

Рекомендована д. фармац. наук, проф. С. М. Марчишин

УДК 615.322:582.883.4

ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ЕФІРНИХ ОЛІЙ ЛИСТЯ ТА ГІЛОЧОК *EUCALYPTUS VIMINALIS* ТА *EUCALYPTUS URNIGERA*

© О. М. Кошовий, Ю. Н. Авідзба, А. М. Комісаренко

Національний фармацевтичний університет, Харків

Резюме: хромато-мас-спектрометричним методом досліджено компоненти ефірних олій, отриманих з листя і гілочок *Eucalyptus viminalis* та *Eucalyptus urnigera*, ідентифіковано і встановлено кількісний вміст 85 сполук, з них 42 спільні для обох видів: терпеноїди та їх ефіри, сесквітерпеноїди, жирні кислоти та їх ефіри, вуглеводні. В листі і гілочках двох видів виявлено 1,8-цинеол, що доводить можливість їх використання як цинеолвмісних джерел.

Ключові слова: *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus urnigera*, листя, гілочки, хромато-мас-спектрометричний метод, терпеноїди, 1,8-цинеол.

Вступ. Види роду *Eucalyptus* (Myrtaceae) здавна застосовують у медицині як джерела біологічно активних речовин (БАР) різної направленості фармакологічної дії. Сучасні наукові дослідження присвячуються БАР численних видів евкалиптів, які широко культивуються у різних країнах [1–4].

Згідно з EuPh та ДФУ для виробництва ефірної олії евкалипту головним чином використовують *Eucalyptus globulus* Labill., *Eucalyptus fruticetorum* F. von Mueller (*Eucalyptus polybractea* R.T. Baker), *Eucalyptus smithii* R.T. Baker та інші цинеольні види евкалипту [5, 6].

Найбільш розповсюджені у субтропічній зоні чорноморського узбережжя Кавказу є евкалипт прутіноподібний та евкалипт коробочконосний [7]. Евкаліпт прутіноподібний (*Eucalyptus viminalis* Labill.) був офіційним видом донедавна, у якому вміст ефірної олії має бути не менше 1% [8, 9]. На основі БАР евкалипту прутіноподібного розробляються нові лікарські препарати, проводиться їх стандартизація [10–12].

Евкалипт коробочконосний (*Eucalyptus urnigera* Hook.f.) – один з найбільш морозостійких видів. Дерево досягає на батьківщині (Австралія) 9–12 м висоти, на чорноморському узбережжі Кавказу до 30 м. Витримує без пошкоджень короточасне і тривале зниження температури до -10 °С, але при тривалому зниженні температури до -13–12 °С відмерзає до кореня. Кора гладка, опадаюча, біла з зеленими і червоними плямами. Молоді листки (1 року) супротивні, у численні пари листків, сидячі, серцеподібні, круглі, еліптичні або яйцеподібні, завдовжки (завд.) 6 см, завширшки (завш.) 7 см, яскраво-сизі. Дорослі листки (2 та 3 року) – по-

чергові, черешкові, вузьколанцетні або широколанцетні, 8–18 см завд., 1,5–2,5 см завш., темно-зелені, блискучі. Парасольки пазушні, трикутні; ніжка парасольки стисла майже циліндрична, 1,3–2 см завд.; бутони на квітконіжках, коробочкоподібні, сизі, 12–14 мм завд., діаметром 7 мм; кришечка широко конічна, з шишечкою в центрі або майже загострена, в три рази коротша від трубки квітколожа і трохи ширша. Пильовики довгасті або округлі, відкриваються широкими паралельними щілинами. Плоди на ніжках, коробочкоподібні, завд. 15–17 мм, 7–10 мм діаметром; диск маленький, зрізаний або опуклий; стулки глибоко вдавлені. На батьківщині в Австралії цвіте в лютому – квітні; на чорноморському узбережжі Кавказу – у жовтні – лютому.

З метою пошуку перспективних видів евкалиптів та розширення номенклатури сировини, встановлення можливості використання як джерел БАР нами було досліджено листя та гілочки евкалипту прутіноподібного та евкалипту коробочконосного.

Методи дослідження. Для отримання ефірної олії використовували метод мікрогідростилляції з наступною обробкою дистилляту особливо чистим пентаном, який дозволяє виділити ефірну олію.

