

Prchavé látky kvetov bazy chabzdovej

ALEXANDER PRÍBELA—DAGMAR ROKOSOVÁ—PAVOL FARKAŠ

Súhrn. Izolovali sa prchavé látky z kvetov bazy chabzdovej (*Sambucus ebulus*) a porovnali sa s prchavými látkami kvetov bazy čiernej (*Sambucus nigra*). Zistilo sa, že počet prchavých látok v baze chabzdovej je podstatne vyšší ako v baze čiernej. Rozdelením pentánových extraktov plynovou chromatografiou a identifikáciou hmotnostným detektorom sa zistilo, že asi 1/3 zložiek v extrakte kvetov bazy čiernej chýba a iba málo zložiek, ktoré sa zistili v kvetoch bazy čiernej, sa nevyskytuje v baze chabzdovej. Prevažná časť rozdelených prchavých zložiek je prítomná v oboch druhoch. Kvantitatívne sa jednotlivé zložky významne odlišovali medzi oboma druhmi.

Extraktívne látky z kvetu bazy čiernej (*Sambucus nigra* L.) a bazy chabzdovej (*Sambucus ebulus* L.) sú známe svojimi liečivými účinkami [1—3]. Zaujímavé sú aj prchavé látky týchto kvetov z hľadiska ich senzorickej účinnosti. Prchavé zložky kvetov bazy čiernej sú veľmi intenzívne a príjemne voňavé a možno ich využiť na aromatizáciu potravinárskych výrobkov, najmä nealkoholických nápojov [4]. Prchavé látky kvetov bazy chabzdovej majú senzorycky menej atraktívnu vôňu, a preto sa častejšie využívajú na prípravu liečivých extraktov [5].

Problematikou chemického zloženia prchavých látok kvetov bazy čiernej sa zaoberajú viacerí autori [6—8]. Počet identifikovaných zložiek je však v jednotlivých prácach značne rozdielny, čo závisí najmä od techniky izolácie a identifikácie. Pri izolácii autori vychádzali buď zo suchých [7, 8], buď z čerstvých kvetov [6] destiláciou vodnou parou, extrakciou pentánom, izopentánom, kvapalným CO₂, etanolom, resp. kombináciou destilačnej a extrakčnej techniky.

Veľmi podrobnú analýzu prchavých látok bázy čiernej urobili najmä Toulemonde a Richard [8], ktorí identifikovali 79 zlúčenín. Zistili, že hlavnými zložkami éterického oleja kvetov bazy čiernej sú *trans*-3, 7-dimetyl-1, 3, 7-oktat-

Prof. Ing. Alexander Príbela, DrSc., Ing. Dagmar Rokosová, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

RNDr. Pavol Farkaš, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

rién-3-ol (13 %), kyselina palmitová (11,3 %), linalol (3,7 %) a *cis*-hexenol (2,5 %). Eberhardt a Phannhauser [7] stanovili *o*-cimén; limonén, linalol (prevládajúca zložka), nerol.

V literatúre zatiaľ neboli publikované údaje o chemickom zložení prchavých látok z kvetov ani iných častí bazy chabzdovej. V predloženej publikácii uvádzame výsledky o izolácii, rozdelení a identifikácii prchavého podielu kvetov bazy chabzdovej a na porovnanie aj prchavé zložky kvetov bazy čiernej, ako genetiky príbuzného druhu.

Experimentálna časť

Použitý materiál. Na analýzu sme použili kvety bazy čiernej a chabzdovej. Kvety bazy čiernej sme nazbierali v máji a kvety bazy chabzdovej v júli 1989 v oblasti Bratislava-Koliba. Kvety sme do vykonania analýzy uskladnili pri teplote -20°C v polyetylénových vreckách.

Izolácia aromatických látok z kvetov. Aromatické látky zo vzoriek sme izolovali destilačno-extrakčnou technikou v Likensovej-Nickersonovej aparatúre [9]. 100 g kvetov sme homogenizovali rozotrením v trecej miske, rýchlo a kvantitatívne preniesli do 1000 ml destilačnej banky a doplnili 600 ml destilovanej vody. Do druhej destilačnej banky (objemu 100 ml) sme dali 50 ml pentánu a obe banky pripojili k aparatúre. Destilácia trvala 2 h. Po ukončení izolácie a vychladnutí aparatúry sme organický podiel z „U“ trubice nádstavca aparatúry opatrne zliali do banky s extraktom, ktorý sme potom presušili bezvodým síranom sodným a zahustili na Vigreuxovej kolóne na 0,3 ml. Koncentrát sme použili na frakcionáciu uhľovodíkovej a kyslíkatej frakcie a prchavých látok.

