

Н. А. Коваленко, доцент; Г. Н. Супиченко, ассистент; В. Н. Леонтьев, доцент;
А. Г. Шутова, ст. науч. сотрудник ЦБС НАН Беларуси; О. К. Ключник, студентка

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНОГО МАСЛА *CORIANDRUM SATIVUM* L.

The essential oil of *Coriandrum sativum* L. grown in Republic of Belarus was analyzed by means of GLC. Twenty-five constituents were identified, represented 99,42%. Linalool, limonene, α -pinene, camphor, γ -terpinene, myrcene, α -terpineol, geraniol, geranylacetate were found as the major components. The enantiomeric distribution of α -pinene, limonene and linalool in essential oil were directly determined by GLC using chiral Cyclosil B column. An enantiomeric excess of 1R(+)- α -pinene and 3R(+)-linalool is characteristic for the *Coriandrum sativum* L. essential oil. The enantiomers of limonene were presented in equal concentrations.

Введение. Эфирное масло кориандра посевного *Coriandrum sativum* L. обладает рядом полезных свойств: оказывает антидепрессивное, антистрессовое, антисептическое и отхаркивающее действие, оптимизирует пищеварительные процессы, способствует растворению камней в почках и мочевом пузыре, обладает рассасывающим действием при синяках, опухолях и гематомах [1]. Биологическая активность кориандрового масла определяется совокупным действием главных компонентов и соединений, присутствующих в микроколичествах. Анализ литературных данных [2] показывает, что компонентный состав эфирного масла кориандра посевного достаточно изучен. Вместе с тем известно [3], что качественный и количественный состав эфирных масел зависит от многих факторов, таких как различие в хемотипах и условиях произрастания растений, технологии производства и хранения растительного сырья и т. п. Поэтому установление компонентного состава эфирного масла кориандра посевного, выращенного в условиях Республики Беларусь, является актуальной задачей.

Важную роль в проявлении лечебных свойств эфирных масел играет оптическая активность входящих в их состав веществ, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм [4]. В литературе имеются немногочисленные сведения об энантиомерном составе эфирного масла кориандра посевного, произведенного из растительного сырья районов жаркого климата. Данные об энантиомерном составе эфирного масла *Coriandrum sativum* L., произрастающего в условиях Республики Беларусь, отсутствуют.

Цель настоящей работы – установление компонентного состава, идентификация и определение энантиомеров α -пинена, лимонена и линалоола в эфирном масле *Coriandrum sativum* L., выращенного в условиях Республики Беларусь.

Основная часть. Образцы эфирного масла кориандра посевного получали методом перегонки с водяным паром. Растения *Coriandrum*

sativum L. были выращены на интродукционном участке Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Все растения находились в средневозрастном генеративном состоянии онтогенеза (3–5 годы жизни). Образцы плодов кориандра были собраны в 2002–2008 гг.

ГЖХ-анализ образцов эфирного масла выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных капиллярных колонок НР-5 и Cyclosil В.

Для установления компонентного состава эфирного масла применяли капиллярную колонку НР-5 длиной 30 м при линейном градиенте температуры от 50 до 200°C со скоростью 3°C/мин.

Качественный анализ проводили сравнением рассчитанных обобщенных индексов удерживания (ОИУ) с литературными данными [5].

Для хроматографического разделения энантиомеров использовали стеклянную капиллярную колонку Cyclosil В длиной 30 м при линейном градиенте температуры от 70 до 200°C со скоростью 2°C/мин в токе газа-носителя азота. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана.

Идентификацию энантиомеров основных компонентов эфирного масла проводили сравнением времен удерживания стандартных веществ со временами удерживания компонентов пробы. Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования поправочных коэффициентов.

Типичная хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после разделения на неполярной колонке НР-5 представлена на рис. 1.

В исследованном эфирном масле зарегистрировано более 40 компонентов, из них идентифицировано 25 соединений [5]. Результаты идентификации приведены в табл. 1.