Об'єкти дослідження – листя 2-3 року життя та гілочки евкалипту прутіноподібного та евкалипту коробочконосного, які були заготовлені у фазу бутонізації у кінці вересня на початку жовтня 2013 року.

Хромато-мас-спектрометричне дослідження компонентного складу ефірної олії листя і гілочок евкалипту прутіноподібного та евкалипту коробочконосного проводили на хроматографі

Agilent Technology HP6890 GC з мас-спектрометричним детектором 5973N. Для відгонки ефірної олії використовували віали «Agilent» на 22 мл. Леткі сполуки з холодильника змивали у віалу пентаном і концентрували продуванням азоту.

Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки 30 м, внутрішній діаметр 0,25 мм. Газ-носіє – гелій. Швидкість газу-носія 1 мл/хв. Об'єм проби – 2 мкл. Введення проби splitless, тобто без розділення потоку. Температура детектора і випарувача 250°.

Результати й обговорення. Одержані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і порівнянням результатів з даними бібліотеки: для кожного хроматографічного піку розраховували усереднений мас-спектр, від якого віднімали спектр фону та стандарту.

Компоненти ефірних олій ідентифікували за результатами порівняння отриманих в процесі хроматографування мас-спектрів хімічних речовин, які входять до складу досліджуваної суміші, з даними бібліотеки мас-спектрів NIST02. Хроматографічні профілі ефірних олій листя та гілочок евкаліпту прутоподібного та евкаліпту коробочконосного представлено на рисунках 1–4.

Результати ідентифікації компонентів та їх кількісний вміст (у перерахунку на повітряно-суху сировину) наведено в таблиці 1.

У листі та гілочках обох видів ідентифіковано 85 сполук, з них 42 сполуки спільні для двох видів. Загальні терпеноїди для обох видів – α -пінен, 1,8-цинеол, лимонен, γ -терпінен, α -терпінолен, терпінен-4-ол, *p*-терпінеол, дец-2-ен-1-ол, гераніаль, геранілова кислота, транс-каріофілен, аромадендрен, алоаромадендрен, гермакрен, геранілпропіонат, δ -кадинен, глобулол, спатуленол, ледол, вірідіфлорол, геранілізовалеріат, ізо-спатуленол, сквален. Науково-практичний інтерес має 1,8-цинеол, який в листі і в гілочках евкаліпту прутоподібного та евкаліпту коробочконосного міститься, мг/кг: 600,87 і 9,13 та 27,65 і 174,18 відповідно.

Наявність терпеноїдів, особливо альдегідів гераніаль та *p*-цитраль, терпеноїдних спиртів: цинеол, гераніол, терпінеол, терпінен-4-ол, фарнезол, неролідол, глобулол та їх ефірів, кадинол, ледол, вірідіфлорол, α - та γ -еудесмол, терпеніацетат, метилевгенол, неріацетат, геранілпропіонат дозволяє прогнозувати антимікробну, протизапальну, спазмолітичну дію ефірних олій та ліпофільних субстанцій, отриманих з сировини цих видів евкаліптів.