Rozdelenie látok na silikagélovom stĺpci. Pri bohatých zmesiach prchavých látok zvyčajne treba kvôli dokonalému rozdeleniu vzorku frakcionovať, aby sa dosiahla lepšia identifikácia rozdelených zložiek. Na tento účel sme využili adsorpčnú chromatografiu, ktorou možno rozdeliť extrakt na uhľovodíkovú a kyslíkatú frakciu. Pentánové extrakty sme nanášali na silikagélovú kolónu v množstve 0,25 ml.

Podmienky delenia: silikagél Merck (frakcia 0,2—0,5 mm), premytý preddestilovaným pentánom a dietyléterom, naplnené do sklenej kolóny priemeru 1 cm, dĺžka 10 cm. Výška vrstvy adsorbentu 7 cm. Kolóna sa pri delení temperovala na 10°C . Vzorka nanesená na stĺpec sa premývala 100 ml pentánu, rýchlosťou 2 ml/min. Týmto množstvom sme získali uhľovodíkovú frakciu, ktorú sme potom zahustili na Vigreuxovej kolóne na objem 0,3 ml.

Rovnako sme vyeluovali kyslíkaté zlúčeniny, 100 ml dietyléteru. Frakcie sme

zachytávali do baniek chladených zmesou etanolu s tuhým oxidom uhličitým (teplota kúpeľa asi -60°C). Aj dietyléterovú frakciu sme skoncentrovali na Vigreuxovej kolóne na 0,3 ml.

Na rozdelenie jednotlivých frakcií sme použili vysokoúčinnú kapilárnu plynovú chromatografiu. Identifikáciu aromatických látok sme urobili hmotnostnou spektrometriou (MSD). Takto sme analyzovali pentánový extrakt aromatických látok z kvetov bazy chabzdovej. Z koncentráту prchavých látok kvetov bazy čiernej i bazy chabzdovej sme získali záznamy plameňovoionizačným detektorom. Na základe elučných údajov sme porovnali prítomnosť a veľkosť píkov jednotlivých vzoriek.

Podmienky plynovej chromatografie. Prístroj Hewlett-Packard 5890, séria 2. Kapilárna kolóna: dĺžka 20 m, vnútorný priemer 0,32 mm. Zakotvená fáza OV-1 (zosieťovaná γ -žiarením), hrúbka zakotvenej fázy 0,66 μm . Teplotný program: $40\text{--}250^{\circ}\text{C}$ s gradientom $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $250^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$. Nástrek vzorky 0,3 μl . Teplota injekčného vstupu 250°C . Detektor FID — nosný plyn vodík, lineárna prietoková rýchlosť 40 cm/s, Detektor MSD — nosný plyn hélium, lineárna prietoková rýchlosť 35 cm/s. Teplota prechodu 280°C .

