



Pracownia studencka
Zakład Analizy Środowiska

Ćwiczenia laboratoryjne - teoria

Olejki eteryczne i terpeny

ANALIZA PRODUKTÓW POCHODZENIA NATURALNEGO

Gdańsk, 2013

1. Wprowadzenie

Olejki eteryczne występujące w świecie roślinnym są to mieszaniny substancji lotnych o różnym charakterze chemicznym, charakteryzujące się silnym, na ogół przyjemnym zapachem. Jest to bardzo heterogenna grupa substancji roślinnych. Podstawą jej wyróżnienia jest zespół cech fizykochemicznych oraz technologia otrzymywania, polegająca najczęściej na destylacji z parą wodną. Do ogólnych charakterystycznych cech fizykochemicznych olejków należą: płynna konsystencja, lipofilność, lotność (odróżnienie od tłuszczów), czynność optyczna i charakterystyczny zapach.

Olejki eteryczne od dawna znane są jako zapachowe substancje roślinne używane do celów kosmetycznych, dezynfekujących i leczniczych. Ze względu na łatwość otrzymywania z roślin przez destylację z parą wodną należały do najlepiej poznanych produktów świata roślinnego, chociaż skład chemiczny poznano dopiero później.

Pod względem chemicznym olejki eteryczne stanowią wieloskładnikowe mieszaniny związków mono-, seskwi- i (rzadziej) diterpenowych (olejki terpenowe) lub związki pochodnych fenylopropanu (olejki nieterpenowe). W nich składzie stwierdzono obecność związków o charakterze węglowodorów, alkoholi, aldehydów, ketonów, estrów i eterów. Oprócz wymienionych związków terpenowych i pochodnych fenylopropanu, spotyka się również w olejkach substancje siarkowe (olejki gorczyczne), azotowe, pochodne acetyleny, tropolony, kumaryny, kwasy organiczne i inne.

W skład jednego olejku może wchodzić kilkadziesiąt różnych związków, jednakże w większości z nich występuje dominujący składnik, np. (-)-mentol w olejku miętowym *Oleum Menthae pipertae*, nadający zapach olejkowi. Często olejek miętowy służy jako materiał wyjściowy do izolowania (-)-mentolu - jego głównego składnika. Ogółem poznano dotychczas ponad 1500 związków wchodzących w skład różnych olejków eterycznych.

Procentowy udział poszczególnych składników w olejku jest zmienny i zależy od wielu czynników, m.in. od odmiany lub rasy chemicznej rośliny, stadium wegetacji, pochodzenia geograficznego surowca, a także czynników genetycznych (genotyp). Zwykle klasyfikuje się olejki na podstawie głównego składnika, np. mentolu, tymolu, cyneolu, eugenolu.

Olejki eteryczne są wydzielinami roślinnymi o niewyjaśnionej w pełni roli fizjologicznej. Wytwarzane olejki mogą odgrywać pewną rolę w życiu rośliny, jak przywabianie owadów, ochrona przed pasożytami, zmniejszenie parowania, zasklepianie ran i wpływ na rośliny konkurencyjne. Biogeneza poszczególnych składników olejków przebiega zgodnie z ogólną drogą biogenezy terpenoidów lub pochodnych fenylopropanu.

Olejki eteryczne są metabolitami wtórnymi zlokalizowanymi w tworach tkanki wydzielniczej egzogennej lub endogennej. Wydzielanie się olejków było przedmiotem wielu badań i poglądów, m.in. Tschircha, który przyjmował istnienie w ścianach komórkowych tzw. warstwy żywicorodnej.

W świetle nowszych badań ten pogląd nie ma uzasadnienia. Wytwarzanie się olejku eterycznego ma miejsce w cytoplazmie komórkowej i może odbywać się w różny sposób. Według Moritza wyróżnia się 4 typy wytwarzania się olejku w komórkach i ewentualnie wydzielania go przez ściany komórkowe.

1. Wytwarzanie się wydzieliny w komórkach wyściółki (epitelu) i wydzielanie jej przez ścianę komórkową do przestrzeni międzykomórkowej lub do przestrzeni między ścianą komórkową a kutykulą.
2. Degeneracja treści komórkowej i wytworzenie się wydzieliny przy jednoczesnym skorkowaceniu ściany komórkowej.
3. Degeneracja treści komórki z jednoczesnym wytwarzaniem się wydzieliny wraz z degeneracją ściany komórkowej i powstawaniem wypełnionej wydzieliną przestrzeni wewnątrzkomórkowej.
4. Odrzucenie całych, wypełnionych wydzieliną komórek wchodzących w skład wosków gruczołowych.

W związku z powyższymi możliwościami tworzenia się wydzielin spotykamy różne twory tkanki wydzielniczej, jak włoski gruczołowe, gruczoły olejkowe, komórki olejkowe, przewody i kanały olejkowe i żywiczne, a także zbiorniki olejkowe schizogeniczne lub lizygeniczne (szczegółowe omówienie znajduje się w podręcznikach botaniki farmaceutycznej).

2. Rozpowszechnienie olejków eterycznych w świecie roślinnym

Olejki eteryczne należą do bardzo rozpowszechnionych produktów metabolizmu wtórnego roślin. Za olejkowe gatunki roślin uważa się takie, które zawierają powyżej 0,01% olejku. Szczególnie obfitują w gatunki roślin olejkodajnych następujące rodziny:

- *Pinaceae* (rodzaje: *Pinus*, *Abies*, *Picea*, *Larix*)
- *Cupressaceae* (rodzaj: *Juniperus*)
- *Lauraceae* (rodzaj: *Cinnamomum*)
- *Umbelliferae* (szczególnie owoce i korzenie wielu gatunków z rodzin: *Carum*, *Pimpinella*, *Anethum*, *Angelica*)
- *Myrtaceae* (rodzaje: *Eucalyptus*, *Syzygium*)
- *Labiatae* (rodzaje: *Mentha*, *Salvia*, *Lavandula*, *Origanum*, *Melissa*)
- *Rutaceae* (rodzaje: *Citrus*, *Ruta*)
- *Compositae* (rodzaje: *Artemisia*, *Arnica*)
- *Zingiberaceae* (rodzaje: *Zingiber*, *Curcuma*)

Zawartość olejku może sięgać 20%, np. w pączkach kwiatowych *Syzygium aromaticum*. Olejki o

silnym zapachu mogą ujawniać swoją obecność zapachem już przy zawartości 0,01%, np. kwiaty róż (*Oleum Rosae*). W różnych organach tego samego gatunku rośliny mogą występować olejki o różnym składzie, np. w korze cynamonowca *Cinnamomum ceylanicum* olejek zawiera głównie aldehyd cynamonowy, liście natomiast obfitują w olejek, którego głównym składnikiem jest eugenol.

Przykładem występowania ras chemicznych wśród roślin olejkodajnych może być krwawnik pospolity, *Achillea millefolium*. W obrębie tego gatunku występują osobniki zawierające olejek z azulenem lub bezazulenowy. Gatunek eukaliptusa *Eucalyptus dives* obejmuje rasy chemiczne wytwarzające olejki o różnym składzie chemicznym, zawierające głównie piperiton, cyneol lub α -felandren. Nasiona pietruszki *Petroselinum sativum* mogą zawierać olejek z apiolem jako głównym składnikiem, mirystycyną lub 1-allilo-2,3,4,5-tetrametoksybenzenem.

3. Zastosowanie olejków eterycznych

1. Środki drażniące skórę: wywołują zaczerwienienie skóry, nieraz stany zapalne i wytworzenie się pęcherzy. Tego typu właściwości mają olejki eteryczne zawierające jako główne składniki m.in. pinen, limonen, kamforę, borneol i cyneol.
2. Środki moczopędne: poprzez drażnienie kanalików nerkowych powodują zwiększenie wydzielania moczu. Te właściwości ma większość olejków, a zwłaszcza *Oleum Juniperi*. Przeważnie jednak w tym celu są używane surowce olejkowe o łagodniejszym działaniu.
3. Środki wykrztuśne: wywierają działanie przez drażnienie błony śluzowej żołądka. Tego typu działanie wywierają szczególnie olejki Baldaszkowatych *Umbelliferae* (*Oleum Anisi*, *Oleum Foeniculi*, a także olejki zawierające cyneol.
4. Środki przeciwzapalne: tego typu działanie wywierają niektóre olejki zawierające azuleny.
5. Środki żółciopędne i żółciotwórcze: takie działanie reprezentuje m.in. olejek mięty pieprzowej *Oleum Menthae piperitae* lub jego główny składnik – mentol, poza tym lotne substancje siarkowe korzeni czarnej rzodkwi, a także niektóre składniki olejków, jak borneol fenchon, pipeny i terpineol. Ostatnio te właściwości są szeroko wykorzystywane w licznych preparatach kompleksowych zawierających olejki lub ich składniki (Rowachol, Terpichol, Terpinex).
6. Leki spazmolityczne: ten typ działania zaczyna się w obrębie przewodu pokarmowego. Wywierają go m.in. takie surowce olejkowe jak *Anthodium Chamomillae*, *Fructus Carvi*, *Fructus Foeniculi* i inne.
7. Środki przeciworobacze: takie działanie na owsiki wywiera olejek komosowy - *Oleum Chenopodii* z askarydolem, obecnie mniej stosowany ze względu na swoją toksyczność oraz olejki zawierające tujon, np. *Flos Tanacetii*, a także siarczki allilowe *Bulbus Allii sativi*.
8. Środki antyseptyczne: działanie takie wywierają głównie olejki zawierające dużo związków

fenolowych, a więc *Oleum Thymi* oraz *Oleum Caryophylli* lub ich główne składniki: tymol i eugenol.