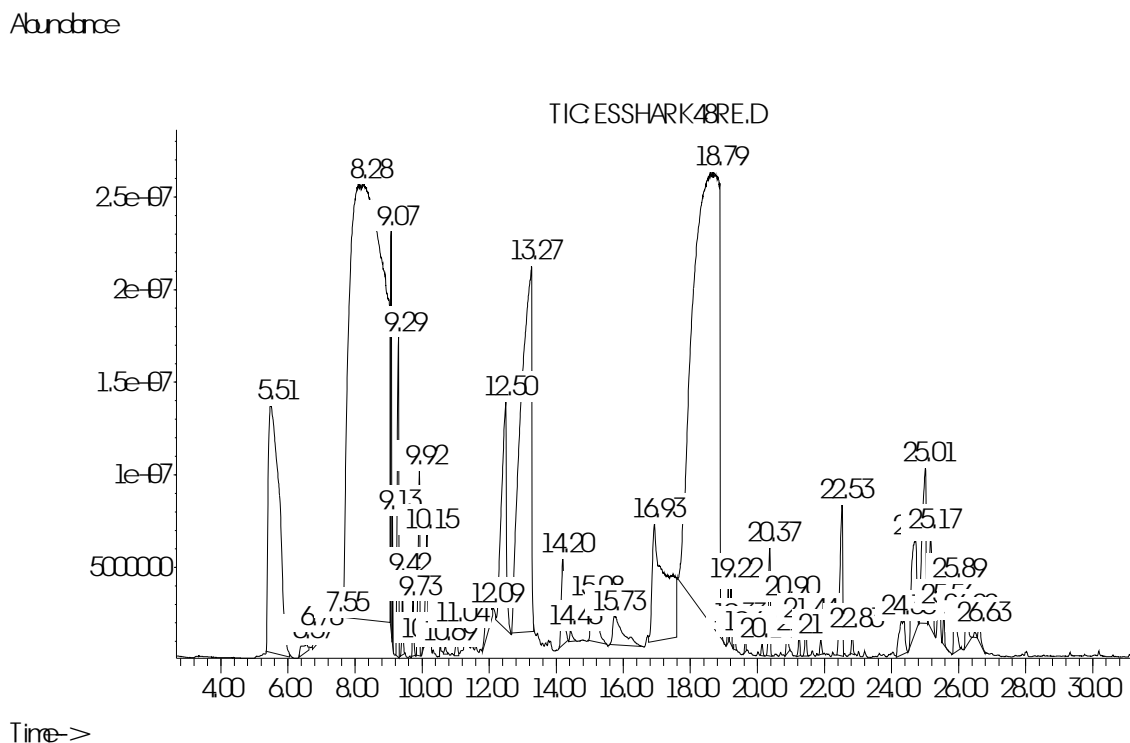


Рис. 1. Хроматографічний профіль ефірної олії листя евкаліпту прутоподібного.

Abundance

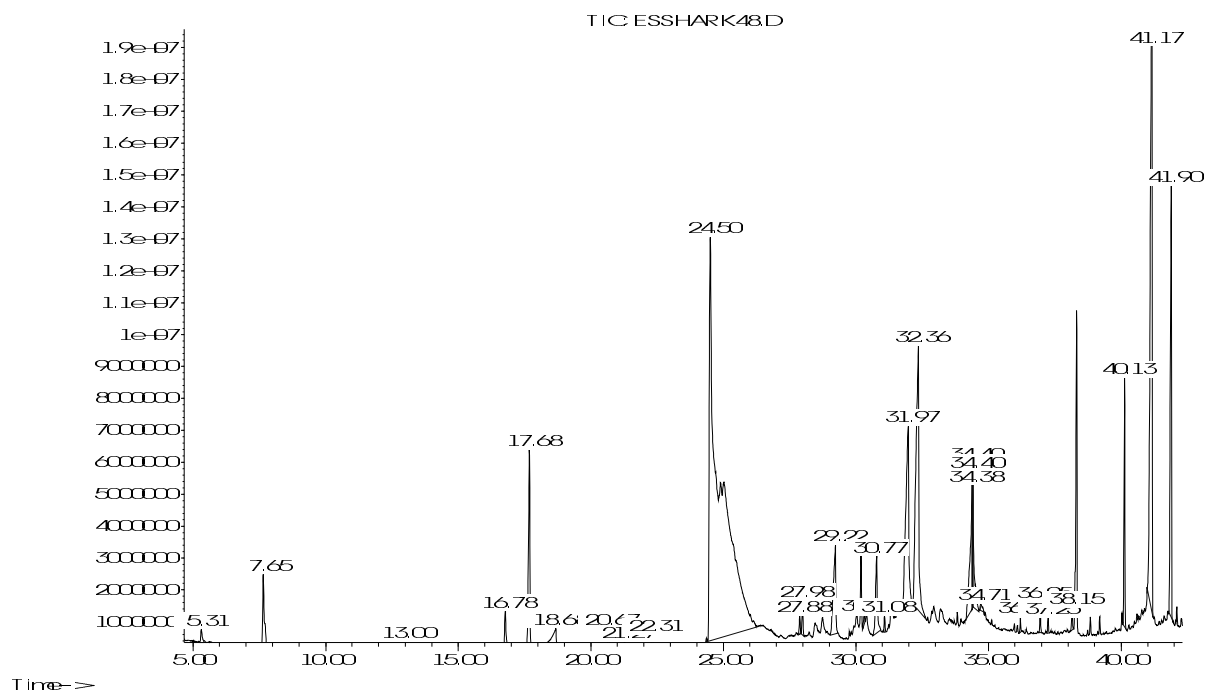


Рис. 2. Хроматографічний профіль ефірної олії гілочок евкаліпту прутоподібного.

