



Т. В. Джан

Циноксилон японський – нова плодова і лікарська рослина України

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

Ключові слова: циноксилон японський, леткі речовини, жирні та органічні кислоти, флавоноїди, проціанідини.

Наведено результати визначення вмісту біологічно активних речовин у листі циноксилону японського *Cynoxylon kousa* Nakai форм репродукції Національного ботанічного саду ім. М.М. Гришка НАН України і сорту Milky Way, інтродукованого в Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України. Максимальний вміст біологічно активних речовин у листі визначають у фазі досягання плодів: 1,87–4,64% флавоноїдів у перерахунку на рутин і 0,44–0,96% проціанідинів у перерахунку на ціанідину хлорид. Серед фракцій полісахаридів домінують пектинові речовини: 9,01–11,49% у перерахунку на галактуранову кислоту. Ідентифікували 48 летких речовин. Найбільший вміст визначили для гераніолу. Сквален і неофітадієн – основні компоненти хлороформних екстрактів. Основні кислоти – ліноленова, пальмітинова, лимонна і маленова. Методом рідинної хроматографії ідентифікували рутин і галову кислоту, визначили їх кількісний вміст.

Циноксилон японський – новое плодовое и лечебное растение Украины

Т. В. Джан

Приведены результаты определения содержания биологически активных веществ в листьях циноксилон японского *Cynoxylon kousa* Nakai форм репродукции Национального ботанического сада им. Н.Н. Гришко НАН Украины и сорта Milky Way, интродуцированного в Национальный ботанический сад им. Н.Н. Гришко НАН Украины. Максимальное содержание биологически активных веществ в листьях отмечают в фазе созревания плодов: 1,87–4,64% флавоноидов у перерасчете на рутин и 0,44–0,96% процианидинов в перерасчете на цианидина хлорид. Среди фракций полисахаридов доминируют пектиновые вещества: 9,01–11,49% в перерасчете на галактурановую кислоту. Идентифицировали 48 летучих веществ. Наибольшее содержание определили для гераниола. Сквален и неофитадиен – основные компоненты хлороформных экстрактов. Основные кислоты – линоленовая, пальмитиновая, лимонная и маленовая. Методом жидкостной хроматографии идентифицировали рутин и галловую кислоту, определили их количественное содержание.

Ключевые слова: циноксилон японский, летучие соединения, жирные и органические кислоты, флавоноиды, процианидины.

Cynoxylon Japanese - new fruit and medicinal plant in Ukraine

T. V. Dzhan

This article contains the results of the biologically active substances (BAS) determination in the kousa dogwood leaves (*Cynoxylon kousa* Nakai) of M.M. Grishko National Botanical Garden, National Academy of Sciences of Ukraine (NBG) reproduction forms and the cultivar 'Milky Way' introduced in the NBG. The maximum content of BAS in the leaves is observed in the phase of fruit ripening and is 1.87–4.64% of flavonoids in recalculation to rutin and 0.44–0.96% of procyanidins in recalculation to cyanidin chloride. Among the polysaccharide fractions pectin dominated: 9.01–11.49% in recalculation to galacturonic acid. Identified 48 volatile compounds. The highest content was determined for geraniol. Squalene and neophytadien are major components of chloroform extracts. Basic acids – linoleic, palmitic, citric and malonic acids. By liquid chromatography identified rutin and gallic acid, and determined their quantitative content.

Key words: kousa dogwood, volatile compounds, fatty and organic acids, flavonoids, procyanidins.

Циноксилон японський *Cynoxylon kousa* Nakai в природних умовах зростає в Японії і східно-китайських провінціях Цзянсу і Чжецзян. З квітня до червня циноксилон квітне, покриваючись прекрасними великими білими квітами. Протягом останніх 20 років види роду циноксилон інтродуковані в Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України (НБС). Вивчення біоекологічних властивостей цих видів показало, що вони досить стійкі до несприятливих умов лісо-степу України, рослини рясно квітнуть і плодоносять.

Циноксилон японський – не тільки декоративна рослина, у східній медицині його традиційно використовують для лікування гіперглікемії. За даними [6], екстракт листя циноксилону збільшує споживання глюкози клітинами шляхом активації відповідних інсулінових рецепторів.