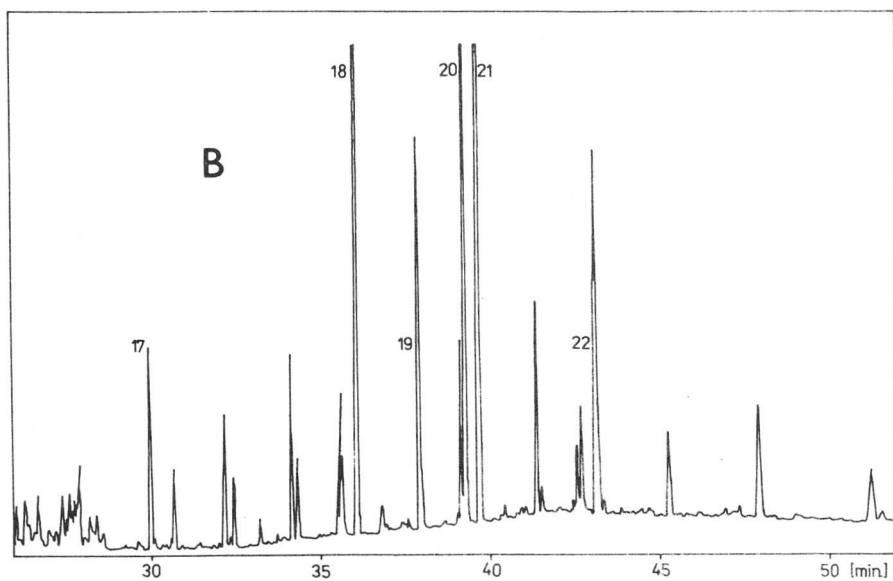
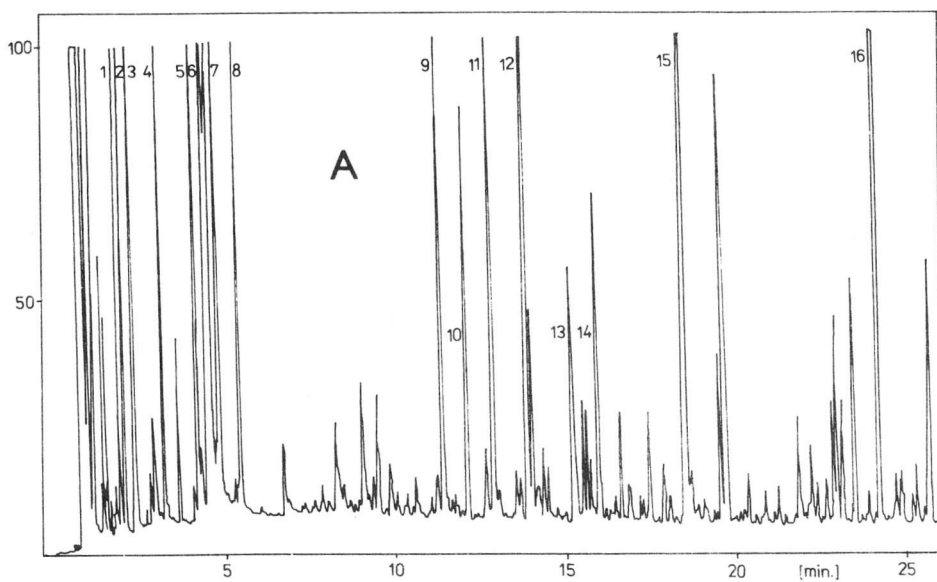
Karbonylové zlúčeniny sme vyžrážali z destilátu (150 g kvetov) s 2, 4-dinitro-fenylhydrazínom (2,4 % v kyseline chloristej). Vypadnuté hydrazóny sme odfiltrovali a zrazeninu sme zmiešali s kyselinou α -ketoglutarovou a v liekovke zahriali na 80°C 30 min. Pary uvoľnených karbonylov sa automaticky dávkovali do plynového chromatografu. Program: 60°C 2 min, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 110°C .

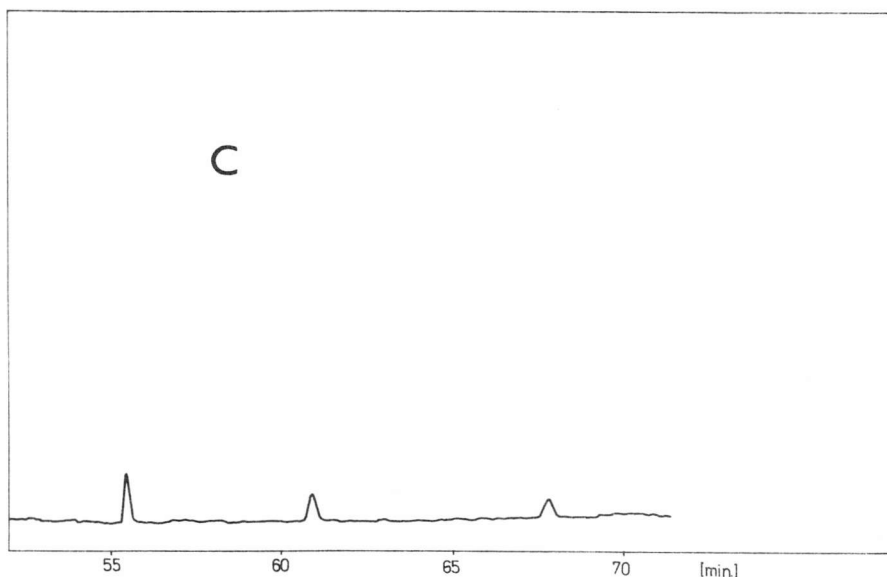
Výsledky a diskusia

Z viacerých izolačných techník, ktoré sme experimentálne vyskúšali a porovnali [9], použili sme postup, ktorým sme dosiahli vysoký stupeň koncentrácie prchavých zložiek. Kapilárnou plynovou chromatografiou za použitia plameňovoionizačného detektora sme zistili v kvetoch bazy chabzdovej asi 190 píkov, ktorých plocha bola vyššia ako tisíc impulzov integrátora (obr. 1). V porovnaní s rovnako získaným chromatogramom prchavých látok z kvetov bazy čiernej (asi 97 píkov) je počet prchavých zložiek teda takmer o 100 vyšší.

