінних малопоширених (нетрадиційних) кормових культур [6]. В Україні зростає на глинистих схилах у передгірних районах Криму і на Керченському півострові.

За даними літератури, катран серцелистий і катран коктебельський проявляють антимікробні властивості та є джерелом природних антиоксидантів [7, 8]. Відомо, що одним із класів біологічно активних сполук, що мають антимікробну та антиоксидантну активність, є леткі сполуки.

Аналіз наукових джерел літератури показав відсутність інформації про леткі сполуки катрану серцелистого та катрану коктебельського, тому метою дослідження було вивчити і порівняти леткі сполуки листків цих видів рослин.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Для експериментальних досліджень використовували катрану серцелистого і катрану коктебельського листки. Сировину заготовляли під час цвітіння рослин у 2018 р. на дослідних ділянках відділу культурної флори Національного ботанічного саду імені М. М. Гришка НАН України в м. Києві.

Компонентний склад летких сполук визначали методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) на хроматографі Agilent Technology 6890N (Agilent Technologies, США) з хромато-мас-спектрометричним детектором 5973N.

Компоненти летких сполук розділяли у градієнтному режимі. Початкову температуру 50 °С витримували протягом 5 хв із градієнтом 4 °С/хв до 220 °С, із градієнтом 10 °С/хв до 300 °С витримували 10 хв. Швидкість потоку газу-носія через колонку – 1,0 мл/хв. Температура випаровувача – 300 °С. Режим вводу 2 мкл проби з поділом потоку (split) із коефіцієнтом 1:50.

Пробопідготовка для аналізу. В колбу зі шліфом поміщали 5,00 г (точна наважка) подрібненої до порошкоподібного стану сировини та додавали 300 мл води, переганяли зі зворотним холодильником при температурі 100 °С протягом 3 год. Відігнані води екстрагували гептаном. Екстракт упарювали в потоці азоту до 100 мкл.

Для ідентифікації компонентів проб використовували бібліотеку мас-спектрів NIST 02.

Збіг виявлених сполук із тими, що є в бібліотеці мас-спектрів NIST 02, становить 81–99 % [9].

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. Результати дослідження летких сполук у катрану серцелистого та катрану коктебельського листках методом ГХ/МС наведено на рисунках 1, 2 і в таблиці.

У результаті проведених досліджень у катрану серцелистого листках виявлено 33 компоненти летких сполук, з яких 25 ідентифіковано, в катрану коктебельського листках – 28 компонентів, з них 15 ідентифіковано.

Порівняльний аналіз компонентів летких сполук досліджуваних видів рослин показав, що вони мають 11 однакових компонентів: β -фарнезен, β -іонон, бісаболол оксид А, дибутилфталат, фітон, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)фуран, *n*-гексадеканова кислота, фітол, 2-етилгексилгідрогенфталат, генейкозан, нонакозан. Перераховані компоненти можуть бути маркерними сполуками летких фракцій рослин роду Катран (*Crambe* L.).

У джерелах літератури є інформація про важливість та фармакологічну активність деяких компонентів летких сполук.

β -іонон – широко розповсюджений нортерпеноїд, який є важливим компонентом ефірних олій. Вважають, що він утворюється в процесі ферментативного розщеплення каротину. Синтетичні аналоги β -іонону часто використовують у парфумерії, косметичі, милах [10].

Бісаболол оксид А – оксид сесквітерпенового спирту α -бісабололу. Е. Cavalieri та інші італійські вчені встановили цитотоксичні властивості бісаболол оксиду А [11]. D. L. McKay і J. V. Blumberg також встановили, що бісаболол оксид А є ефективнішим при спазмах порівняно з папаверином (препарат для розслаблення гладких м'язів) [12].