Мета роботи

Дослідження вмісту біологічно активних речовин у

листі циноксилону японського сорту Milky Way і трьох форм репродукції НБС. Листя заготовляли в НБС у період із травня до серпня 2012 року і сушили повітряно-тіньовим способом.

Матеріали і методи дослідження

Вміст летких і ліпофільних сполук, жирних та органічних кислот визначали хромато-мас-спектрометричним методом.

Хроматограф – Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором 5973. Хроматографічна колонка – капілярна DB-5 з внутрішнім діаметром 0,25 мм і 30 м завдовжки. Швидкість введення проби – 1,2 мл/хв протягом 0,2 хв. 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 використовували бібліотеку мас-спектрів

NIST05 і WILEY 2007 із загальною кількістю спектрів більше ніж 470 000, а також програми для ідентифікації AMDIS і NIST. Для кількісних розрахунків використовували метод внутрішнього стандарту [5].

Вміст фенольних сполук досліджували спектрофотометричним методом (спектрофотометр Hewlett Packard 8452A): флавоноїдів – за реакцією із алюмінію хлоридом у перерахунку на рутин [1], проціанідинів – модифікованим методом Портера [4], в основі якого лежить кислотне розщеплення проціанідинів до антоціанідинів за наявності каталізатора (іонів Fe^{3+}).

Вміст окремих фенольних сполук визначали методом високоефективної рідинної хроматографії на хроматографі Shimadzu UFLC з діодно-матричним детектором, обладнаним автосамплером і термостатом колонок. Колонка – C18X-Teга довжиною 150 мм і діаметром 4,6 мм, з розміром часток 5 мкм, температура колонки – 35°C, швидкість потоку – 1 мл/хв, об'єм ін'єктування – 5 мкл, детектування виконували при довжині хвилі 360 нм. Рухома фаза: А – 0,1% водний розчин трифтороцтової кислоти, В – 0,1% розчин трифтороцтової кислоти в ацетонітрилі. Як стандартний розчин використовували суміш розчинів кавової, хлорогенової, галової кислот, кемпферолу, кверцетину, гіперозиду, рутину виробництва «Merck» (Німеччина) кваліфікації «х.ч.».

Кількісне визначення полісахаридів здійснювали комбінованим методом, що поєднує відому схему розділення вуглеводів за Бейлі із спектрофотометричним методом Дрейвуда [3]. Вміст полісахаридів встановлювали у перерахунку на домінуючий моносахарид за результатами визначення моносахаридного складу полісахаридів після гідролізу методом тонкошарової хроматографії. Розрахунок вмісту водорозчинних полісахаридів (ВРПС) виконали на галактозу, пектинових речовин (ПР) і геміцелюлоз (ГЦ) – на галактуронову кислоту, використовуючи питомі оптичні показники поглинання цього моносахариду.

Вміст білково-полісахаридного комплексу визначали гравіметричним методом [2].

Статистичну обробку даних здійснювали методами варіаційної статистики для серії із 5 зразків за допомогою програми Excel-2003.

Результати та їх обговорення

У результаті дослідження встановили наявність у листі циноксилону японського 48 летких речовин (табл. 1).

Як видно із таблиці 1, спільними для всіх досліджуваних зразків є 20 речовин. У складі летких речовин домінують терпеноїди: від 56% у листі форми III до 85% у листі форми II. Найвищий вміст визначили для гераніолу, вміст цієї речовини виявився вищим у листі сорту Milky Way (0,16%), ніж у листі форм репродукції НБС.

За даними [7,8], гераніол пригнічує зростання пухлин кишечника та підшлункової залози, і листя циноксилону японського є перспективною рослинною сировиною із протипухлинною активністю.

Варто відзначити високий вміст жирних кислот у складі летких сполук листя циноксилону форми III і особливо ізовалеріанової кислоти 854,5 мг/кг.

У таблиці 2 наведено склад хлороформних екстрактів листя циноксилону японського.