Hmotnostným detektorom, ktorý registroval iba vyššie koncentrácie zložiek (celkom asi 89), sme na základe porovnania nameraných spektier so spektrami knižnice plynového chromatografu indentifikovali 22 zložiek (obr. 2). Príklad porovnania spektier so spektrami z knižnice počítača ukazuje obr. 3.

Keď sme porovnali elučné údaje prchavých látok kvetov bazy chabzdovej s elučnými údajmi kvetov bazy čiernej, zistili sme, že niektoré zložky sú zhodné



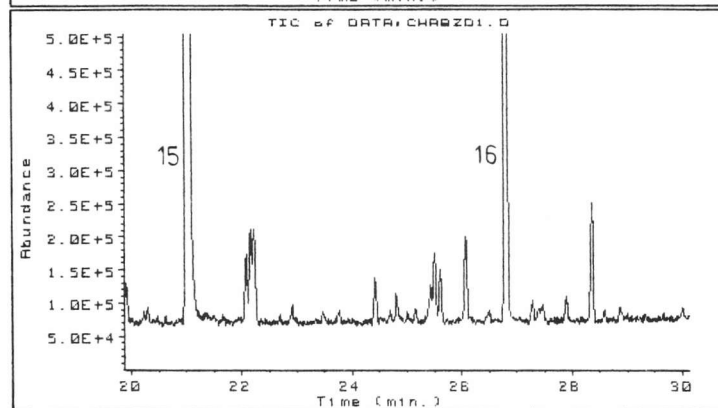
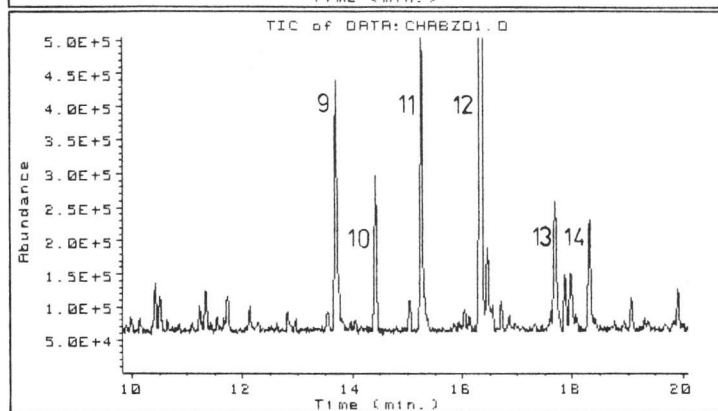
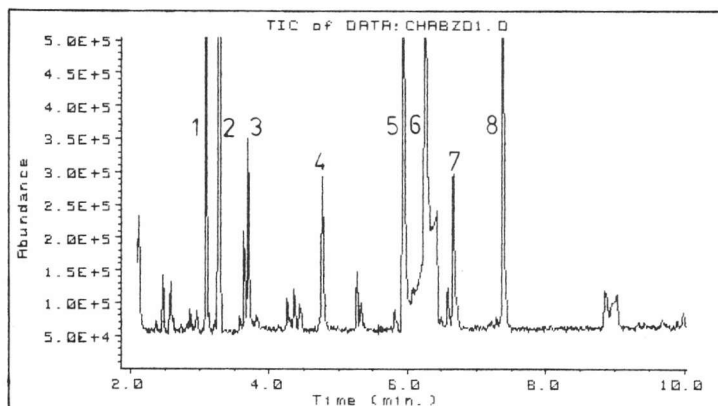