Основными компонентами являются α -пинен (7–8%), мирцен (1–2%), лимонен (3–5%), γ -терпинен (7–8%), линалоол (65–68%), камфора (4–5%), α -терпинеол (0,5–1,0%), гераниол (0,5–1,0%), геранилацетат (1–2%).

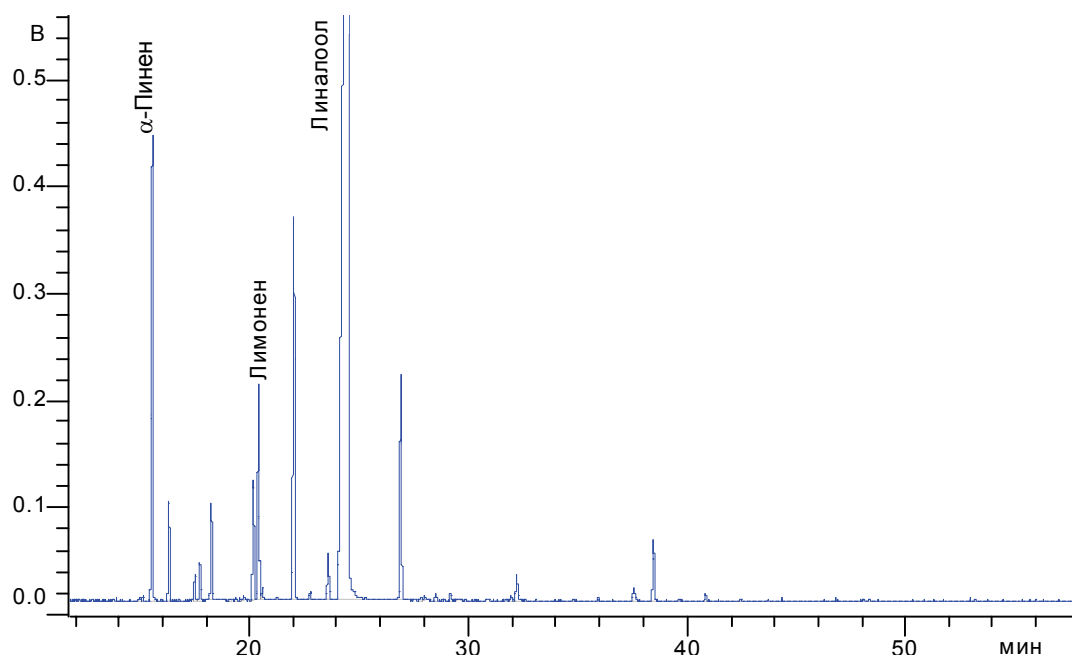


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. на колонке HP-5

По требованиям международных стандартов [6] в состав эфирного масла *Coriandrum sativum* L. должны входить следующие основные компоненты: α-пинен (3–7%), мирцен (0,5–1,5%), лимонен (2–5%), γ-терпинен (2–7%), линалоол (65–78%), камфора (4–6%), α-терпинеол (0,5–1,5%), гераниол (0,5–3,0%), геранилацетат (1,0–3,5%).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *Coriandrum sativum* L.

Соединение	ОИУ	Содержание, мас. %
α-Туйен	931,8	0,07
α-Пинен	940,6	7,24
Камфен	955,9	1,47
Сабинен	979,8	0,39
β-Пинен	984,5	0,56
Мирцен	995,0	1,41
α-Фелландрен	1011,0	0,03
α-Терпинен	1023,4	0,09
<i>n</i> -Цимен	1031,9	1,98
Лимонен	1036,4	3,66
1,8-Цинеол	1039,7	0,24
<i>транс</i> -β-Оцимен	1052,8	0,04
γ-Терпинен	1067,2	7,15
<i>цис</i> -Сабинен-гидрат	1081,3	0,14
γ-Терпинолен	1096,9	0,84
Линалоол	1107,5	67,66
Камфора	1155,3	4,16
Терпинен-4-ол	1176,4	0,07
Борнеол	1179,7	0,08
Пинокамфон	1186,5	0,12
α-Терпинеол	1202,3	0,13
Линалилацетат	1256,7	0,10
Гераниол	1261,7	0,56
Геранилацетат	1388,6	1,11
β-Кариофиллен	1437,6	0,12

Сравнение полученных нами результатов с данными [6] показывает, что количественные характеристики всех компонентов исследуемого образца укладываются в интервалы требуемых концентраций, т. е. эфирное масло кориандра из коллекции ЦБС соответствует международным стандартам.