Таблиця 1
Леткі речовини листя циноксилону японського

Назва речовини	Вміст речовини у листі, мг/кг			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Нонадекан		30,4		
Трикозан	31,2	21,8	23,9	44,3
Тетракозан			23,6	32,1
Пентакозан	44,4	41,9	61,6	89,5
Гептакозан	64,7	40,1	131,8	131,8
Нонакозан	96,4	39,5	174,4	118,7
4-Вініл-2-метоксифенол	149,3	103,5	143,5	194,3
Транс-2,4-гептадієналь				32,1
Цис-2,4-гептадієналь				37,0
Тетрадеканаль				37,2
Пентадеканаль				67,3
Гексадеканаль	293,7	103,0	104,8	159,9
Гептадеканаль				65,4
Фенілацетальдегід		45,7	38,3	47,8
5-метил-3-гексен-2-он			18,6	
2,3-Октандіон	41,8	20,1	41,0	86,1
Ізовалеріанова кислота			854,5	152,1
Капронова кислота	61,9		252,3	
Каприлова кислота			222,7	33,5
Нонанова кислота			215,5	
Капринова кислота			43,3	
Міристинова кислота	144,2	70,2	159,7	79,6
Пальмітинова кислота	73,0	16,5	207,0	32,3
Метилпальмітат	35,9			
Етилпальмітат		11,4		9,3
Ліналоол	29,2	78,1	95,7	43,4
Епоксиліналоол	154,7			
Цис-ліналоолоксид	45,3	19,5	41,1	42,7
Транс-ліналоолоксид	75,5	37,9	69,8	28,7
Гераніол	1338,8	1463,3	1274,6	1644,8
Геранілацетон	170,1	145,5	219,8	183,7
1,8-Цинеол		32,9		
α-Терпінеол	184,9	100,8	191,0	82,0
Камфора	44,5			
Пінокамфон	79,0			
Міртенілацетат		48,1		
Борнілацетат		164,8		25,8
β-Іонон	63,1	81,6	75,7	63,8
β-Іонон-5,6-епоксид	104,3	75,6	95,2	91,6
Фарнезол		14,7		29,3
Фарнезілацетон	166,9	158,4	108,2	71,1
Гексагідрофарнезілацетон	57,5	74,3	41,8	67,7
Фарнезаль	99,2		51,4	
Неролідол	41,1		86,9	
Епі-α-кадинол			70,3	
Евгенол	198,4	97,8	186,8	363,8
Транс-ізоевгенол			47,2	102,9
Сквален	360,4	536,0	736,0	579,3
Загалом	4249,4	3673,4	6108,0	4870,9

Таблиця 2

Ліпофільні речовини листя циноксилону японського

Назва речовини	Вміст речовини у листі, мг/кг			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Нонадекан				13,0
Хенейкозан			44,6	61,3
Докозан			3,1	
Трикозан	1,7		47,6	58,4
Тетракозан			5,6	6,7
Пентакозан	5,3	2,1	34,7	44,9
Гексакозан			5,0	
Гептакозан	21,0	6,6	75,8	96,1
Нонакозан	75,3	26,0	65,5	88,2
1,25-Гексакозадієн				16,7
1,27-Октакозадієн		2,3		8,7
1,29-Триаконтадієн		4,6	3,6	6,5
Пальмітинова кислота	40,1	43,0	67,5	47,2
Лінолева кислота		28,1	28,7	55,0
Метилгексакозаноат	10,5	9,3	8,1	21,8
Метилоктакозаноат	4,6	10,6	7,8	9,5
Метилтриаконтааноат	2,0	4,4		2,7
Фарнезол	13,2	4,2	11,6	
Фарнезилацетат	8,1	2,3	6,4	
Транс-неофітадієн	77,2	72,6	44,1	74,0
Транс, цис-неофітадієн	14,6	16,2	7,8	10,0
Цис-неофітадієн	28,4	27,2	15,6	25,5
4,8,12,16-тетраметил-гептадекан-4-олід	20,3	5,6	19,0	28,9
Сквален	418,0	44,1	172,1	176,7
Стигмаста-3,5-дієн	16,4	11,3	25,4	28,8

Із 25 речовин, ідентифікованих у хлороформних екстрактах листя циноксилону японського, 12 виявили в усіх досліджуваних зразках. Серед компонентів хлороформних екстрактів домінує сквален у листі форм I, III і сорту Milky Way і неофітадієн у листі форми II, що можна використовувати як маркер цієї форми циноксилону.