Abundance

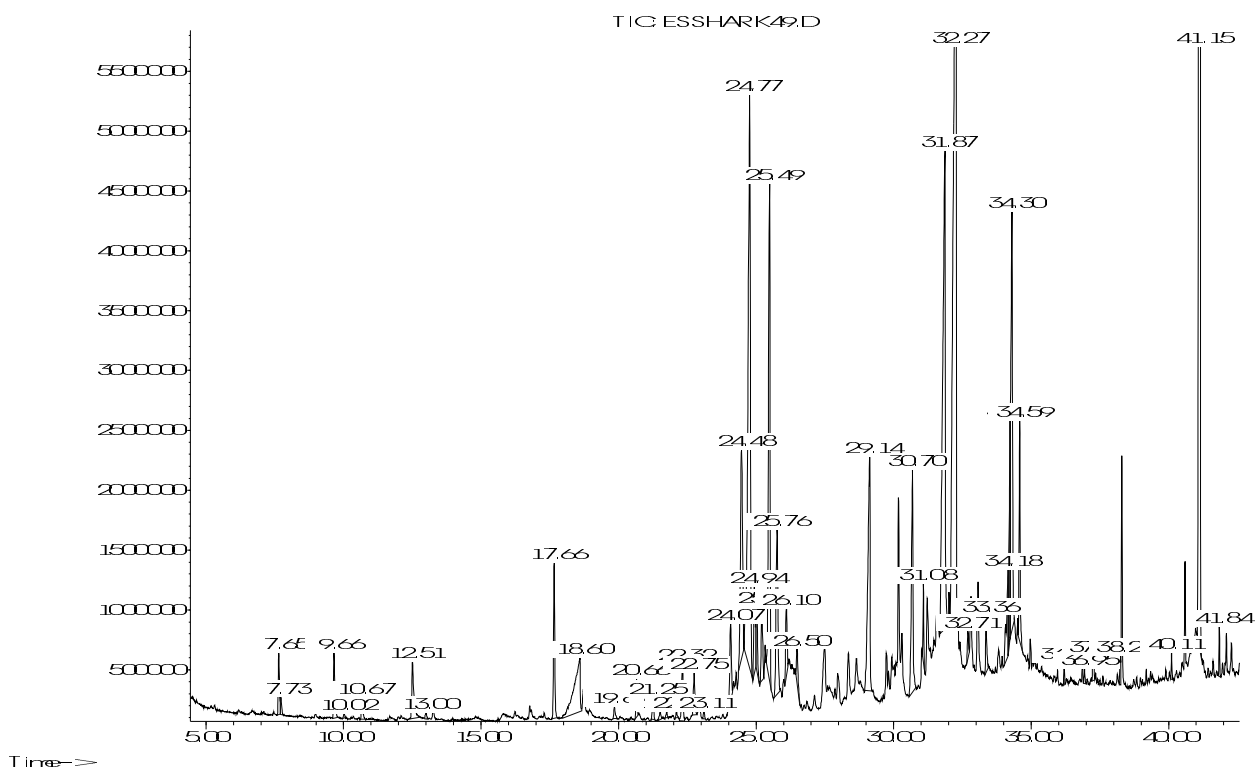


Рис. 3. Хроматографічний профіль ефірної олії листя евкаліпту коробочконосного.