9. Inne typy działania, np. działanie uspakajające wykazuje *Oleum Valerianae* (estry borneolu), działanie poronne wykazują: olejek jałowca sawiny *Oleum Sabinae* oraz apiol z olejku pietruszki *Oleum Petroselini*.

Bardzo wiele olejków ma charakter aromatyzujący i stosuje się je jako dodatek poprawiający smak i zapach leków oraz pobudzający łaknienie, np. *Oleum Aurantii*, *Oleum Citri*, *Oleum Rosae*, *Oleum Zingiberis* i inne. Znaczenie olejków w kosmetyce jest olbrzymie. Wykorzystuje się tu m.in.: *Oleum Bergamottae*, *Oleum Geranii*, *Oleum Menthae*, *Oleum Rosae* i inne.

5. Właściwości fizykochemiczne, farmakologiczne i lecznicze

Olejki eteryczne mają w temperaturze pokojowej zwykle konsystencję płynną oleistą, czasem zestalającą się. Zwykle są lotne z parą wodną i zawierają składniki o temperaturze wrzenia 50-320°C. Mogą być bezbarwne, czasem brunatnawe, ciemnoniebieskie lub zielone. Gęstość olejków zwykle wynosi poniżej 1 g/ml. Są niemal nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne - w alkoholu etylowym i tłuszczach.

Olejki eteryczne są głównymi składnikami czynnymi wielu surowców farmakognostycznych określanych jako surowce olejkowe mające duże zastosowanie w leczeniu (tab. 1, tab. 2).

Tabela 1. Ważniejsze surowce olejkowe.

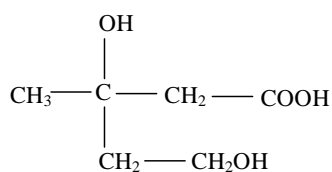
Surowiec	Zawartość olejku [%]	Główny składnik olejku
koszyczek arniki	0,04-0,14	tymol, ester metylowy tymolu
koszyczek rumianku	0,5-1,5	α -bisabolol
liść melisy	0,01-0,1	cytral
liść mięty pieprzowej	1,0-2,0	D (-)-mentol
liść szalwii	1,0-2,5	α - i β -tujon
owoc anyżu	1,5-3,0	anetol
owoc kminku	3,0-7,0	D (+)-karwon
owoc kolendry	0,3-1,2	D (+)-linalol
owoc kopru włoskiego	3,0-6,0	trans-anetol
ziele piołunu	ok. 0,5	tujon, tujol
ziele krwawnika	0,25-0,5	chmazulen
ziele tymianku	0,5-2,0	tymol
owocnia pomarańczy	1,0-2,5	(+)-limonen
korzeń omanu	1,0-3,0	Alantolakton
korzeń lubczyka	0,5-1,0	Ftalidy
korzeń kozłka lekarskiego	0,5-2,0	Estry borneolu
kłącze tataraku	1,5-4,0	β -azaron

Tabela 2. Ważniejsze olejki eteryczne.

Olejek	Roślina macierzysta	Główny składnik olejku
anyżowy	<i>Pimpinella anisum</i>	anetol, aldehyd anyżowy
cytrynowy	<i>Citrus limon</i>	limonen, cytral
eukaliptusowy	<i>Eucalyptus globulus</i>	cyneol
kopru włoskiego	<i>Foeniculum capillaceum</i>	anetol
mięty pieprzowej	<i>Mentha piperita</i>	mentol
tymiankowy	<i>Thymus vulgaris</i>	tymol
tatarakowy	<i>Acorus calamus</i>	β-azaron
kminkowy	<i>Carum carvi</i>	karwon
goździkowy	<i>Syzygium aromaticum</i>	eugenol
jałowcowy	<i>Juniperus communis</i>	α-pinen, kadinen
lawendowy	<i>Lavandula officinalis</i>	linalol
kosodrzewinowy	<i>Pinus montana</i>	estry borneolu
sosnowy	<i>Pinus silvestris</i>	α-pinen

6. Skład chemiczny olejków eterycznych

Składniki olejków eterycznych wywodzą się od izopentenolu, czyli nienasyconej 5-węglowej jednostki, powstającej w roślinach poprzez kwas mewalonowy. Biosynteza difosforanu izopentenylu (IPP) oraz jego izomeryzacja do difosforanu dimetyloallilu (DMAPP), rozpoczyna się od kondensacji trzech cząsteczek acetylo-S-CoA. Produktami pośrednimi tej drogi są: acetyloacetylo-S-CoA, 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-S-CoA oraz kwas mewalonowy (Rys. 1).