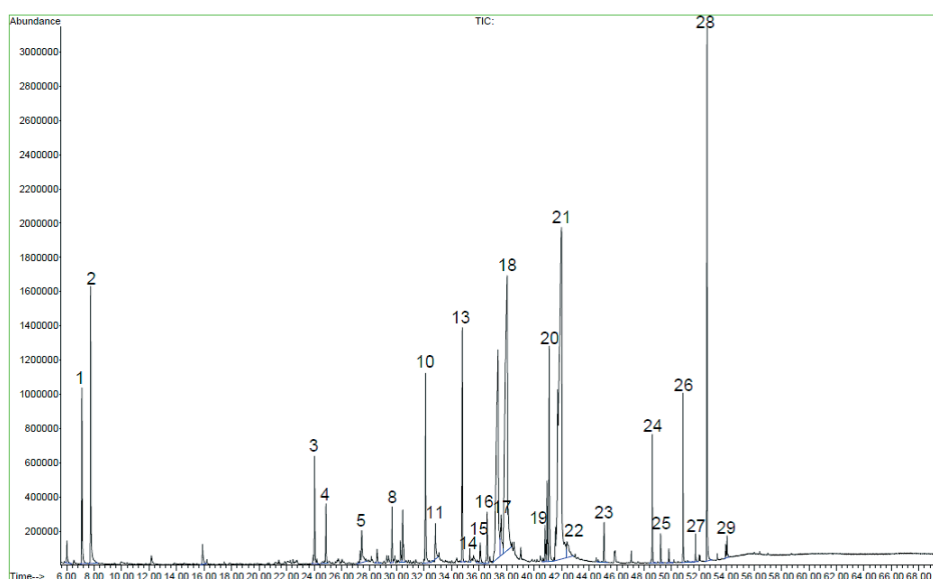


Рис. 1. ГХ/МС-хроматограма летких сполук *Crambe cordifolia* Steven листків.

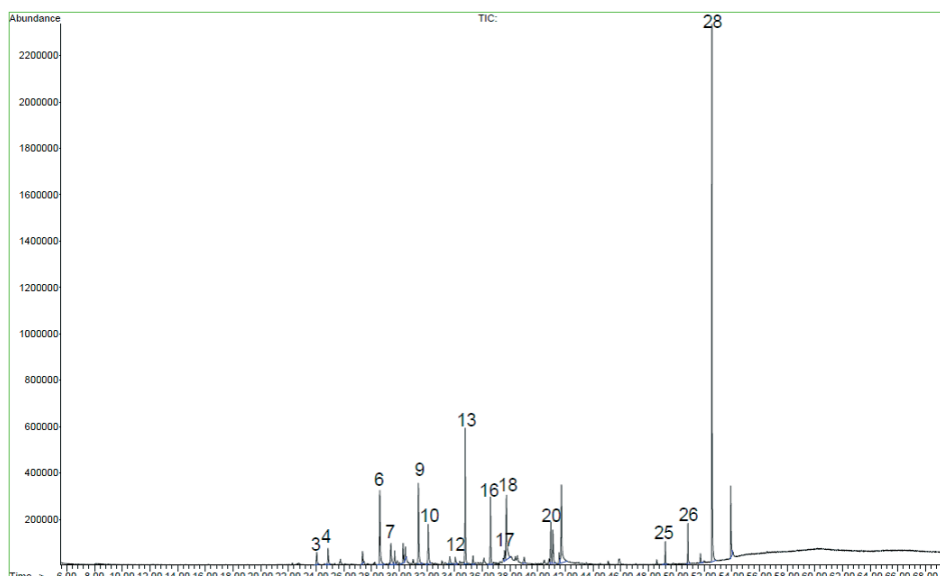


Рис. 2. ГХ/МС-хроматограма летких сполук *Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch листків.

Таблиця – Компонентний склад летких сполук катрану серцелистого та катрану коктебельського листків

№ за/п	Час утримання, хв	Компонент	Катран серцелистий	Катран коктебельський
			МС, %	
1	7,11	диметилтрисульфід	94	н/в
2	7,75	3-бутенілізотіоціанат	87	н/в
3	24,04	<i>β</i>-фарнезен	91	95
4	24,86	<i>β</i>-іонон	97	96
5	27,47	додеканова кислота	99	н/в
6	28,60	гексадеканаль	н/в	91
7	29,39	гексагідрофарнезол	н/в	91
8	29,67	бісаболол оксид Б	90	н/в
9	31,39	тетрадеканаль	н/в	91
10	32,09	бісаболол оксид А	80	86
11	32,83	тетрадеканова кислота	99	н/в
12	34,05	тридеканаль	н/в	86
13	34,78	фітон	95	93
14	35,32	діізобутилфталат	83	н/в
15	36,08	метилловий естер 7,10,13-гексадекатрієнної кислоти	98	н/в
16	36,59	3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран	95	95
17	37,60	дибутилфталат	81	86
18	38,02	<i>n</i>-гексадеканова кислота	99	98
19	40,81	метилловий естер <i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>цис</i> -9,12,15-октадекатрієнної кислоти	90	н/в
20	41,10	фітол	81	90
21	41,98	<i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>цис</i> -9,12,15-октадекатрієн-1-ол	90	н/в
22	42,41	<i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>цис</i> -9,12,15-октадекатрієннова кислота	95	н/в
23	45,09	9-октилгептадекан	91	н/в
24	48,60	гептадекан	97	н/в
25	49,21	2-етилгексилгідрогенфталат	91	91
26	50,84	генейкозан	97	91
27	51,75	октакозан	98	н/в
28	52,58	нонакозан	98	98
29	54,04	ейкозан	98	н/в