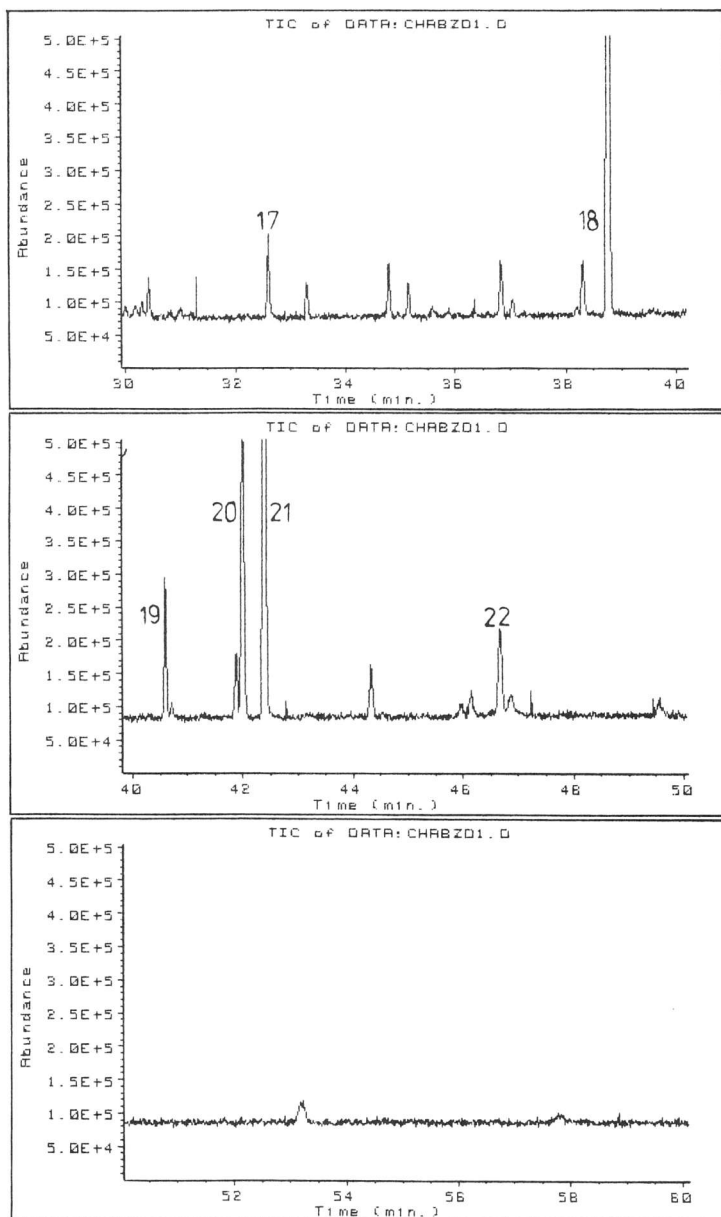
Obr. 1. Chromatografický záznam prchavých látok izolovaných z kvetov bazy chabzdovej — pentánový extrakt, zakotvená fáza OV-1, FID.

Fig. 1. Chromatogram of volatile substances isolated from danewort flowers — pentane extract, fixed phase OV-1, FID.

v oboch druhoch, kým veľká časť prchavých látok má odlišné elučné časy. Tento fakt iba potvrdzuje známu rozdielnosť vône študovaných prchavých látok kvetov bazy chabzdovej a čiernej. Do tab. 1 sme zhrnuli významnejšie píky prchavých látok oboch druhov. Niektoré z nich sme identifikovali pomocou hmotnostných spektier.

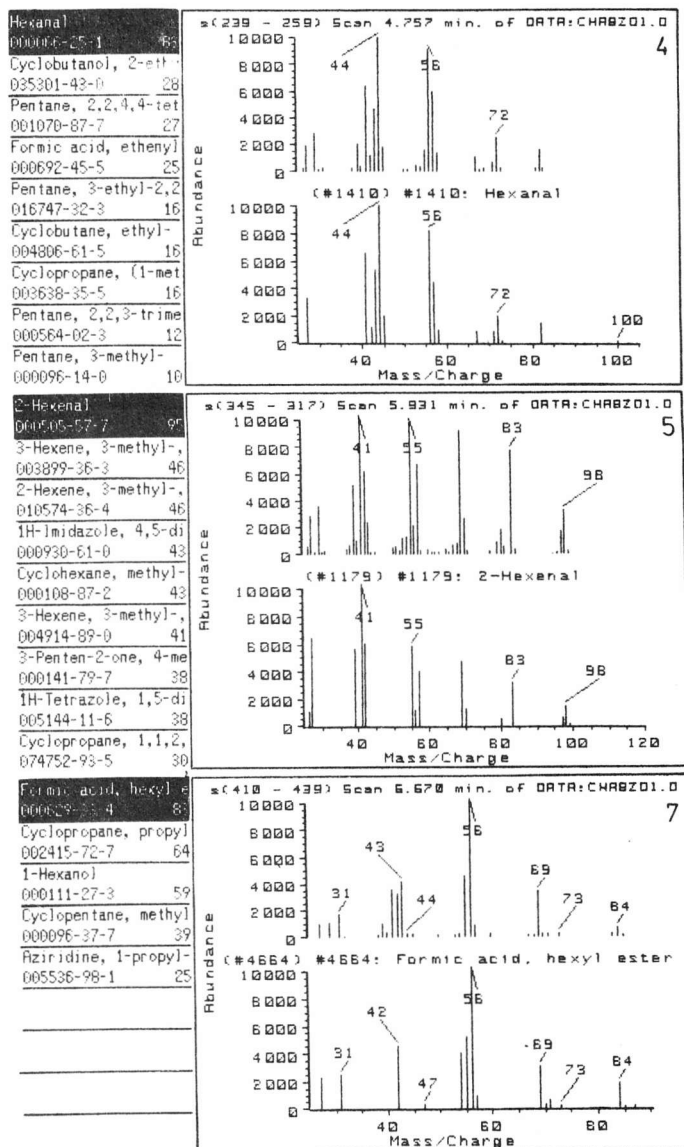
Z výsledkov (tab. 1) je zrejmé, že z identifikovaných zložiek sa v baze chabzdovej oproti baze čiernej vyskytovali *n*-hexenal, 2-pentenal, 3-hexén-1-ol, mravčan hexylový, 3-metylhexanal, 2-hydroxybenzoan metylový (salicylan metylový), 2-hydroxy-4-metylbenzaldehyd, 2-metoxi-4-(2-propenyl)-fenol, 3,7,11-trimetyl-1,6,10-dodekatrién-3-ol, *R*-(-)-(z)-14-metyl-8-hexadecén-1-ol a (*E*)-9-eikozén. Naopak, zhodne v oboch druhoch kvetov sa vyskytovali zložky identifikované pod číslom 9 (nonanal), 10 (4,5-dimetyl-2,6-oktadién), 11 (1,4-dimetoxybenzén), 14 (3,7-dimetyl-(*E*)-2,6-oktadién-1-ol), 18 (2,6,10,15-tetrametylheptadekán), 19 (heptadekán) a 20 (7-hexyldekán). Niektoré z uvedených zložiek identifikované v kvete bazy chabzdovej sa náznakovo vyskytovali aj v kvetoch bazy čiernej. Z tab. 1 vidieť aj to, že väčšia časť neidentifikovaných zlúčenín bola zhodná v oboch druhoch kvetov a iba niektoré sa vyskytovali buď v baze chabzdovej, buď v baze čiernej.