Abundance

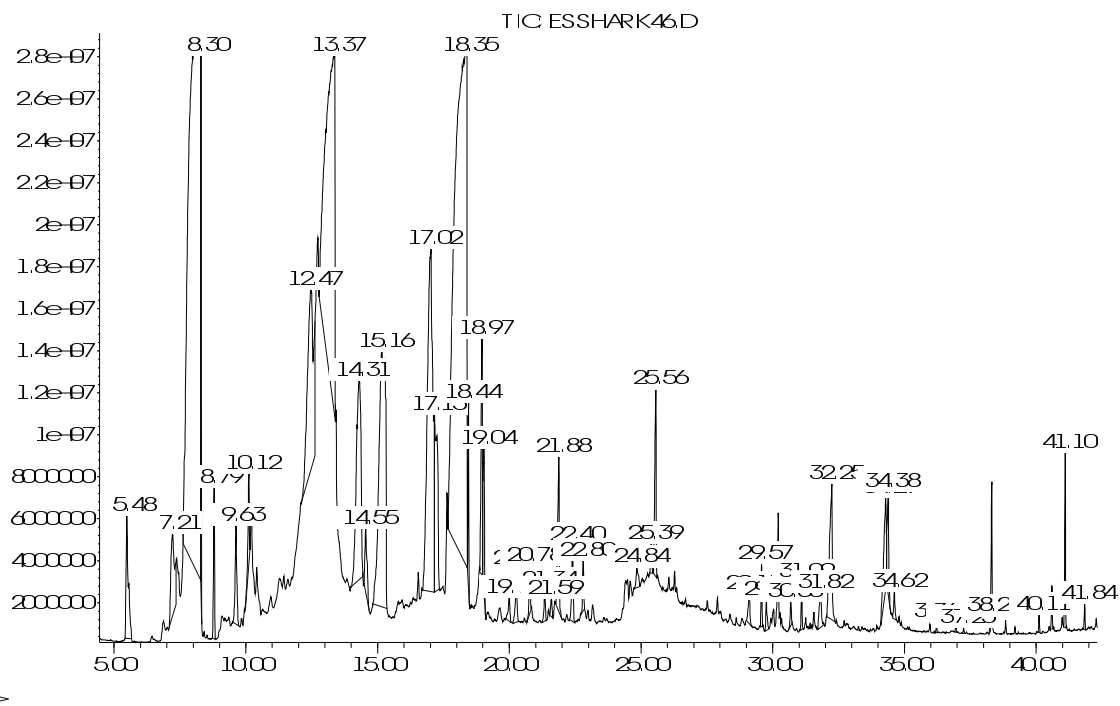


Рис. 4. Хроматографічний профіль ефірної олії гілочок евкаліпту коробочконосного.

Таблиця 1. Компонентний склад ефірної олії листя та гілочок евкаліпту прутоподібного та евкаліпту коробочконосного у перерахунку на сировину (мг/кг)

| № з/п | Сполука | Кількісний вміст (мг/кг) | | | |
|-------|----------------------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | | евкаліпт прутоподібний | | евкаліпт коробочконосний | |
| | | листя | гілочки | листя | гілочки |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | α -Пінен | 109.62 | 4.77 | | 7.70 |
| 2 | β -Пінен | 2.49 | | | |
| 3 | β -Мірцен | 3.18 | | | |
| 4 | Феландрен | 7.61 | | | 8.32 |
| 5 | 1,8-Цинеол | 600.87 | 27.65 | 9.13 | 174.18 |
| 6 | Лимонен | 21.86 | | 2.29 | 7.40 |
| 7 | Оцимен | 2.01 | | | |
| 8 | γ -Терпінен | 18.31 | | | 4.29 |
| 9 | транс-Ліналооксид | 3.32 | | | |
| 10 | α -Туйон | | | 11.06 | |
| 11 | Нон-2-ен-1-ол | | 1.02 | | |
| 12 | цис-Ліналооксид | 2.90 | | | |
| 13 | α -Терпінолен | 12.02 | | | 4.56 |
| 14 | β -Туйон | | | 0.72 | |
| 15 | Нонаналь | 0.26 | | | |
| 16 | Ізоамлізовалеріат | | | | 3.37 |
| 17 | Ліналоол | 8.77 | | | |
| 18 | Камфора | | | 3.53 | |
| 19 | Терпінен-1-ол | 0.57 | | | |
| 20 | нео-Алооцимен | 2.10 | | | |
| 21 | Терпінеол | 4.99 | | | |