Известно, что некоторые компоненты эфирных масел проявляют различную оптическую активность [3, 4]. К таким соединениям относятся энантимеры α-пинена, лимонена, линалоола, присутствующих в достаточно больших количествах в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. Анализ отечественных и зарубежных публикаций показал, что в литературе отсутствуют сведения об индексах удерживания оптически активных изомеров, входящих в состав эфирных масел. Имеющиеся немногочисленные публикации содержат данные о временах удерживания энантимеров на хроматографических колонках различной природы и не позволяют сделать однозначный вывод о принадлежности того или иного пика к конкретному оптическому изомеру [4, 7–9].

В этой связи с целью установления энантимерного состава эфирных масел было проведено хроматографическое разделение смеси стандартных соединений энантимеров α-пинена, лимонена, линалоола (рис. 2).

Из данных рис. 2 видно, что для каждого соединения характерен свой порядок выхода пиков энантимеров. Так, в случае α-пинена первыми выходят левовращающие формы, в то время как для линалоола наблюдается обратный порядок выхода изомеров.

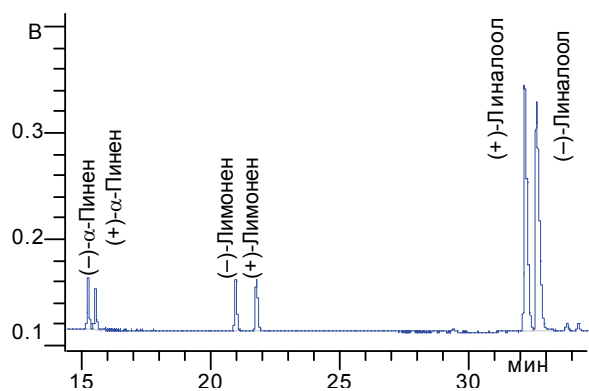


Рис. 2. Хроматограмма смеси стандартных энантимеров

Типичная хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после разделения на хиральной колонке Cyclosil В представлена на рис. 3. На основании хроматографического разделения эфирного масла кориандра на хиральной колонке установлено количественное содержание α-пинена, лимонена и линалоола в исследуемом образце. Данные анализа хроматограмм представлены в табл. 2.

Из приведенных данных (табл. 2 и рис. 3) видно, что главным компонентом исследуемого об-

разца является линалоол. Суммарное содержание правовращающих (+) и левовращающих (-) форм линалоола составляет ~67 мас. %, что свидетельствует о достаточной сходимости результатов, полученных на неполярной и хиральной колонках.

Установлено существенное преобладание правовращающих форм линалоола (~88–90%) по сравнению с левовращающими формами (~10–12%).

В исследованном образце отмечено достаточно высокое содержание энантимеров α-пинена. Их суммарная концентрация составляет ~7 мас. %. Существенным является тот факт, что практически весь α-пинен присутствует в форме правовращающего изомера (~90%).

Содержание лимонена в эфирном масле кориандра по данным энантиомерного анализа достигает ~7 мас. %, причем правовращающие и левовращающие формы представлены практически в равных количествах (табл. 2).

Известно [1, 3, 10], что при длительном хранении эфирных масел резко уменьшается содержание монотерпеновых углеводородов за счет протекания процессов окислительной деструкции и полимеризации ненасыщенных соединений. К таким ненасыщенным соединениям относятся α-пинен, лимонен и линалоол.