Obr. 2. Chromatogram prchavých látek izolovaných z kvetov bazy chabzdovej — pentánový extrakt, zakotvená fáza OV-1, MSD.

Fig. 2. Chromatogram of volatile substances isolated from danewort flowers — pentane extract, fixed phase OV-1, MSD.



Obr. 3. Príklad porovnania nameraných hmotnostných spektier so spektrami knižnice počítača.
Fig. 3. Comparison of measured mass spectra with spectra from computer library.

Tabuľka 1. Porovnanie zastúpenia niektorých prchavých látok v kvetoch bazy chabzdovej a čiernej

Table 1. Occurrence of some volatile substances in danewort flowers compared with those in elderberry flowers

Č. ¹	Látka ²	Elučný čas ³ [min]	Obsah zložky v impulzoch integrátora . 10 ³	
			b. chabzdová ⁵	b. čierna ⁶
1	halogénderivátová nečistota ⁷	1,97	9,46	stopy ²⁹
2	3-metylhexán ⁸	2,12	129,50	3,69
3	3-metypentán ⁹	2,44	20,66	0,20
	neidentifikované ¹⁰	3,75	5,89	0,81
4	hexanal ¹¹	3,29	18,30	—
5	2-hexenal ¹²	4,29	48,93	—
6	3-hexén-1-ol ¹³	4,60	63,21	—
	neidentifikované ¹⁰	4,75	45,46	5,69
		4,90	3,49	—
7	mravčan hexylový ¹⁴	4,96	21,55	—
8	3-metylhexanal ¹⁵	5,58	38,92	—
	neidentifikované ¹⁰	6,87	4,22	—
		8,41	6,01	0,27
		9,20	9,70	—
		9,64	7,11	0,98
		10,01	3,92	0,29
		10,76	3,19	29,02
9	nonanal ¹⁶	11,57	34,68	58,97
	neidentifikované ¹⁰	11,93	1,32	24,06
10	4, 5-dimetyl-2, 6-oktadién ¹⁷	12,30	20,02	11,66
	neidentifikované ¹⁰	12,85	5,13	1,34
11	1, 4-dimetoxybenzén ¹⁸	13,06	35,78	75,27
12	2-hydroxybenzoan metylový ¹⁹	14,08	136,85	—
	neidentifikované ¹⁰	14,21	11,22	4,78
		14,52	4,43	0,39
		15,09	—	2,59
13	2-hydroxy-4-metylbenzaldehyd ²⁰	15,38	20,68	—
	neidentifikované ¹⁰	15,53	—	42,29
		15,69	6,47	9,00
		15,80	3,91	2,57
14	3, 7-dimetyl-(E)-2, 6-oktadién-1-ol ²¹	16,12	19,44	13,88
	neidentifikované ¹⁰	16,81	6,15	1,25
		17,66	7,77	4,85
		18,08	4,30	6,32
15	2-metoxy-4-(2-propenyl)-fenol ²²	18,78	552,64	—
	neidentifikované ¹⁰	19,80	9,01	2,14
		19,93	26,45	4,20
		22,10	7,67	0,35
		22,93	2,91	8,59
		23,14	8,36	—