Продовження табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 22 | Терпінен-4-ол | 45.60 | | | 30.47 |
| 23 | <i>p</i> -Терпінеол | 160.69 | 9.48 | 13.90 | 86.84 |
| 24 | Дец-2-ен-1-ол | | 2.30 | 0.94 | |
| 25 | β -Цитраль | 9.42 | | | |
| 26 | Піперитон | 1.11 | | | |
| 27 | Гераніаль | 11.19 | | | 46.81 |
| 28 | Метилгеранат | 11.92 | | | |
| 29 | Терпеніацетат | 468.38 | 70.66 | 24.15 | 166.98 |
| 30 | Нерілацетат | | | | 3.81 |
| 31 | Геранілова кислота | | 25.58 | 39.15 | 14.61 |
| 32 | Бензилізовалеріат | | | | 5.45 |
| 33 | Каприлова кислота | | 1.48 | | |
| 34 | Геранілацетат | 2.79 | | | |
| 35 | <i>цис</i> -Жасмонен | 3.07 | | | |
| 36 | Метилевгенол | 1.04 | | | |
| 37 | Елемен | 0.71 | | | |
| 38 | Гуайєн | | | 2.20 | |
| 39 | α -Гур'юнен | 0.77 | | | |
| 40 | <i>транс</i> -Каріофілен | 8.02 | 0.61 | | 1,14 |
| 41 | Аромадендрен | 3.33 | 6.19 | 5.65 | 1,74 |
| 42 | α -Каріофілен | 1.27 | | | |
| 43 | ало-Аромадендрен | 2.11 | | 3.35 | 1.17 |
| 44 | α -Фарнезен | | 4.56 | | |
| 45 | Гераніол | | | 1.45 | 0.72 |
| 46 | Фенілетилпропіонат | | | 0.79 | 6.88 |
| 47 | Фенілетил | 0.99 | | | |
| 48 | Сейчелен | | | 1.02 | |
| 49 | Гермакрен В | 17.29 | 4.62 | | 3,25 |
| 50 | Леден | | | 10.76 | |
| 51 | Геранілпропіонат | 1.25 | | 7.11 | 1.60 |
| 52 | β -Фарнезен | | 1.96 | | |
| 53 | δ -Кадинен | | 0.93 | 1.20 | |
| 54 | Епіглобулол | | | 15.38 | |
| 55 | Глобулол | 8.28 | | | 0.95 |
| 56 | Спатуленол | 20.03 | | 48.26 | |
| 57 | Неролідол | | 977.46 | | |
| 58 | Ледол | 23.96 | | 153.39 | |
| 59 | Фарнезол | | | | 1.19 |
| 60 | Вілідіфлорол | 11.75 | | 15.76 | |
| 61 | α -Еудесмол | | | 11.83 | |
| 62 | Геранілізовалеріат | 1.94 | | 79.36 | 7.07 |
| 63 | β -Еудесмол | | | 34.76 | |
| 64 | Ізо-спатуленол | 3.35 | | 12.21 | |
| 65 | тау-Кадинол | 0.48 | | | |
| 66 | α -Кадинол | 1.69 | | 5.54 | |
| 67 | Міристинова кислота | | 50.72 | 62.59 | 1.47 |
| 68 | Пентадекан-2-он | | 2.01 | | 1.07 |
| 69 | Пентадеканова кислота | | 33.38 | 44.26 | 0.70 |
| 70 | Гексадекан-2-он | | 3.10 | 7.20 | 1.15 |
| 71 | Пальмітолейнова кислота | | 130.21 | 143.80 | 2.07 |
| 72 | Пальмітинова кислота | | 185.49 | 255.45 | 10.46 |
| 73 | 2-Гексилдекан-1-ол | | | 3.51 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|-----------------------|---|--------|--------|------|
| 74 | Гептадеканова кислота | | | 8.17 | |
| 75 | Лінолева кислота | | 57.61 | 20.45 | 6.48 |
| 76 | Ліноленова кислота | | 17.49 | 30.50 | |
| 77 | Олеїнова кислота | | 34.91 | 83.61 | 4.52 |
| 78 | Стеаринова кислота | | 3.19 | 28.11 | 0.97 |
| 79 | Трикозан | | 2.58 | 1.88 | 0.23 |
| 80 | Тетракозан | | 5.87 | 1.77 | 0.23 |
| 81 | Пентакозан | | 2.86 | 3.64 | 0.13 |
| 82 | Гексакозан | | 4.77 | 2.42 | 0.21 |
| 83 | Гептакозан | | 50.16 | 2.51 | 0.37 |
| 84 | Сквален | | 296.55 | 356.97 | 4.17 |
| 85 | Нонакозан | | 125.20 | 4.87 | 0.60 |

Висновки. 1. В результаті хромато-мас-спектрометричного дослідження компонентів ефірних олій, отриманих з листя і гілочок евкаліпту прутоподібного та евкаліпту коробочконосного, ідентифіковано і встановлено кількісний вміст 85 сполук, з них 42 є спільні для двох видів. Серед них терпеноїди та їх ефіри, сесквітерпе-

ноїди, тритерпенсквален, жирні кислоти та їх ефіри, вуглеводні.

2. У листі і гілочках обох видів виявлено 1,8-цинеол, що створює передумови для подальшого їх дослідження, доводить можливість їх використання як цинеолвмісних джерел.