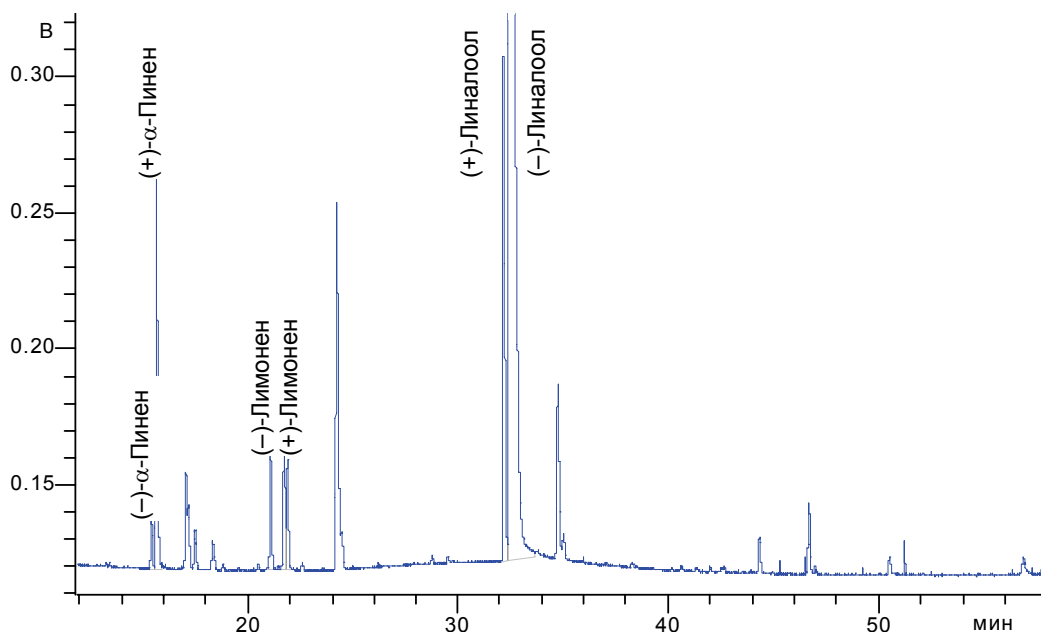


Рис. 3. Хроматограмма эфирного масла *Coriandrum sativum* L. на колонке Cyclosil В

Таблица 2

Содержание энантимеров в эфирном масле *Coriandrum sativum* L.

Энантиомер	Содержание в масле, мас. %	Энантиомерный состав, %	Энантиомерный избыток, %
1S(-)-α-пинен	0,71	10,1	79,8 (+)
1R(+)-α-пинен	6,37	89,9	
4S(-)-лимонен	1,74	49,4	2,2 (+)
4R(+)-лимонен	1,78	50,6	
3S(-)-линалоол	8,54	12,7	74,6 (+)
3R(+)-линалоол	58,80	87,3	

Для установления влияния сроков хранения на компонентный состав эфирного масла кориандра из коллекции ЦБС было проведено хроматографическое разделение на неполярной колонке НР-5. Анализ хроматограмм показывает, что после хранения образца в течение 1 года резко снижается количество монотерпеновых углеводов (рис. 4 и табл. 3). Так, количество α -пинена сократилось в 1,6–1,8 раза. При увеличении срока хранения кориандрового масла до 4 лет содержание α -пинена уменьшилось практически в 3,5 раза по сравнению со свежеприготовленным образцом.

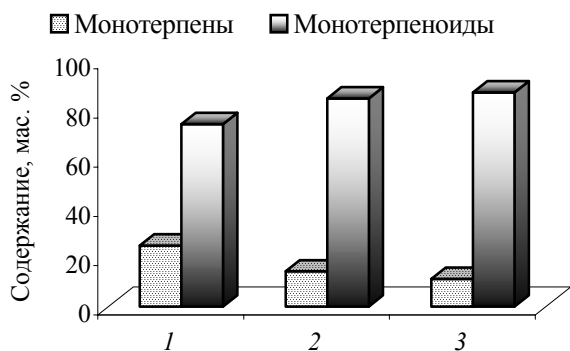


Рис. 4. Распределение основных компонентов эфирного масла *Coriandrum sativum* L.