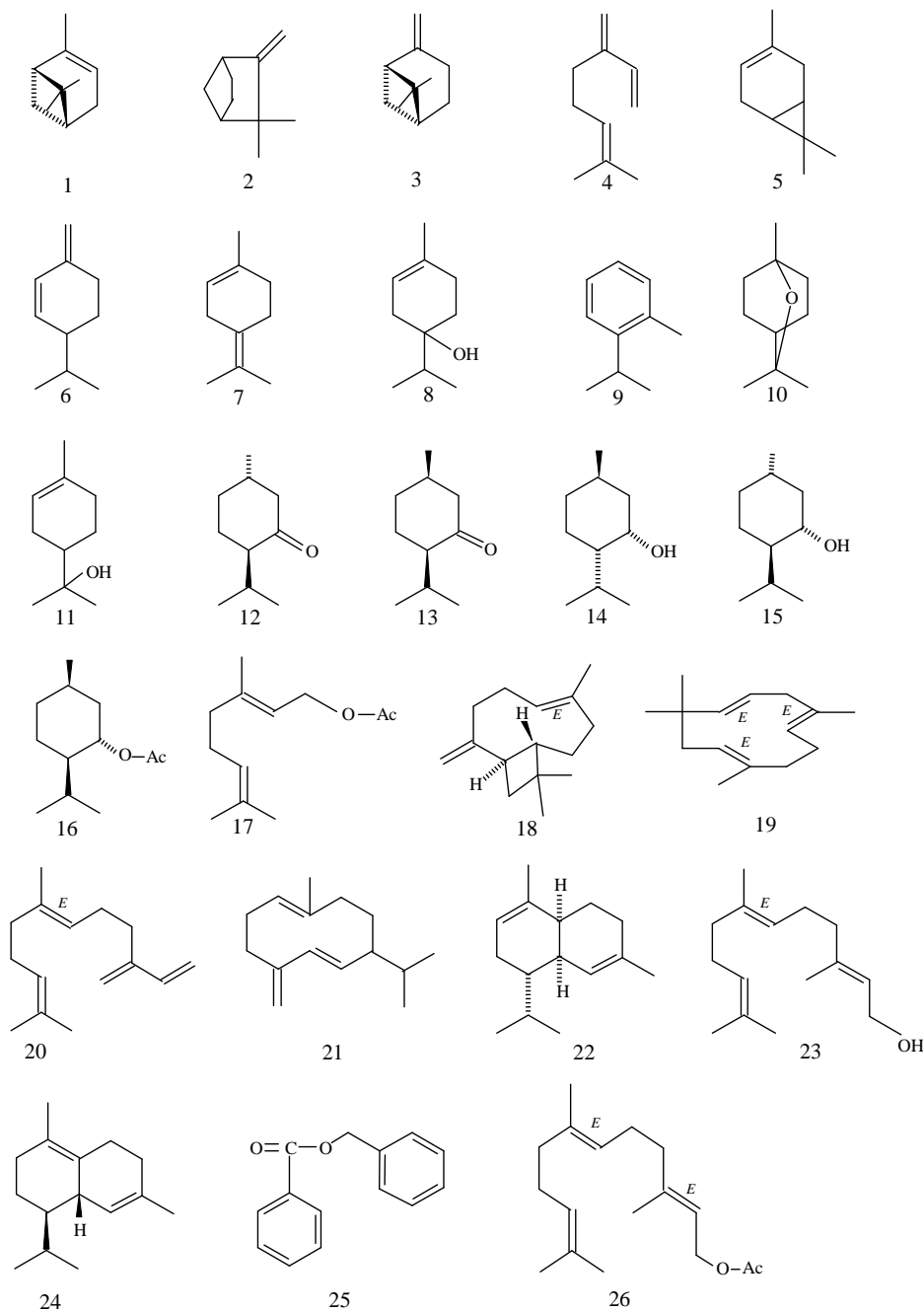
kwas mewalonowy

Rys. 1 Wzór kwasu mewalonowego

Terpeny stanowią wielką grupę typowych składników roślinnych, zbudowanych z jednostek C₅, z ewentualnymi dalszymi modyfikacjami. Terpeny dzieli się zależnie od liczby skondensowanych jednostek C₅ na: hemiterpeny, monotereny, seskwiterpeny, diterpeny, triterpeny, tetraterpeny i politerpeny. Składnikami olejków eterycznych są głównie monotereny i

seskwiterpeny oraz rzadziej diterpeny.

Przykładowe struktury terpenów obecnych w olejkach eterycznych roślin przedstawiono na rysunku 2.

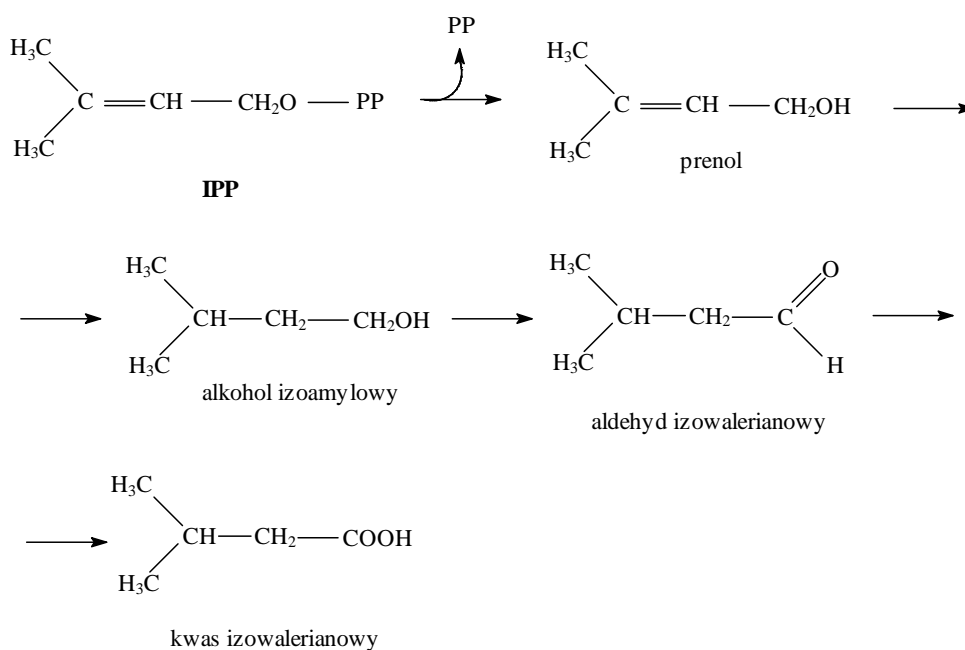


Rys. 2 Typowe struktury składników olejków eterycznych.

1. α -pinen 2. Kamfen 3. β -pinen 4. Myrcen 5. karene $\langle\Delta-3\rangle$ 6. β -felandren 7. Terpinolen 8. terpin-4-ol 9. o-cymen 10. Cyneol $\langle 1,8\rangle$ 11. α -terpineol 12. Menton 13. Izomenton 14. neomentol 15. Mentol 16. Octan izomentylu 17. Octan geranylu 18. Kariofilen $\langle E\rangle$ 19. α -humulen 20. β -farnezen $\langle E\rangle$ 21. Germakren D 22. τ -muurolen 23. (E,E)- α -farnezol 24. Δ -kadyne 25. octan benzylu 26. (E,E) octan farnezyłu.

6.1 Hemiterpeny

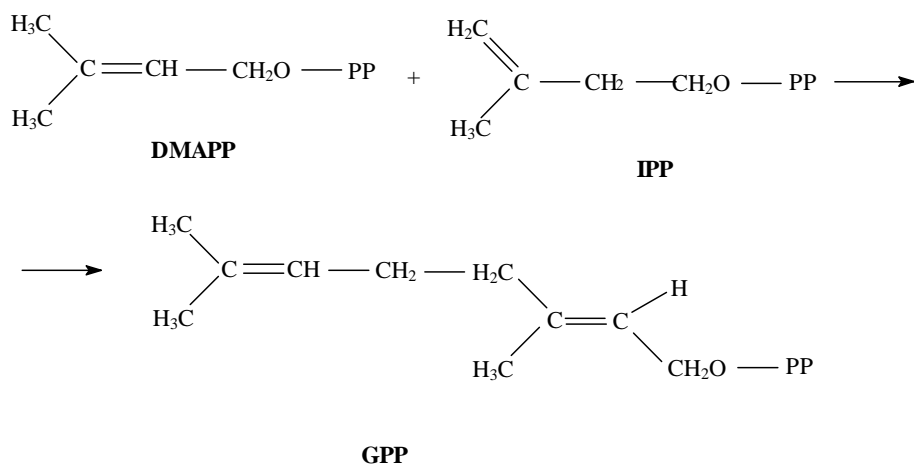
Najprostsze związki z grupy terpenów stanowią hemiterpeny, które wywodzą się bezpośrednio od difosforanu izopentenyłu (IPP) lub dimetyloallilu (DMAPP), bądź od jednego z produktów pośrednich na drodze ich biosyntezy, m.in. od kwasu mewalonowego. Znanych jest sporo związków C₅, które pochodzą od IPP, DMAPP lub od mewalonianu. Również niektóre związki C₄ powstały (na drodze eliminacji C₁) z wymienionych substratów. Związkami wywodzącymi się bezpośrednio z DMAPP są: preniol, alkohol izoamyłowy, aldehyd izowalerianowy, kwas senecjowy i kwas izowalerianowy. Wzajemne przemiany hemiterpenów przedstawiono na rysunku 3:



Rys. 3 Synteza i przemiany hemiterpenów.

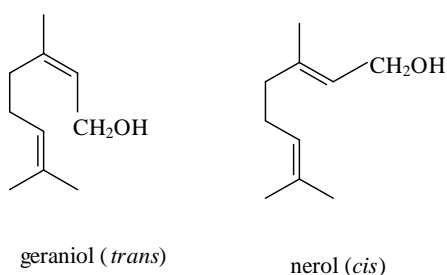
6.2 Monoterpeny

Monoterpeny, czyli związki C₁₀H₁₆ są izolowane z licznych gatunków, jako główne składniki olejków eterycznych. Związkiem wyjściowym w syntezie monoterpenów jest difosforan geranylu (GPP). Jest on syntezowany w wyniku kondensacji pirofosforanu izopentenyłu (IPP) lub dimetyloallilu (DMAPP), zgodnie z poniższym schematem (Rys. 4):



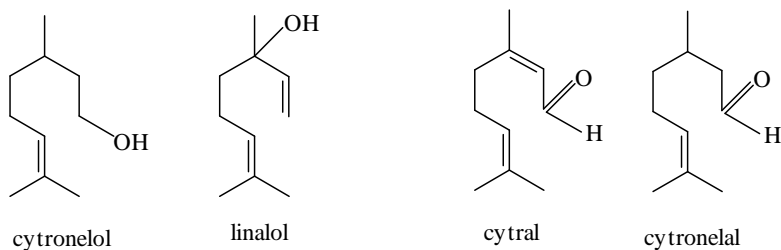
Rys. 4 Synteza difosforanu geranylu (GPP).