Серед жирних кислот листя циноксилону найвищий вміст визначили для ліноленової і пальмітинової кислоти, при цьому у листі циноксилону репродукції НБС вищий вміст ліноленової кислоти, у листі сорту Milky Way вміст пальмітинової кислоти трохи вищий (табл. 3).

Склад органічних кислот листя циноксилону японського наведено у таблиці 4.

Як видно із таблиці 4, у листі циноксилону японського високий вміст органічних кислот, серед яких домінують лимонна і малінова кислоти (75–88%), при цьому в листі форм I, III і сорту Milky Way вищий вміст лимонної кислоти, а в листі форми II – малінової. Варто зазначити, що у листі сорту Milky Way виявили капринову кислоту, якої немає у листі сортів репродукції НБС, а вміст яблучної кислоти значно менший, що можна використовувати як

Таблиця 3

Жирні кислоти листя циноксилону японського

Назва речовини	Вміст речовини у листі, мг/кг			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Лауринова кислота	13,1			
Міристинова кислота	404,4	496,8	540,6	372,5
Пентадеканова кислота	31,7		22,9	
Пальмітинова кислота	5150,1	3822,1	3292,6	3696,7
Пальмітолеїнова кислота	65,1	205,1	81,0	244,8
Гептадеканова кислота		36,9		27,1
Стеаринова кислота	515,2	344,6	427,1	500,5
Олеїнова кислота	374,2	251,4	177,3	223,5
Лінолева кислота	978,9	997,6	529,9	881,7
Ліноленова кислота	6297,6	4786,8	7130,7	3447,9
Арахідова кислота	611,6	328,6	590,8	552,7
Хенейкозанова кислота	60,8	32,3	47,2	42,5
Бегенова кислота	118,0	90,9	76,0	93,3
Трикозанова кислота	33,1	30,7	18,1	
Тетракозанова кислота	106,5	133,4	61,0	76,0
Пентакозанова кислота		26,2	18,6	23,3
Гексакозанова кислота	28,2	40,9		20,3

Таблиця 4

Органічні кислоти листя циноксилону японського

Назва речовини	Вміст речовини у листі, мг/кг			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Капринова кислота				11,0
2-Гексенова кислота	112,3	86,6	76,4	73,6
Щавлева кислота	1092,2	658,1	359,3	307,6
Малінова кислота	1648,9	5069,2	2011,5	2871,6
Азелаїнова кислота	103,1	92,5	106,3	93,8
Саліцилова кислота	30,3	67,6	37,7	32,7
Яблучна кислота	155,2	367,7	289,1	39,0
Лимонна кислота	4211,6	3809,0	5298,8	3295,4
Ізолимонна кислота		58,5	152,6	108,5
n-Оксифенілоцтова кілотата	26,8			
Ванілінова кислота	40,7	19,2	45,5	
Бузкова кислота	77,8	111,1	37,7	22,0
n-Кумарова кислота	244,0	225,9	181,1	79,5
Ферулова кислота	109,2	122,8	105,8	39,7
Всього	7852,1	10688,0	8701,8	6974,4

маркери цього сорту цинкоксилону. Поряд із тим у листі цинкоксилону української репродукції ідентифікували ванілінову кислоту.

Максимальний вміст біологічно активних сполук у листі цинкоксилону японського визначили у фазі достигання плодів (табл. 5, 6).