при хранении в течение 1 года:

1 – образец свежеприготовленный;

2 – образец после хранения в холодильнике;

3 – образец после хранения при комнатной температуре

Таблица 3

Влияние хранения эфирного масла *Coriandrum sativum* L. на его компонентный состав

Соединение	Содержание в образце, мас. %	
	свежеприготовленный	хранившийся 1 год
α -Пинен	7,20	0,93
Мирцен	1,40	0,75
Лимонен	3,67	0,22
γ -Терпинен	7,15	3,54
Линалоол	67,66	74,23
Камфора	4,16	5,28
α -Терпинеол	0,13	0,21
Гераниол	0,56	0,95
Геранилацетат	1,11	2,11

Аналогичная зависимость содержания от сроков хранения наблюдается для лимонена. Его концентрация снижается в 1,7 раза после хранения образца в течение 1 года и в 2,2 раза после хранения на протяжении 4 лет.

Поскольку интенсивность окислительных процессов усиливается с увеличением сроков хранения, вполне логично предположить

некоторое повышение содержания линалоола в образцах эфирного масла кориандра после длительного хранения. Действительно, по нашим данным (колонка НР-5) концентрация линалоола растет от ~67 мас. % в свежеприготовленном образце до 77 мас. % в образце после хранения в течение 1 года. Небольшое снижение концентрации (на ~1 мас. %) после хранения на протяжении 4 лет может быть вызвано дальнейшими окислительными процессами, протекающими в масле с участием линалоола.

Для установления энантиомерного состава образцов эфирного масла *Coriandrum sativum* L. после различных сроков хранения были записаны хроматограммы на хиральной колонке. На рис. 5 представлены данные о распределении энантиомеров α -пинена в зависимости от сроков хранения эфирного масла кориандра.

Из приведенных данных видно, что в процессе хранения существенно снижается суммарное содержание энантиомеров α -пинена, однако характер распределения правовращающих и левовращающих форм в процессе хранения не изменяется. Во всех исследованных образцах преобладают правовращающие изомеры. Их энантиомерный избыток составляет ~90%.

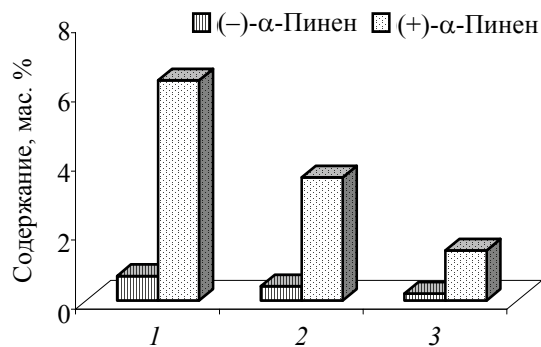


Рис. 5. Распределение энантиомеров α -пинена при хранении эфирного масла *Coriandrum sativum* L.:

1 – образец свежеприготовленный;

2 – образец после хранения в течение 1 года;

3 – образец после хранения на протяжении 4 лет

Анализ хроматографических данных по распределению энантиомеров лимонена показывает, что соотношение правовращающих и левовращающих форм не изменяется в процессе длительного хранения эфирного масла кориандра. Независимо от сроков хранения 1R(+)- и 1S(-)-формы лимонена представлены в равных долях.

На рис. 6 приведены данные по распределению энантиомеров линалоола в эфирном масле кориандра при различных сроках хранения. Характер распределения энантиомеров линалоола аналогичен описанному выше для оптических изомеров α -пинена.