Przedstawiona reakcja jest katalizowana przez prenylo-prenylotransferazę, a jej produktami są dwie izomeryczne formy otwarte: forma *trans*, czyli geraniol (geranylodifosforan) oraz forma *cis*, czyli nerol (nerylodifosforan) (Rys. 5):



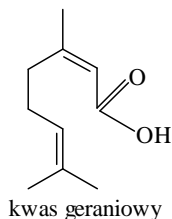
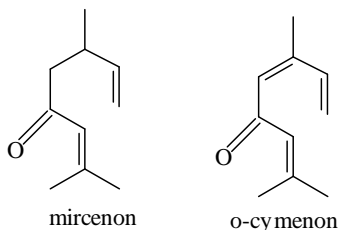
Rys. 5 Struktury geraniolu i nerolu.

Przez uwodornienie jednego z podwójnych wiązań lub przeniesienie grupy alkoholowej, a także jej utlenienie do grupy aldehydowej, ketonowej czy karboksylowej powstaje znaczna liczba prostych monoterpenów. Spośród tych związków warto wymienić: cytronelol i linalol (alkohole), cytral i cytronelal (aldehydy), tageton, mircenon i *o*-cymenon (ketony) oraz kwas geraniowy. Innego rodzaju przemianą jest odwodnienie (z grup OH), które prowadzi do wytworzenia dodatkowego podwójnego wiązania. W ten sposób powstają np.: β -mircen, *o*-cymen. Ponadto znane są również monoterpeny nietypowe, tworzące się według odmiennego mechanizmu kondensacji jednostek C₅, a także duża grupa monoterpenów cyklicznych, powstających w wyniku cyklizacji, często indukowanej przez światło. Struktury chemiczne najczęściej spotykanych monoterpenów przedstawiono na rysunku 6:



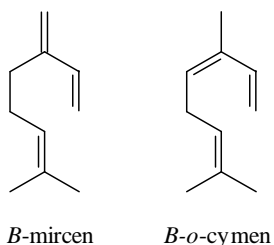
Alkohole

Aldehydy



Ketony

Kwas



Węglowodory

Rys. 6 Struktury chemiczne monoterpenów.

Monoterpeny typowe

Z pochodnych węglowodorów otwartych, mircen jest głównym składnikiem olejku liści laurowych i chmielu. Ze składników cyklicznych największe znaczenie mają: D-limonen, stanowiący ponad 90% olejku pomarańczowego oraz jego forma L, występująca w terpentynie i amerykańskim olejku miętowym, a także γ -terpinen i α -felandren, których pochodne występują w olejku cytrynowym. Interesujące są też związki o odmiennym układzie atomów węgla, występujących poza pierścieniem, jak α - i β -pinen oraz kamfen. Są to składniki terpentyny, olejku jodłowego i lawendowego. Poza wymienionymi już geraniolem i nerolem, znane są inne pochodne o charakterze alkoholi, powstające przez wysycenie podwójnych wiązań (cytronellol), lub przez przeniesienie grup OH (linalool). Utlenienie grup OH prowadzi do powstania grup aldehydowych. Związki takie szczególnie obficie występują w rodzajach *Citrus* i *Eucalyptus*, a najbardziej znane to cytral i citronelal. Spotykane są również pochodne zawierające grupy ketonowe: tageton, mircenon i o-cymenon.

Monoterpeny nietypowe

Monoterpeny nietypowe mają budowę, która nie pasuje do klasycznej reguły izoprenowej,

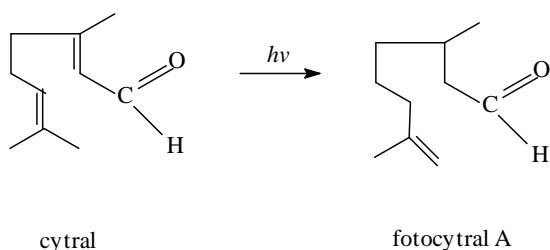
ani do dotychczas znanych schematów biosyntezy, jednakże ich pochodzenie od typowych jednostek C₅ jest niewątpliwe. Najbardziej znane monoterpény nietypowe to *Artemisia*-keton wyizolowany z bylicy rocznej i lawandulol występujący w lawendzie oraz w niektórych roślinach z rodziny szorstkolistnych.

Monoterpeny cykliczne

Obok najprostszyc monoterpenuw niecyklicznych, ktorzych obecnořc stwierdzono głównie w olejkach kwiatowych i owocowych, spotykane sã dořc powszechnie monoterpény cykliczne. Stanowiã one skłãdniki zarówno olejków eterycznych, jak i żywic. Monoterpeny cykliczne można podzielić na:

- monocykliczne o budowie typowej,
- monocykliczne o budowie nietypowej,
- dicykliczne,
- pochodne epoksydowe i nadtlenki,
- zwiãzki o charakterze irydoidów.

Mechanizm cyklizacji monoterpenuw nie został dotychczas wyjařniony w pełni, jednak wykazano istnienie okreřlonych systemów enzymów, które katalizujã tego typu przemiany. Znane sã teź cyklizacje indukowane przez Źwiatło, np. przekształcenie cytralu w fotocytral (Rys. 7)



Rys. 7 Indukowana przez Źwiatło przemiana cytralu w formę cykliczną.

Wydaje się jednak, że indukowanie przez Źwiatło jest ograniczone do roślin wyższych. W wyniku cyklizacji enzymatycznej powstajã z reguły ukłãdy cykliczne sześcioczłonowe, które biogenetycznie mogã wywodzić się od geraniolu lub nerolu. Podobnie jak monoterpény otwarte, równieź i cykliczne występujã na różnym stopniu utlenienia. Biogenetycznie najbliźej cyklizacji znajdujã się alkohole, z ktorzych naleźy wymienić karweol (izolowany z kminku zwyczajnego) i izomeryczny z nim mentol (główny skłãdnik olejku miętowego).

Monoterpeny policykliczne

Zwiãzki tej grupy powstajã w naturze dzięki rozlicznym moźliwościm pofãldowania łańcuchów monoterpenuw, przy czym mogã się tworzyć zasadniczo dwa typy zwiãzków:

- zawierające pierścienie: 6-członowy i 3- lub 4-członowy (np. sabinen),
- zawierające dwa pierścienie 5-członowe (borneol i kamfen).

Sabinen i sabinol zawierają w swoim składzie pierścienie: cykloheksanowy i cyklopropanowy. Związki te występują w żywicy jałowca. Do tej grupy należą też: tujon występujący w żywotnikach i Δ^3 -karan oraz jego liczne pochodne np. Δ^3 -karen, obecne powszechnie w sosnach.

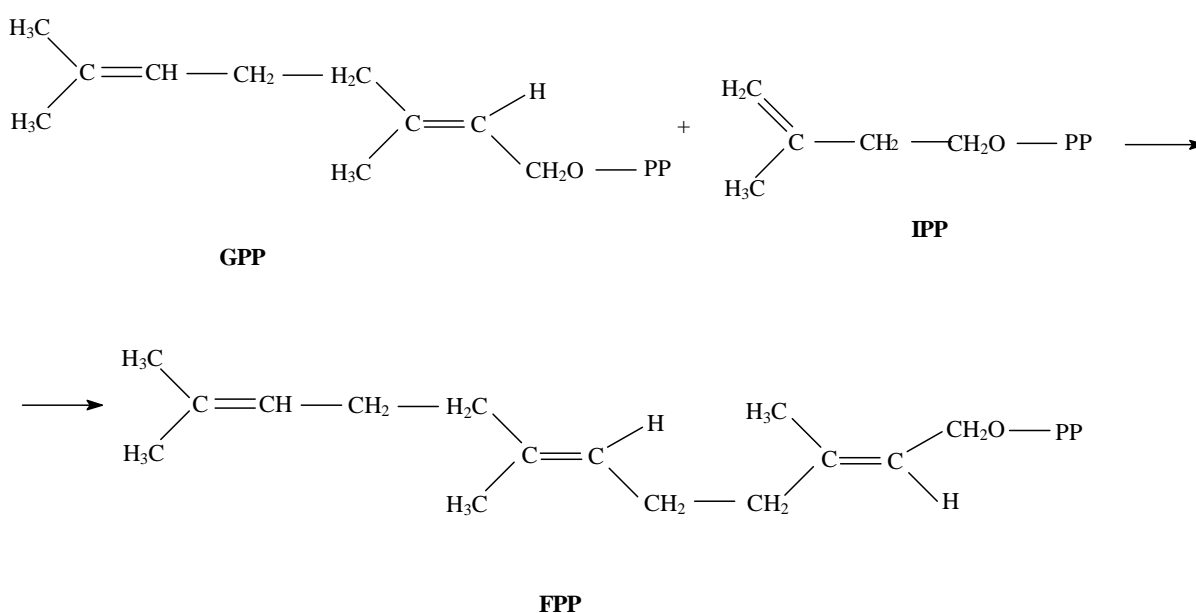
Epoksydy monoterpenów

Monoterpeny cykliczne ze względu na sprzyjający układ cząsteczek, mogą łatwo tworzyć epoksydy. Mostek tlenowy albo spina pierścień wewnątrz, albo wiąże łańcuch boczny z pierścieniem. Pierwszy typ reprezentuje 1,4-cineol, który występuje w pieprzu kubeba oraz askaridol, znaleziony w komosie piżmowej. Natomiast do związków drugiego typu należy 1,8-cineol, wyizolowany z eukaliptusów.