Примітки:

1. МС, % – відсоток збігу зі сполуками бібліотеки мас-спектрів NIST 02.

2. н/в – не виявлено.

3. Напівжирним шрифтом виділено речовини, виявлені у двох досліджуваних видах.

Фітол – ненасичений дитерпеновий аліфатичний спирт, який використовують при виробництві вітамінів E і K₁ (фітонадіону) [13].

ВИСНОВКИ. 1. Уперше методом газової хромато-мас-спектрометрії досліджено компонентний склад летких сполук катрану серцелистого (*Crambe cordifolia* Steven) і катрану коктейбельського (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch)

листіків, у яких виявлено, відповідно, 33 та 28 компонентів летких сполук, з них ідентифіковано 25 і 15.

2. Спільними для обох видів є 11 компонентів – β-фарнезен, β-іонон, бісаболол оксид A, дибутилфталат, фітон, 3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил) фуран, n-гексадеканова кислота, фітол, 2-етилгексилгідрогенфталат, генейкозан, нонакозан.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пушкарьова Н. О. Розробка способів мікроклонального розмноження та вивчення впливу культивування *in vitro* на біохімічні властивості та генетичну мінливість рослин рідкісних видів роду *Crambe*: дис. ... канд. біол. наук: 03.00.20 / Пушкарьова Н. О.; Ін-т клітинної біології та генетичної інженерії НАН України. – К., 2017. – 155 с.

2. Червона книга України. Рослинний світ / за ред. Я. П. Дідуха. – К.: Глобалконсалтинг, 2009. – 900 с.

3. Каліста М. С. Біоморфогенез *Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch в умовах карадазького природного заповідника / М. С. Каліста, О. Ф. Щербаківа // Інтродукція рослин. – 2012. – № 4. – С. 16–24.

4. Конвенція про охорону дикої флори та фауни і природних середовищ існування в Європі [Електронний ресурс]: Законодавство України. – Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_032.

5. Mansfeld's encyclopedia of agricultural and horticultural crops. V. 1 / edited by Peter Hanelt. – Berlin: Springer, 2001. – 3641 p.

6. Рослинництво: практикум (лабораторно-практичні заняття) / за ред. О. І. Зінченка. – Вінниця: Нова Книга, 2008. – 536 с.

7. Determination of antioxidant activity of *Crambe cordifolia* / S. M. Bukhari, N. Simic, H. L. Siddiqui, V. U. Ahmad // World Applied Sciences Journal. – 2013. Vol. 22. – 11. – P. 1561–1565.

8. Biotechnological approaches for conservation of the endangered species *Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch and effect of aseptic *in vitro* cultivation on its biochemical properties / N. O. Pushkarova, M. S. Kalista, M. A. Kharkhota [et al.] // Biotechnologia Acta. – 2016. – 9, No. 4. – P. 19–27.

9. Стойко Л. І. Фармакогностичне дослідження золототисячника звичайного (*Centaurea erythraea* Rafn.) і тирлича хрещатого (*Gentiana cruciata* L.) родини Gentianaceae: дис. ... канд. фармац. наук: 15.00.02 / Стойко Л. І.; Нац. фармац. ун-т. – Х., 2018. – 167 с.

10. Нортерпеноиды [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://viness.narod.ru/3_1_4_norterp_comp.htm.

11. Alpha-Bisabolol, a nontoxic natural compound, strongly induces apoptosis in glioma cells / E. Cavalieri, S. Mariotto, C. Fabrizi [et al.] // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2004. – 315, No. 3. – P. 589–594.

12. McKay D. L. A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.) / D. L. McKay, J. B. Blumberg // Phytother. Res. – 2006. – 20, No. 7. – P. 519–530.