Література

- Ozel M. Z. Composition of *Eucalyptus camaldulensis* volatiles using direct thermal desorption coupled with time-of-flight-mass spectrometry / M. Z. Ozel, F. Gogus, A. C. Lewis // *J. Chromatogr. Sci.* – 2008. – Vol. 46(2). – P. 157–161.
- Barton A. F. M. Chemical evaluation of volatile oils in *Eucalyptus* species / A. F. M. Barton, J. Tjandra, P. G. Nicholas // *J. Agric. Food Chem.* – 1989. – Vol. 37 (5). – P. 1253–1257.
- Variation in the volatile oil composition of *Eucalyptus citriodora* produced by hydrodistillation and supercritical fluid extraction techniques // *Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters.* – 2013. – Vol. 27. – P. 675–679.
- Effect of *Eucalyptus* Essential Oil on Respiratory Bacteria and Viruses / C. Cermelli, A. Fabio, G. Fanbio, P. Quaglio // *Curr. Microbiol.* – 2008. – Vol. 56. – P. 89–92.
- Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Доповнення 2. – Харків: Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр», 2008. – С. 433-434. 620 с.
- European Pharmacopoeia* 7.0. – 07/2010:0390. –

Eucalyptus oil. – P.1123–1124.

- Деревья и кустарники СССР. Дикорастущие, культивируемые и перспективные для интродукции / ред. тома С. Я. Соколов. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. V. Покрытосеменные. Семейства Миртовые – Маслиновые. – С. 63. – 544 с.
- Эвкалипта прутовидного листья / Государственная фармакопея СССР XI изд. – 1990. – Вып. 2. – 408 с.
- Эвкалипта прутовидного побеги / ВФС 42-1947-89.
- Изопреноидный состав спиртового экстракта листьев *Eucalyptus viminalis* / О. Н. Кошевой, А. Н. Комиссаренко и [др.] // *Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики.* – 2011.– Вып. XXIV. – 2. – С. 23–25.
- Разработка методов стандартизации экстрактов из листа эвкалипта / О. Н. Кошевой, А. Н. Комиссаренко, А. М. Ковалева // *Запорожский медицинский журнал.* – 2004. – Т. 2, Вып. 1. – С. 103–106.
- Хромато-масс-спектрометрический анализ эвкалипта прутовидного (*Eucalypti viminalis* Labill) с использованием различных способов пробоподготовки / Л. В. Павлова, И. А. Платонов, Е. А. Новикова, Н. В. Никитченко // *Аналитика и контроль.* – 2013. – Т.17. – № 3. – С. 304–313.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЛИСТЬЕВ И ВЕТОЧЕК EUCALYPTUS VIMINALIS И EUCALYPTUS URNIGERA

О. Н. Кошевой, Ю. Н. Авидзба, А. Н. Комиссаренко

Национальный фармацевтический университет, Харьков

Резюме: хромато-масс-спектрометрическим методом исследованы компоненты эфирных масел, полученных из листьев и веточек *Eucalyptus viminalis* и *Eucalyptus urnigera*, идентифицированы и установлено количественное содержание 85 соединений, из них 42 одинаковые для обоих видов: терпеноиды и их эфиры, сесквитерпеноиды, жирные кислоты, углеводороды. В листьях и побегах двух видов обнаружено 1,8-цинеол, что доказывает возможность их использования в качестве цинеолсодержащих источников.

Ключевые слова: *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus urnigera*, листья, веточки, хромато-масс-спектрометрический метод, терпеноиды, 1,8-цинеол.

COMPARATIVE STUDY OF ESSENTIAL OILS' COMPONENTS OF LEAVES AND OFF-SHOOTS OF EUCALYPTUS VIMINALIS AND EUCALYPTUS URNIGERA

О. М. Koshovyi, Yu. N. Avidzba, A. M. Komisarenko

National Pharmaceutical University, Kharkiv

Summary: by chromatography-mass spectrometry components of essential oils from leaves and off-shoots of *Eucalyptus viminalis* and *Eucalyptus urnigera* was studied. 85 compounds have been identified and quantified, of which 42 were the same for both species: terpenoids and their esters, sesquiterpenoids, fatty acids, hydrocarbons. In leaves and off-shoots of both species 1.8-cineole was identified, which proves the possibility of their use as containing cineole sources.

Key words: *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus urnigera*, leaves, off-shoots, gas chromatography-mass spectrometric method, terpenoids, 1.8-cineole.

Отримано 21.11.13