6.3 Seskwiterpeny

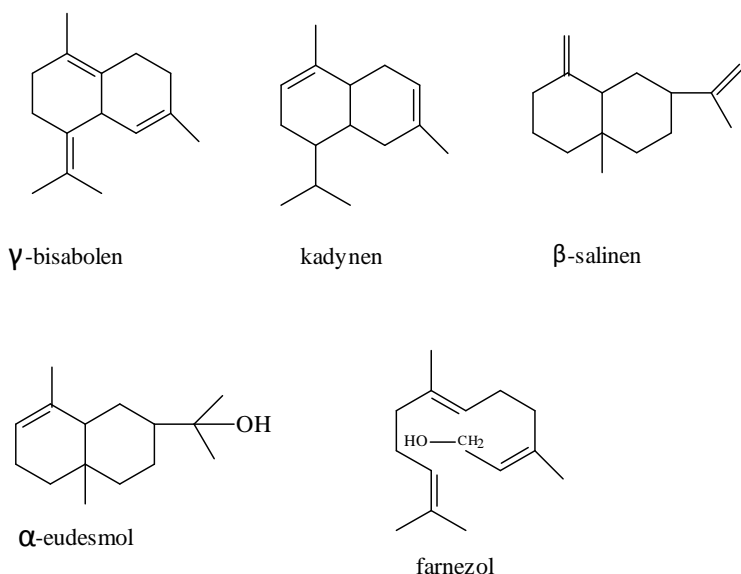
Seskwiterpeny to grupa związków zbudowanych z układu 15-węglowego, z reguły cyklicznego. Związki te pochodzą z kondensacji trzech reszt hemiterpenowych. Znanych jest około 200 podstawowych struktur seskwiterpenów. W obrębie każdej z nich występują związki o różnym stopniu utlenienia, wchodzące dodatkowo w połączenia o charakterze estrów, eterów itp., a niezależnie od tego występują liczne laktony seskwiterpenów.

Związkiem wyjściowym w syntezie seskwiterpenów jest difosforan farnezyli (FPP), występujący niezależnie w formach *cis* i *trans* oraz jego izomer - difosforan nerolidyli (NPP). Biosynteza FPP odbywa się na drodze kondensacji difosforanu geranyli (GPP) z IPP (Rys. 8).



Rys. 8 Synteza difosforanu farnezyli.

Najprostsze seskwiterpeny zostały przedstawione na rysunku 9:



Rys. 9 Struktury wybranych seskwiterpenów mono- i dicyklicznych.

Przedstawione seskwiterpeny mono- i dicykliczne: kadyne, γ -bisabolene, β -salinen, α -eudesmol i farnesol mają znacznie wyższą temperaturę topnienia od monoterpenów, ale również są lotne z parą wodną i mogą być składnikami olejków eterycznych. Najprostszym z wymienionych jest γ -bisabolene izolowany ze skórek owoców cytryny oraz jego pochodne: γ -kurkumina, występująca w ostrzyżu wonnym i turmeron izolowany z ostrzyżu długiego. Do pochodnych monocyklicznych seskwiterpenów należy także kwas abscysynowy – związek o właściwościach regulacyjnych. Jest on odpowiedzialny za przechodzenie roślin w stan spoczynku zimowego. Z seskwiterpenów dicyklicznych należy wymienić α -kadyne, izolowany z pieprzu kubebry lub karotol otrzymany z marchwi. Poza wymienionymi na uwagę zasługują niektóre układy tricykliczne – substancje o szkieletach nietypowych, a wśród nich składniki olejku wetiwerowego, niektóre gorzkie składniki chmielu, pochodne dihydro- β -agarofuranowe.

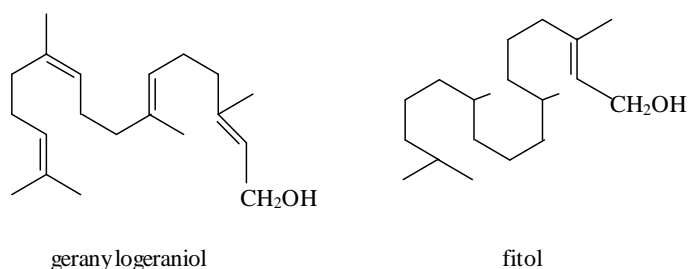
Wielokrotnie większą grupę, niż dotychczas omówione spośród seskwiterpenów, stanowią ich laktony, które występują powszechnie w roślinach wyższych i niższych. Są to substancje: bezbarwne, gorzkie, rozpuszczalne w tłuszczach, wywodzące się od difosforanu trans-trans-farnezyli i powstające na drodze enzymatycznej cyklizacji oraz utlenienia modyfikującego ich konformację. Do głównych typów układów podstawowych należą:

- germakranolidy,
- elemanoidy,
- eudesmanolidy,
- kadynanolidy,
- gwajanolidy.

Omawiane substancje wykazują wielostronną aktywność biologiczną. Zidentyfikowano wśród nich: związki o działaniu kancerostatycznym, inhibitory wzrostu bakterii, fitotoksyny, antybiotyki, czynniki chroniące skórę przed pasożytami, alergeny wywołujące podrażnienie skóry, substancje chroniące przed owadami i związki toksyczne dla kręgowców.

Diterpeny 6.4

Do diterpenów należą związki o różnorodnej funkcji i budowie, takie jak: hormony (gibereliny, kwasy trisporowe), witaminy (grup A, E i K), chromoforowe składniki purpury wzrokowej (retynina), alkoholowy składnik chlorofilów (fitol), kwasy żywiczne (kwas abietynowy), alkaloidy (koniina), czynniki słodzące (stewiozydy) i wiele innych o nieustalonej funkcji. Według przyjętego schematu biosyntezy diterpeny wywodzą się od geranylogeraniolu, który powstaje w reakcji przedłużania łańcucha prenylowego z udziałem difosforanu farnezyli i IPP. Reakcję katalizuje transferaza prenylowa. Transferazy tego rodzaju zostały wyizolowane z różnych organizmów żywych, m.in. z drożdży, wątroby i licznych roślin wyższych. Związkiem wyjściowym w syntezie diterpenów jest geranylo-geranylo-PP (GGPP), który przez odłączenie reszty difosforanowej (z udziałem difosfoesterazy) przechodzi w geranylogeraniol (Rys. 10). Wolny geranylogeraniol występuje w pomidorach. Substancją o strukturze niecyklicznej, mającą bardzo duże znaczenie biologiczne jest fitol (Rys. 10) – alkohol wchodzący w skład chlorofilów oraz witamin grup E i K. Podobnym związkiem o niecyklicznej strukturze jest geranylolinalool, który wyizolowano z olejku jaśminowego. Jednakże składniki niecykliczne spotykane są stosunkowo rzadko. Natomiast znacznie częściej występują składniki cykliczne, które dzielą się na mono-, di-, tri- tetra- i pentacykliczne. Powstają one przez stopniową cyklizację GGPP poprzez izomeryczny difosforan geranylolinaloolu, który następnie cyklizuje do dicyklicznego difosforanu labdadienyli i dalej do związków o większej liczbie pierścieni. Labdadien jest punktem wyjścia do syntezy giberelin, natomiast tricykliczny pimaradien stanowi macierzystą strukturę tzw. kwasów żywicznych (pimapowy, abietynowy). Diterpenem monocyklicznym jest α -kamforen o nieregularnej budowie, znaleziony w kamforowcu lekarskim, diterpenem dicyklicznym - manool, zawarty w żywicy cisowatych. Znane są również liczne diterpeny o większej liczbie pierścieni. Przedstawicielami związków tetracyklicznych są np.: filokladyna, karnozol i stewiol.



Rys. 10 Niecykliczne diterpeny.

7. Główne składniki olejków eterycznych wybranych gatunków roślin

Poniżej podano skład procentowy tylko głównych składników olejków eterycznych wybranych gatunków roślin. W skład tych olejków wchodzi wiele związków, które występują w śladowych ilościach.