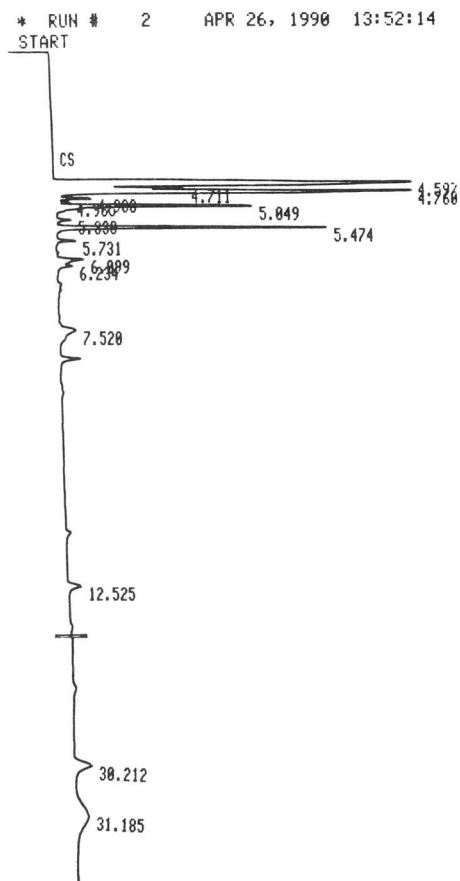
Tabuľka 1. (pokračovanie)

Č. ¹	Látka ²	Elučný čas ³ [min]	Obsah zložky v impulzoch integrátora . 10 ³	
			b. chabzdová ⁵	b. čierna ⁶
16	neidentifikované ¹⁰ 3, 7, 11-trimetyl-1, 6, 10-dodekatrién-3-ol ²³ neidentifikované ¹⁰	23,27	11,09	—
		23,40	6,60	1,73
		23,77	13,88	0,37
		24,53	122,72	0,57
		26,07	14,56	—
		27,71	3,53	5,3
17	<i>R</i> -(-)-(z)-14-metyl-8-hexadecén-1-ol ²⁴ neidentifikované ¹⁰	28,20	4,98	1,74
		30,33	10,98	—
		31,03	4,51	1,26
		32,54	7,85	15,84
		34,56	10,48	2,35
		35,92	2,28	12,89
18	2, 6, 10, 15-tetrametylheptadekán ²⁵	36,03	9,99	1,62
		36,50	163,69	24,90
19	heptadekán ²⁶ neidentifikované ¹⁰	38,34	21,63	2,93
		39,59	10,36	1,89
20	(<i>E</i>)-9-eikozén ²⁷	39,72	52,62	—
21	7-hexyldekán ²⁸ neidentifikované ¹⁰	40,12	168,32	15,08
		41,82	13,35	—
		43,17	10,31	—
		43,58	32,48	22,46
		44,45	1,15	5,33
		45,73	8,83	—
		48,41	14,40	—
		51,77	8,48	—

1 — No., 2 — Substance, 3 — Elution time, 4 — Amount of single component in impulses of integrator, 5 — danewort, 6 — elderberry, 7 — Halogen derivative impurity, 8 — 3-Methylhexane, 9 — 3-Methylpentane, 10 — Non-identified component, 11 — Hexanal, 12 — 2-Hexenal, 13 — 3-Hexene-1-ol, 14 — Hexyl formate, 15 — 3-Methylhexanal, 16 — Nonanal, 17 — 4, 5-Dimethyl-2, 6-octadiene, 18 — 1, 4-Dimethoxybenzene, 19 — methyl-2-Hydroxybenzoate, 20 — 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyde, 21 — 3, 7-Dimethyl-(*E*)-2, 6-octadiene-1-ol, 22 — 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol, 23 — 3, 7, 11-Trimethyl-1, 6, 10-dodecatriene-3-ol, 24 — *R*-(-)-(z)-14-Methyl-8-hexadecene-1-ol, 25 — 2, 6, 10, 15-tetramethylheptadecane, 26 — Heptadecane, 27 — (*E*)-9-Eicosene, 28 — 7-Hexyldecane, 29 — Traces.

Okrem analýz pentánového extraktu kvetov bazy chabzdovej sme z vodného destilátu oddelili karbonylové zlúčeniny vyzrážaním 2,4-dinitrofenylhydrazínom. Z hydrazónov sme uvoľnili karbonylové zlúčeniny kyselinou α -ketoglutárovou a metódou head space sme zistili prítomnosť asi 15 karbonylových zlúčenín (obr. 4).