13. Фармацевтична енциклопедія / гол. ред. Ради та автор передмови В. П. Черних. – 3-тє вид., переробл. і доповн. – К.: МОПІОН, 2016. – 1952 с.

REFERENCES

1. Pushkarova, N.O. (2017). *Rozrobka sposobiv mikroklonalnogo rozmnozheniia ta vyvchenniia vplyvu kulturyvannia in vitro na biokhimichni vlastyvosti ta henytychnu minlyvist roslin ridkisnykh vydiv rodu Crambe* [Establishment of microclonal propagation methods and study of in vitro cultivation effect on biochemical properties and genetic variability of endangered *Crambe*]. *Candidate's thesis*. Kyiv [in Ukrainian].

2. Didukh, Ya.P. (Ed.). (2009). *Chervona knyha Ukrainy. Roslynni svit* [Red book of Ukraine. The world of plants]. Kyiv: Hlobalkonsaltnykh [in Ukrainian].

3. Kalista, M.S., & Shcherbakova, O.F. (2012). *Biomorphogenesis of Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch v

umovakh karadzkooho pryrodnoho zapovidnyka [Biomorphogenesis of *Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch in Karadag nature reserve]. *Introduktsiia roslin – Plant Introduction*, 4, 16-24 [in Ukrainian].

4. Konventsiiia pro okhoronu dykoi flory ta fauny i pryrodnykh seredovysch isnuvannia v Yevropi [Convention on the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats]. *Retrieved from*: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_032. [in Ukrainian].

5. Hanelt, P. (Ed.). (2001). *Mansfeld's encyclopedia of agricultural and horticultural crops*. Berlin: Springer.

6. Zinchenko, O.I. (Ed.). (2008). *Roslynnystvo: praktykum (laboratorno-praktychni zaniattia)* [Plant gro-

wing: workshop (laboratory and practical classes)]. Vynnytsia: Nova Knyha [in Ukrainian].

7. Bukhari, S.M., Simic, N., & Siddiqui, H.L. (2013). Determination of antioxidant activity of *Crambe cordifolia*. *World Applied Sciences Journal*, 22 (11), 1561-1565. doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.22.11.184

8. Pushkarova, N.O., Kalista, M.S., Kharkhota, M.A., Rakhmetov, D.B., & Kuchuk M.V. (2016). Biotechnological approaches for conservation of the endangered species *Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch and effect of aseptic *in vitro* cultivation on its biochemical properties. *Biotechnologia Acta*, 9, 4, 19-21.

9. Stoiko, L.I. (2018). Farmakohnostychnе doslidzhennia zolototyshiachnyka zvychainoho (*Centaurium erythraea* Rafn.) i tyrycha khreshchatoho (*Gentiana cruciata* L.) rodyny Gentianaceae [Pharmacognostic research of *Centaurium erythraea* Rafn. and *Gentiana*

cruciata L. of Gentianaceae family]. Candidate's thesis. Kharkiv [in Ukrainian].

10. Nortepenoidy [Nortepenooids]. Retrieved from: http://viness.narod.ru/3_1_4_nortep_comp.htm. [in Russian].

11. Cavalieri, E., Mariotto, S., Fabrizi, C., de Prati, A.C., Gottardo, R., Leone, S., ... Suzuki, H. (2004). Alpha-Bisabolol, a nontoxic natural compound, strongly induces apoptosis in glioma cells. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 315, 3, 589-594.

12. McKay, D.L., & Blumberg, J.B. (2006). A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.). *Phytother. Res.*, 7, 519-30.

13. Chernykh, V.P. (2016). *Farmatsevtichna entsyklopediia [Pharmaceutical encyclopedia]*. Kyiv: MORION [in Ukrainian].

О. Я. Скринчук, С. М. Марчишин, Л. И. Будняк

ТЕРНОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. Я. ГОРБАЧЕВСКОГО

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ КАТРАНА СЕРДЦЕЛИСТНОГО И КАТРАНА КОКТЕБЕЛЬСКОГО ЛИСТЬЕВ

Резюме

Вступление. Нерациональное использование природных ресурсов приводит к ежегодному уменьшению запасов дикорастущих растений и побуждает к применению растений культивируемой флоры. К таким растениям относят катран сердцелистный (*Crambe cordifolia* Steven) и катран коктебельский (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch) семейства капустные (Brassicaceae), которые, согласно данным литературы, проявляют антимикробные свойства и являются источником природных антиоксидантов. Одним из классов биологически активных соединений, которые имеют антимикробную и антиоксидантную активность, являются летучие соединения.