Olejek sosnowy

W tabeli 3 podano zawartość procentową głównych składników dwóch olejków otrzymanych z igieł i gałęzi sosny (*Pinus peuce* Grisebach) rosnącej w północnej Grecji (Koukos, 2000) oraz dwóch olejków otrzymanych z drewna sosny rosnącej w Brazylii (*Pinus Caribaea* Var. *Hondurensis*) i sosny rosnącej w Hiszpanii (*Pinus Pinaster* Var. *Mediterranea*) (Vallejo i inni, 1994). Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że skład zależy od części rośliny, z której olejek pochodzi oraz od gatunku sosny.

Tabela 3 Skład olejków z igieł i gałęzi *P. peuce* Grisebach oraz z drewna *P. caribaea* i *P. pinaster*

Związek	Gatunek sosny			
	<i>P. peuce</i> Grisebach igły	<i>P. peuce</i> Grisebach gałęzie	<i>P. caribaea</i>	<i>P. pinaster</i>
α -pinen	23,07	7,38	3,64	11,72
kamfen	5,52	*	*	*
β -pinen	22,00	12,46	*	2,16
α -mircen	2,04	3,41	*	*
Δ -3-karen	*	2,58	*	*
β -felandren	6,78	26,93	*	5,68
octan bornyly	9,76	*	-	-
octan α -terpinyly	2,02	*	-	-
β -kariofilen	3,05	4,48	-	*
citronelol	13,42	12,48	-	-
α -felandren	*	*	3,17	*
p-cymen	-	-	2,25	*
limonen	-	-	4,95	*
terpinolen	*	*	*	2,30
pinokamfon	-	-	*	3,01
estragol	-	-	3,12	-
verbenon	-	-	-	5,13
felandral	-	-	5,43	-
longifolen	-	-	*	34,63

* - składnik o procentowej zawartości poniżej 2%

olejek eukaliptusowy

W zależności od gatunku eukaliptusa występują różnice w składzie ilościowym i jakościowym olejków z liści tej rośliny. W tabeli 4 podano skład trzech olejków otrzymanych z liści drzew rosnących w Zachodniej Australii (*Eucalyptus kochii* subsp. *kochii*, *E. kochii* subsp. *plenissima* i *E. oleosa* var. *borealis*) (Barton i inni, 1989) oraz dwóch olejków otrzymanych z liści drzew rosnących w Rwandzie (*E. gonicalyx* F. Muell. i *E. patens* Benth.) (Menut i inni, 1995).

Głównym składnikiem olejków eukaliptusowych (z wyjątkiem olejku z *E. gonicalyx*) jest 1,8-cineol. Z kolei w gatunku *E. gonicalyx* dominuje α -pinen. Zbliżone zawartości 1,8-cineolu są w trzech olejkach pochodzących z liści drzew rosnących w Zachodniej Australii (1,8-cineol stanowi od 77,5% do 80,5%, a procentowe zawartości pozostałych składników nie przekraczają 3%).

Tabela 4. Skład olejków z liści drzew eukaliptusa rosnących w Zachodniej Australii i Rwandzie

Związek	Gatunek eukaliptusa				
	<i>E. kochii</i> subsp. <i>kochii</i> *	<i>E. kochii</i> subsp. <i>plenissima</i> *	<i>E. oleosa</i> var <i>borealis</i> *	<i>E. gonicalyx</i> F. Muell**	<i>E. patens</i> Benth**
α -pinen	1,5	1,8	2,0	29,0	11,3
β -pinen	0,6	0,6	1,0	**	**
p-cymen	1,5	1,5	2,5	17,2	**
1,8-cineol	80,5	77,3	75,5	18,0	39,6
terpinen-4-ol	0,7	0,7	*	**	**
β -terpineol	0,5	0,5	0,5	-	-
kuminal	0,6	0,6	*	-	-
borneol	*	*	*	2,6	**
α -terpineol	*	*	0,5	5,3	2,0
γ -terpinen	*	*	*	6,0	**
limonen	-	-	-	3,3	32,5

* - składniki o procentowej zawartości poniżej 0,3%.

** - składniki o procentowej zawartości poniżej 2,0%.

Olejek miętowy

W tabeli 5 podano skład dwóch olejków miętowych (*Mentha x piperita* L.) wyodrębnionych z liści i kwiatów roślin rosnących w Norwegii (Rohloff, 1999). W analizie jednego olejku

wykorzystano technikę headspace SPME (solid - phase microextraction), a w drugim przypadku zastosowano destylację z parą wodną. Głównym składnikiem obydwu olejków jest mentol. Jednak skład ilościowy olejków różni się w zależności od techniki przygotowania próbek i ich analizy. Powodem różnic jest to, że z techniki headspace uzyskuje się skład bogatszy w związki niżej wrzące niż po zastosowaniu destylacji z parą wodną.

Tabela 5. Skład olejków z liści i kwiatów *Mentha x piperita* L. analizowanych dwoma technikami (headspace SPME i GC/MS oraz destylacja z parą wodną i GC/MS)

Związek	Mięta <i>Mentha x piperita</i> L.	
	headspace SPME	Destylacja z parą wodną
α -pinen	4,12	*
β -pinen	5,14	*
sabinen	2,88	*
β -mircen	2,30	*
limonen	9,32	2,29
1,8-cineol	20,29	5,79
p-cymen	2,78	*
(<i>E</i>)-p-ment-2-en-1-ol	2,72	*
menton	16,08	15,34
mentofuran	3,33	*
izomenton	2,98	4,87
octan mentylu	*	8,28
neomentol	2,42	4,44
mentol	16,65	46,63

* - składnik o procentowej zawartości poniżej 2%

olejek ylangowy

W tabeli 6 przedstawiono skład olejków eterycznych otrzymanych z kwiatów (kwiaty zbierano po 2, 4 i 6 tygodniach; zostały odpowiednio oznaczone: I, II i III) drzewa ylang-ylang (*Cananga odorata* Hook Fil. Et Thomson, *forma genuina*) występującego w Kolumbii (Stashenko i inni, 1995).

Głównym składnikiem olejków ylangowych jest linalol, którego procentowa zawartość jest największa w kwiatach zbieranych po 4 tygodniach i wynosi 38,97%. Natomiast procentowa zawartość germakrenu D maleje wraz ze stopniem dojrzewania kwiatów.

Tabela 6. Skład olejków z kwiatów drzew Ylang-ylang rosnących w Kolumbii

Związek	Ylang-ylang (<i>C. odorata</i> Hook Fil. et Thomson, <i>forma genuina</i>)		
	I	II	III
α -pinen	9,64	2,85	*
β -pinen	3,03	*	*
p-metyloanizol	*	6,30	9,65
linalol	20,95	38,97	35,49
octan geranylu	*	2,99	*
β -kariofilen	5,46	3,69	*
α -humulen	2,29	*	*
germakren D	11,23	7,06	5,55
(<i>E,E</i>)-farnezen	*	*	2,34

* - składniki o procentowej zawartości poniżej 2%.

olejek imbirowy

W tabeli 7 podano skład olejku otrzymanego w wyniku ekstrakcji kłączy imbiru rosnącego w Tajwanie (*Zingiber officinale* Roscoe) (Chen i Ho, 1988) i dwóch olejków przygotowanych z imbiru rosnącego w Afryce środkowej (*Zingiber officinale* Roscoe i *Sarcophrynium prionogonium* K. Schum.) (Menut, 1994). α -Zingiberen jest dominującym składnikiem olejku z *Z. officinale* Roscoe rosnącego w Tajwanie (24,86%), natomiast w olejku z roślin tego samego gatunku rosnących w Afryce Środkowej α -zingiberen występuje w niewielkiej ilości (3,6%). Głównymi związkami tego olejku są: geranial (18,3%), neral (16,3%) i α -kurkumen (14,6%). Kamfora (31,0%) występuje w największej ilości w olejku z *S. prionogonium*. Skład ilościowy i jakościowy olejków imbirowych jest zróżnicowany. Część związków występuje tylko w jednym z olejków, np. izoborneol, α -terpineol, γ -kadinen i α -pinen.