Pri hodnotení prchavých látok v kvetoch bazy chabzdovej a bazy čiernej sme si vedomí toho, že sama identifikácia porovnaním hmotnostných spektier nemu-



Obr. 4. Chromatografický záznam karbonylových zlúčenín uvoľnených z 2,4-dinitrofenylhydrazónov, head space technika, detektor FID, Carbowax 20M, 50 m kapilárna kolóna.

Fig. 4. Chromatogram of carbonyl compounds released from 2,4-dinitrophenyl hydrazones, head space technique, FID detector, Carbowax 20M, capillary column of 50 m.

sí byť celkom spoľahlivá, pretože hmotnostné spektrá v knižnici počítača boli zhotovené na vysokorozlišovacích veľkých hmotnostných spektrometroch, ktorých účinnosť je vyššia ako hmotnostného detektora zabudovaného do plynového chromatografu. Niektoré elučné údaje sme porovnávali aj s údajmi v literatúre, zaoberajúcej sa analýzou prchavých látok kvetov bazy čiernej. Preto okrem priamych analýz pôvodného pentánového extraktu plynovou chromatografiou sme časť pentánového extraktu rozdelili na dve frakcie cez stĺpec silikagél. Získali sme tak uhľovodíkovú a kyslíkatú frakciu. Táto technika umožňuje detailnejšie rozdelenie získaných prchavých látok. Osvedčila sa najmä

pri vzorkách s bohatou zmesou oboch typov látok. Podrobnejšie výsledky týchto analýz spracujeme osobitne.

Literatúra

1. OGNÝANOV, I. a kol., Riv. Hal. Essenze et Aerosols, 61, 1979, s. 114.
2. KRESÁNEK, J.—KREJČA, J.: Atlas liečivých rastlín a lesných plodov. Martin, Osveta 1977.
3. TUNMAN, P.—GRIMM, H. J., Arch. Pharm., 307, 1974, s. 966.
4. SKREDE, G. a kol., J. Sci. Food Agric., 35, 1984, s. 332.
5. NSIBA-LUBAKI, M. a kol., Planta, 168, 1986, s. 113.
6. VELÍŠEK, J.—KUBELKA, V.—PUDIL, F.—SVOBODOVÁ, Z.—DAVÍDEK, J., Lebensm.-Wiss. u. -Technol., 14, 1981, s. 309.
7. EBERHARDT, R.—PHANNHAUSER, W., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 181, 1985, s. 97.
8. TOULEMONDE, B.—RICHARD, H. M. J., J. Agric. Food Chem., 31, 1983, s. 365.
9. PRÍBELA, A.—GREIF, G.—PÍRY, J.: Spôsoby izolácie aromatických látok z čiernych ríbezli. In: Aromatické látky v potravinách, Banská Bystrica 1989, s. 72.
10. PRÍBELA, A.—ĎURČANSKÁ, J.: Zhodnotenie komerčných koncentrátov aromatických látok. In: Zborník z vedeckej konferencie pri príležitosti 45. výročia založenia Katedry chémie a technológie sacharidov a potravín, Bratislava 1989, s. 127.

Do redakcie došlo 20. 7. 1990

Летучие вещества цветов бузины травянистой

Резюме

Изолировались летучие вещества из цветов бузины травянистой (*Sambucus ebulus* L.) и сравнивались с летучими веществами цветов бузины черной (*Sambucus nigra* L.). Выяснилось, что число летучих веществ бузины травянистой значительно выше, чем у бузины черной. Разделением пентановых экстрактов газовой хроматографией и идентификацией массовым детектором определено, что приблизительно 1/3 компонентов в экстракте цветов бузины черной отсутствует и очень мало компонентов, которые определились в цветах бузины черной, не появляются у бузины травянистой. Большинство распределенных летучих веществ находится в обоих сортах бузины. Количественно отдельные компоненты значительно отличались между обоими сортами.

Volatile substances in danewort flowers

Summary

Volatile substances have been isolated from danewort flowers (*Sambucus ebulus* L.) and they have been compared with those obtained from elderberry flowers (*Sambucus nigra* L.). It was shown that the number of volatile substances in danewort is much higher than in elderberry. It was determined (using the gas chromatography for pentane extracts separation and identification by means of mass detector) that approximately 1/3 of components in danewort flower extracts miss. Only few components which were determined in elderberry flowers don't occur in danewort flowers, too. These both species contain the major part of separated volatile components, however, quantitative amounts of respective components were different.