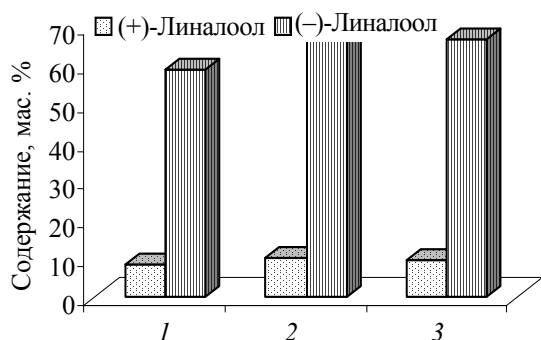


Рис. 6. Распределение энантимеров линалоола при хранении эфирного масла *Coriandrum sativum* L.:

- 1 – образец свежеприготовленный;
 2 – образец после хранения в течение 1 года;
 3 – образец после хранения на протяжении 4 лет

Независимо от сроков хранения в эфирном масле кориандра линалоол представлен преимущественно правовращающими изомерами. Их концентрация колеблется от 59 до 67 мас. %, в то время как содержание левовращающих форм составляет от 8,5 до 9,9 мас. % в зависимости от срока хранения образцов.

Для сравнения влияния условий произрастания растительного сырья на характер распределения энантимеров α -пинена, лимонена и линалоола в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. был проведен хроматографический анализ эфирного масла кориандра, выращенного в условиях Крыма (Украина). Данные определения исследуемых энантимеров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание энантимеров в эфирном масле *Coriandrum sativum* L. (Крым)

Энантиомер	Содержание, мас. %	Энантиомерный состав, %
1S(-)- α -Пинен	0,31	9,88
1R(+)- α -Пинен	2,81	90,12
4S(-)-Лимонен	0,66	47,83
4R(+)-Лимонен	0,72	52,11
3S(-)-Линалоол	6,79	13,04
3R(+)-Линалоол	45,28	86,96

Сравнение данных табл. 2 и 4 показывает, что в отличие от эфирного масла из ЦБС в крымском образце содержание α -пинена, лимонена и линалоола заметно ниже. Так, концентрация α -пинена и лимонена в крымском эфир-

ном масле в 2,5–3 раза, а содержание линалоола – в 2,3 раза ниже, чем в образце из ЦБС. Однако при этом характер распределения энантимеров исследуемых соединений одинаков независимо от происхождения растительного сырья.

Заклучение. На основании проведенных исследований установлены основные компоненты эфирного масла кориандра посевного из коллекции ЦБС НАН Беларуси. Показано распределение энантиомерных форм α -пинена, лимонена и линалоола в зависимости от сроков хранения эфирного масла.

Литература

1. *Coriandrum sativum* essential oil [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://www.viness.narod/>. – Дата доступа: 20.02.2009.
2. Сур, С. В. Состав эфирных масел лекарственных растений / С. В. Сур // Растительные ресурсы. – 1993. – Т. 29, вып. 1. – С. 98–117.
3. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.
4. Ткачев, А. В. Хироспецифический анализ летучих растительных веществ / А. В. Ткачев // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, вып. 10. – С. 1014–1032.
5. Davies, N. W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes / N. W. Davies // J. Chromatography. – 1990. – Vol. 503. – P. 1–24.
6. Oil of coriander fruits: ISO 3516:1997(E) [Электронный ресурс]. – 2009. – Режим доступа: <http://www.iso.org/>. – Дата доступа: 20.02.2009.
7. Mosandl, A. Enantiomeric distribution of α -pinene and limonene in essential oils and extracts / A. Mosandl, U. Hener, P. Kreis // Flavour and Fragrance J. – 1990. – Vol. 5. – P. 193–199.
8. Hener, U. Enantiomeric distribution of α -pinene and limonene in essential oils and extracts / U. Hener, P. Kreis, A. Mosandl // Flavour and Fragrance J. – 1990. – Vol. 5. – P. 201–204.
9. Trace level determination of enantiomeric monoterpenes in terrestrial plant emission and in the atmosphere / N. Yassaa [et al.] // J. Chromatography A. – 2001. – Vol. 915. – P. 185–197.
10. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения / А. В. Ткачева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – № 1. – С. 19–30.