Tabela 7. Skład olejków z kłączy dwóch gatunków imbiru *S. prionogonium* K. Schum (Afryka Środkowa) i *Z. officinale* Roscoe (Afryka Środkowa i Tajwan)

Związek	imbir		
	<i>S. prionogonium</i> K. Schum (Afryka środkowa)	<i>Z. officinale</i> Roscoe (Afryka środkowa)	<i>Z. officinale</i> Roscoe (Tajwan)
1,8-cineol	1,4	10,4	*
linalol	*	2,5	*
kamfora	31,0	*	*
izoborneol	8,5	-	-
borneol	3,7	4,0	-
α -terpineol	-	2,7	-
neral	-	16,3	2,29
geranial	-	18,3	4,46
α -kurkumen	5,0	14,6	3,27
α -zingiberen	17,9	3,6	24,86
γ muurolen	-	2,6	-
β -bisabolen	2,8	5,3	9,48
β -seskwifelandren	13,7	7,7	10,07
γ kadinen	-	-	2,55

* - składniki o procentowej zawartości poniżej 2%.

olejek jałowcowy

W tabeli 8 podano skład trzech olejków z owoców drzew jałowca rosnących w Hiszpanii (*Juniperus thurifera* L., *J. oxycedrus* L. i *J. sabina* L.) (Hernandez i inni, 1987) oraz jednego olejku otrzymanego z owoców drzew rosnących na Węgrzech (*J. communis* L.) (Humphery i inni, 1984).

Skład olejków z różnych gatunków jałowców jest bardzo zróżnicowany. Głównymi ich składnikami są: limonen (84,32%) z *J. thurifera* L., sabinen (82,89%) z *J. sabina* L. oraz α -pinen z *J. oxycedrus* L. (60,60%) i *J. communis* L. (35,0%). W olejkach występuje tylko kilka składników o procentowej zawartości powyżej 2% (wyjątek stanowi olejek z *J. communis* L.). Oprócz zróżnicowanego składu ilościowego, olejki z różnych gatunków jałowców wykazują również zróżnicowanie jakościowe. W tych trzech olejkach występują składniki charakterystyczne tylko dla danego gatunku jałowca.

Tabela 8. Skład olejków z owoców drzew jałowca rosnących w Hiszpanii i na Węgrzech

Związek	Gatunek jałowca			
	<i>J. thurifera</i> L.	<i>J. oxycedrus</i> L.	<i>J. sabina</i> L.	<i>J. communis</i> L.
α -pinen	3,48	60,60	4,95	35,0
sabinen	2,20	*	82,89	5,0
β -mircen	3,82	24,97	5,80	9,3
limonen	84,32	*	*	3,7
terpinen-4-ol	*	*	*	9,6
γ -muurolen	*	5,19	*	-
α -tujen	-	-	-	2,8
α -terpinen	*	*	*	2,1
δ -kadinen	-	-	-	2,8
γ -terpinen	*	*	*	3,7

* - składniki o procentowej zawartości poniżej 2%.

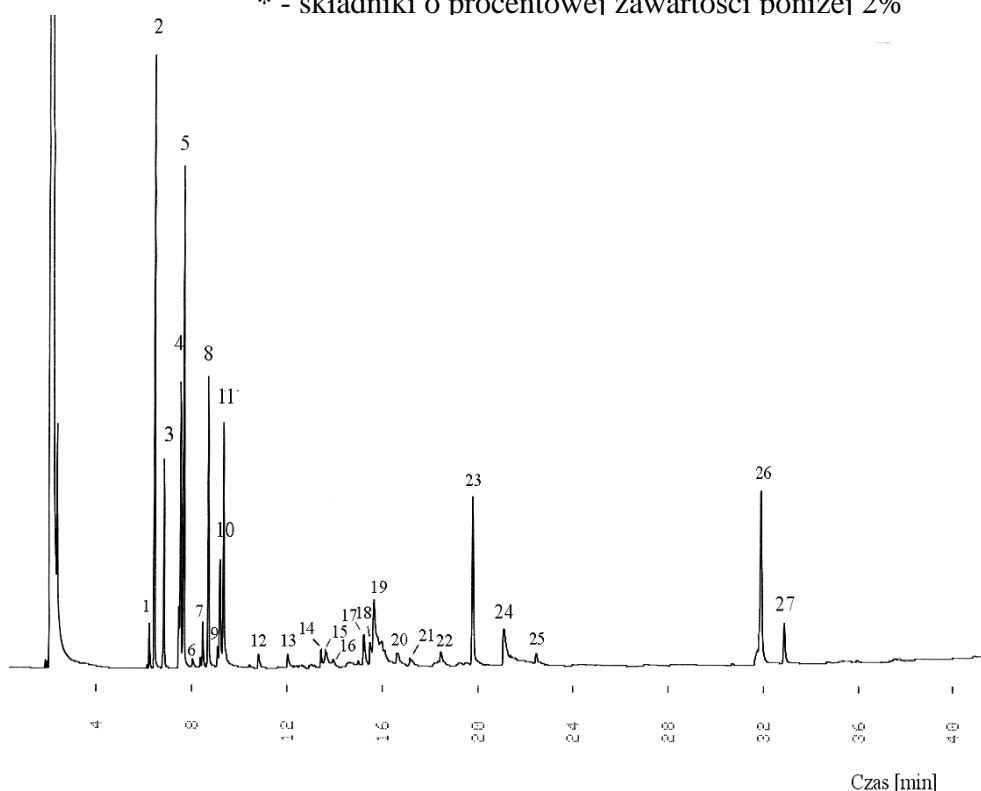
Olejek z pąków czarnej porzeczki

W olejkach z pąków 23 odmian czarnej porzeczki (*Ribes nigrum* L.) procentowa zawartość głównych składników mieści się w szerokim zakresie, np. procentowa zawartość sabinenu w różnych odmianach wynosi od ilości śladowych do 69,00%, Δ^3 -karenu od 0,17% do 45%, β -felandrenu od 1,72% do 24,63% i terpinolenu od 0,40% do 20,00% (Tab. 9) (Le Quere i Latrasse, 1990). Procentowa zawartość tylko 15 związków (w 23 odmianach) jest powyżej 2%. Pozostałe 35 składników występuje w niewielkich ilościach lub w niektórych odmianach nie występuje w ogóle. Rysunek 11 przedstawia typowy chromatogram olejku z pąków czarnej porzeczki.

Tabela 9. Skład olejków z pąków 23 odmian czarnej porzeczki *R. nigrum* L.

Związek	<i>R. nigrum</i> L.
α -pinen	* - 9,23
β -pinen	* - 10,22
sabinen	* - 69,00
β -mircen	2,89 - 3,61
Δ^3 -karen	* - 45,50
limonen	* - 14,12
β -felandren	* - 24,63
(Z)-ocimen	0,00 - 5,63
(E)-ocimen	* - 3,12
terpinolen	* - 20,00
terpinen-4-ol	4,52
octan bornylu	0,00 - 2,00
β -kariofilen	* - 4,98
α -humulen	* - 2,00
bicyklogermakren	* - 3,54

* - składniki o procentowej zawartości poniżej 2%



Rysunek 11. Chromatogram gazowy olejku z pąków czarnej porzeczki;

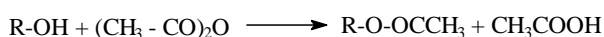
1 - α -pinen, 2 - kamfen, 3 - tuj-2,4(10)-dien, 4 - sabinen, 5 - β -pinen, 6 - mircen, 7 - α -felandren, 8 - Δ^3 -karen, 9 - o-cymen, 10 - p-cymen, 11 - limonen, 12 - γ -terpinen, 13 - terpinolen, 14 - cis-1,2-epoksyliimonen, 15 - trans-p-ment-2-en-1-ol, 16 - trans-myroksid, 17 - terpin-4-ol, 18 - p-cymen-8-ol, 19 - α -terpineol, 20 - trans-piperitol, 21 - citronellol, 22 - octan linalylu, 23 - octan bornylu, 24 - octan trans- α dihydroterpinylu, 25 - α -kubeben, 26 - tlenek β -kariofilenu, 27 - 1,10-diepi-kubenol.

8. Oznaczanie głównych składników olejków eterycznych

Olejki eteryczne są wydzielane przez destylację z parą wodną z surowców roślinnych. Składniki olejków eterycznych identyfikuje się na podstawie widm mas otrzymanych za pomocą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC/MS) i indeksów Kovats'a.

Obecność składników olejków eterycznych identyfikuje się również na podstawie następujących reakcji:

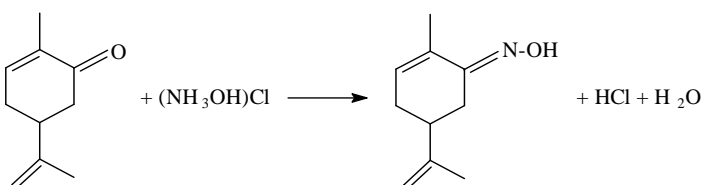
- alkohole; acetylacja i zmydlenie produktu acetylacji w obecności octanu sodu:



nadmiar KOH odmiareczkuje się kwasem solnym,

- fenole; wytwarzane są fenolany przez wytrząsanie z wodorotlenkiem potasu, które przechodzą do fazy wodnej,

- aldehydy lub ketony; reakcja z chlorkiem amoniowym hydroksyloaminy:



- estry; zmydlenie alkoholowym roztworem KOH.