Анализ научных источников литературы показал отсутствие информации о летучих соединениях катрана сердцелистного и катрана коктебельского, поэтому **целью исследования** было изучить и сравнить летучие соединения листьев этих видов растений.

Методы исследования. Компонентный состав летучих соединений определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent Technology 6890N. Для идентификации компонентов проб использовали библиотеку масс-спектров NIST 02.

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований в катрана сердцелистного листьев обнаружено 33 компонента летучих соединений, из которых 25 идентифицировано, в катрана коктебельского листьях – 28 компонентов, из них 15 идентифицировано. Сравнительный анализ компонентов летучих соединений исследуемых видов растений показал, что они имеют 11 одинаковых компонентов, которые могут быть маркерными соединениями летучих фракций растений рода Катран (*Crambe* L.).

Выводы. Впервые методом газовой хромато-масс-спектрометрии исследовано компонентный состав летучих соединений катрана сердцелистного (*Crambe cordifolia* Steven) и катрана коктебельского (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch) листьев, в которых выявлено, соответственно, 33 и 28 компонентов летучих соединений, из них идентифицировано 25 и 15. Общими для обоих видов являются 11 компонентов – β -фарнезен, β -ионон, бисаболол оксид А, дибутилфталат, фитон, 3-метил-2- (3,7,11-триметилдодecil) фуран, *n*-гексадекановая кислота, фитол, 2-этилгексилгидрогенфталат, генийкозан, нонакозан.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: катран сердцелистный; катран коктебельский; листья; летучие соединения; газовая хромато-масс-спектрометрия.

COMPARATIVE ANALYSIS OF VOLATILE COMPOUNDS OF LEAVES OF COLEWORT HEART-LEAVED AND COLEWORT KOKTEBELICA

Summary

Introduction. Inappropriate use of natural resources leads to an annual decrease in reserves of wild plants and encourages the use of cultivated flora plants. These plants include the colewort heart-leaved (*Crambe cordifolia* Steven) and the colewort Koktebelica (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch), which, according to literature sources, have antimicrobial properties and are the source of natural antioxidants. Volatile compounds are one of the classes of biologically active compounds that manifest antimicrobial and antioxidant activity.

The analysis of scientific literature sources showed the lack of information about volatile compounds of the colewort heart-leaved and the colewort Koktebelica, therefore **the aim of our study** was to learn and compare the volatile compounds of the leaves of these plant species.

Research Methods. Determination of the component composition of volatile compounds was carried out by the method of gas chromatographic mass spectrometry on the chromatograph Agilent Technology 6890N. To identify the components of the works, the library of mass spectra of NIST 02 was used.

Results and Discussion. As a result of the conducted studies, 33 components of volatile compounds were detected in the colewort heart-leaved, of which 25 were identified; in the colewort Koktebelica there are 28 components, 15 identified. A comparative analysis of the volatile compounds of the investigated plant species showed that they have 11 identical components, which can be marker compounds of volatile fractions of plants of the genus Colewort (*Crambe* L.).

Conclusions. For the first time, the method of gas chromatographic mass spectrometry was used to study the composition of the volatile compounds of the colewort heart-leaved (*Crambe cordifolia* Steven) and the colewort Koktebelica (*Crambe koktebelica* (Junge) N. Busch), leaves, in which 33 components of the volatile compounds, of which 25 were identified, and among 28 components – 15 identified, respectively. There are eleven components common to both species: β -farnesene, β -ionone, bisabolol oxide A, dibutyl phthalate, phyton, 3-methyl-2- (3,7,11-trimethyl dodecyl) furan, n-hexadecanoic acid, phytol, 2- ethylhexylhydrogenophthalate, heneicosane, nonacosane.

KEY WORDS: colewort heart-leaved; colewort Koktebelica; leaves; volatile compounds; gas chromatographic mass spectrometry.

Отримано 19.04.19

Адреса для листування: С. М. Марчишин, Тернопільський державний медичний університет імені І. Я. Горбачевського, майдан Воли, 1, Тернопіль, 46001, Україна, e-mail: marchyshyn@tdmu.edu.ua.