Таблиця 5

**Вміст фенольних сполук
у листі цинкоксилону японського**

Назва речовини	Вміст у листі, %			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Сума флавоноїдів у перерахунку на рутин	4,64	2,43	2,19	1,87
Проціанідини у перерахунку на ціанідину хлорид	0,44	0,66	0,96	0,87
Галова кислота	0,013	0,012	0,012	0,012
Рутин	0,28	0,22	0,23	0,25

Таблиця 6

**Вміст фракцій полісахаридів
у листі цинкоксилону японського**

Назва фракції	Вміст у листі, %			
	Форма I	Форма II	Форма III	Milky Way
Водорозчинні полісахариди	2,59	2,45	2,57	2,66
Пектинові речовини	11,34	11,49	9,88	9,01
Геміцелюлози	4,76	4,41	4,44	4,12

Вміст галової кислоти і рутину (табл. 5) мало відрізняється для досліджуваних зразків. Вміст суми флавоноїдів у листі цинкоксилону форм української репродукції вищий, ніж у листі сорту Milky Way, й у листі форми I

більш ніж удвічі. Вміст проціанідинів теж виявився вищим у листі форми III української репродукції.

Серед фракцій полісахаридів листя цинкоксилону японського домінує фракція пектинових речовин (табл. 6).

Варто відзначити, що у листі форм української репродукції вміст пектинових речовин вищий, особливо у листі форми I і II, ніж у листі сорту Milky Way.

Висновки

Хромато-мас-спектрометричним методом у листі цинкоксилону японського ідентифікували 48 летких речовин, серед них домінують терпеноїди. Найбільший вміст визначили для гераніолу. При цьому вміст речовини виявився вищим у листі сорту Milky Way (0,16%), ніж у листі форм репродукції НБС.

Серед компонентів хлороформних екстрактів домінує сквален у листі форм I, III і сорту Milky Way і неофітадієн у листі форми II, що можна використовувати як маркер цієї форми цинкоксилону.

Серед жирних кислот листя цинкоксилону найбільший вміст визначили для ліноленової і пальмітинової кислоти, у складі органічних кислот домінують лимонна і маленова кислоти.

Методом високоефективної рідинної хроматографії у листі цинкоксилону японського ідентифікували рутин і галову кислоту, визначили їх кількісний вміст (0,22–0,28% і 0,012–0,013% відповідно).

Максимальний вміст біологічно активних сполук у листі цинкоксилону японського встановили у фазі достигання плодів: 1,87–4,64% флавоноїдів у перерахунку на рутин і 0,44–0,96% проціанідинів у перерахунку на ціанідину хлорид.

Серед фракцій полісахаридів домінують пектинові речовини: 9,01–11,49% у перерахунку на галактуронову кислоту.

Список літератури

1. Блажей А. Фенольные соединения растительного происхождения / Блажей А., Шутый Л. – М., 1977. – 239 с.
2. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Х.: РІРЕГ, 2001. – Доповнення 2. – 2008. – 620 с.
3. Оленников Д.Н. Методика количественного определения группового состава углеводного комплекса растительных объектов / Д.Н. Оленников, Л.М. Танхаева // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С. 29–33.
4. Хишова О.М. Количественное определение процианидинов плодов боярышника / Хишова О.М., Бузук Г.Н. // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т. 40 (2). – С. 20–21.
5. Черногород Л.Б. Эфирные масла некоторых видов рода Achillea L., содержащие фразанол / Л.Б. Черногород, Б.А. Виноградов // Растительные ресурсы. – СПб., 2006. – Т. 42, Вып. 2. – С. 61–68.
6. Cornus kousa F. Buerger ex Miquel increases glucose uptake through activation of peroxisome proliferator-activated receptor γ and insulin sensitization / D. Kim, K.K. Park, S.K. Lee, et al. // J. Ethnopharmacol. – 2011. – Vol. 133, №2. – P. 803–809.
7. Geraniol, a component of plant essential oils, inhibits growth and polyamine biosynthesis in human colon cancer cells / S. Carnesecchi, Y. Schneider, J. Ceraline et al. // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 2001. – Vol. 298, №1. – P. 197–200.
8. Inhibition of pancreatic cancer growth by the dietary isoprenoids farnesol and geraniol / Y.D. Burke, M.J. Stark, S.L. Roach et al. // Lipids. – 1997. – Vol. 32, №2. – P. 151–156.

Відомості про автора:

Джан Т.В., к. фарм. н., мол. наук. співробітник ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України».

Надійшла в редакцію 01.07.2013 р.