8.1 Analiza jakościowa na podstawie indeksów retencji (indeksów Kovats'a)

Analiza jakościowa w chromatografii gazowej opiera się zwykle na wartościach retencji. Prowadzi się ją najczęściej przez porównanie wartości retencji związków badanych z wartościami retencji związków wzorcowych. Badania zwykle polegają na potwierdzeniu lub wykluczeniu obecności danego związku w analizowanej mieszaninie. Często używa się do tego celu indeksów retencji zwanych indeksami Kovats'a.

Indeks retencji substancji jest równy $100 \times$ liczba atomów węgla hipotetycznego n-alkanu mającego taki sam zredukowany czas retencji jak badana substancja.

Zgodnie z konwencją alkanany mają w każdej temperaturze i dla każdej fazy ciekłej indeks równy liczbie atomów węgla $\times 100$, a więc np. n-pentan 500, n-oktan 800. Indeks Kovatsa dla związku X w warunkach izotermicznych oblicza się ze wzoru:

$$I_x = 100_z + 100 \frac{\log t'_{R_x} - \log t'_{R_z}}{\log t'_{R_{z+1}} - \log t'_{R_z}}$$

t'_{R_z} - zredukowany czas retencji n-alkanu o (z) atomach węgla,

t'_{R_x} - zredukowany czas retencji substancji X,

$t'_{R_{z+1}}$ - zredukowany czas retencji n-alkanu o (z+1) atomach węgla.

Indeks retencji dla związku X w warunkach programowanej temperatury oblicza się ze wzoru:

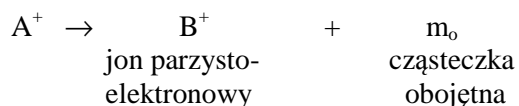
$$I_x = 100_z + 100 \frac{t'_{R_x} - t'_{R_z}}{t'_{R_{z+1}} - t'_{R_z}}$$

Warunki analizy powinny być tak dobrane, aby odległości między kolejnymi pikami n-alkanów były takie same.

Do określenia indeksu retencji związku wybiera się dwa n-alkany, których czasy retencji leżą poniżej i powyżej czasu retencji nieznannej substancji. Alkany te dodaje się następnie do próbki i wykonuje analizę GC. Jeżeli analiza alkanów i próbki musi przebiegać oddzielnie, to należy przeprowadzić obydwa badania bezpośrednio jedno po drugim. Indeks retencji jest w znacznym stopniu niezależny od warunków analizy i przez to jest parametrem charakterystycznym dla danego związku w danej temperaturze i dla określonej fazy ciekłej. Zależność temperaturowa jest przy tym stosunkowo niewielka i wynosi zazwyczaj od 2 do 6 jednostek indeksu przy zmianie temperatury o 10°C.

W szeregach homologicznych obserwuje się prawidłowości pomiędzy parametrami retencji i wielkościami takimi jak liczba atomów węgla, liczba grup CH₂ i temperaturą wrzenia. Indeksy mogą być wykorzystane do identyfikacji nieznanymi związków. Jeżeli wykreślić logarytm zredukowanej objętości retencji lub zredukowanego czasu retencji w funkcji liczby atomów węgla, to otrzymane proste są charakterystyczne dla każdego szeregu homologicznego w danej temperaturze i dla danej fazy ciekłej (Rys. 12). W sprzyjających przypadkach udaje się na tej drodze przyporządkowanie nieznanego związku do szeregu homologicznego i tym samym możliwa jest także jego identyfikacja. Pewność wyniku można osiągnąć przez porównanie uzyskanych wartości retencji z wynikami otrzymanymi na kolumnie o innej polarności.

Jony fragmentacyjne mogą także rozpaść się, tworząc nowe jony fragmentacyjne, przy czym jony nieparzystoelektronowe mogą rozpaść się dwojako, tak jak jony molekularne. Natomiast jony parzystoelektronowe, oprócz kilku wyjątków, rozpadają się wyłącznie na jony parzystoelektronowe i cząsteczki obojętne:



Powstające w źródle jonów jony pod wpływem napięcia przyspieszającego od 2 do 8 kV, w zależności od aparatu, opuszczają źródło i dochodzą do analizatora oraz detektora. Powstające widmo mas, na którym obecne są charakterystyczne jony o określonej intensywności i stosunku masy do ładunku (m/z), służy do identyfikacji związków. Istnieje kilka metod identyfikacji związków organicznych na podstawie widm mas:

1. Na podstawie przewidywania dróg fragmentacji (**Teoria procesu fragmentacji**).
2. Porównanie otrzymanego widma mas z widmem zamieszczonym w katalogu widm. Porównywać należy wartości m/z jonów oraz ich intensywności. **W niniejszym ćwiczeniu do identyfikacji terpenów stosowana będzie właśnie ta metoda. Potwierdzeniem identyfikacji za pomocą widm mas będzie obliczenie indeksów retencji.**
3. Porównanie otrzymanego widma mas z komputerową biblioteką widm.
4. Porównanie otrzymanego widma mas wzorca z widmem mas nieznanego związku.
5. Zastosowanie wysokorozdzielczej spektrometrii mas.
6. Zastosowanie detekcji na wybrane jony (single ion monitoring (SIM)).
7. Zastosowanie techniki MS/MS.

8.3 Identyfikacja składników olejków eterycznych na podstawie widm mas

Widma mas węglowodorów monoterpenu posiadają charakterystyczne jony M^+ , $[M - 15]^+$ i $[M - 43]^+$ oraz jon $m/z = 80$. W widmie mas acyklicznego węglowodoru monoterpenu, jakim jest allo-ocimen, jonem podstawowym jest jon $m/z = 121$. Powstaje on z jonu molekularnego ($m/z = 136$) wskutek odszczepienia grupy metylowej. Jon $m/z = 93$ powstaje z jonu molekularnego po oderwaniu grupy izopropylowej oraz z jonu $m/z = 121$ ($[M - 15]^+$) po eliminacji C_2H_4 .

W widmie mas acyklicznego węglowodoru monoterpenu, jakim jest myrcen, występuje jon $m/z = 93$, który powstaje z jonu molekularnego wskutek odszczepienia grupy izopropylowej. Wiązanie łączące dwie jednostki izoprenowe ulega rozszczepieniu, dając jon $m/z = 69$. Jon podstawowy $m/z = 41$ powstaje z jonu $m/z = 69$ wskutek eliminacji etylenu.

Widma mas α -terpinenu i γ -terpinenu różnią się tylko intensywnością jonów $m/z = 136$ (M^+), $m/z = 121$ ($[M - 15]^+$) i $m/z = 93$. Najintensywniejsze jony α -terpinenu to jony o $m/z = 136$ (M^+) i $m/z = 121$ (jon podstawowy). W widmie mas γ -terpinenu $m/z = 93$ jest jonem podstawowym. W przypadku α -terpinenu jon $m/z = 121$ powstaje z jonu molekularnego wskutek oderwania grupy metylowej. Jon

$m/z = 93$ powstaje z jonu $m/z = 121$ ($[M-15]^+$) wskutek eliminacji C_2H_4 .

Jonem podstawowym α -felandrenu i β -felandrenu jest $m/z = 93$. Jon $m/z = 94$ występujący tylko w widmie mas β -felandrenu powstaje wskutek eliminacji C_3H_6 , natomiast jon $m/z = 79$ powstaje z jonu $m/z = 94$ w wyniku oderwania grupy metylowej.

Charakterystycznymi jonami limonenu są następujące jony: $m/z = 136$ (M^+), $m/z = 121$ ($[M-15]^+$), $m/z = 107$ ($[M-29]^+$) (oderwanie grupy etylowej), $m/z = 93$ i $m/z = 68$. Jon $m/z = 93$ może powstawać z jonu molekularnego wskutek odszczepienia grupy izopropylowej lub z jonu $m/z = 121$ w wyniku eliminacji C_2H_4 . Jon o $m/z = 68$ odpowiadający jednostce izoprenowej jest jonem podstawowym.

Na widmach mas większości bicyklicznych węglowodorów monoterpenowych jonem podstawowy jest jon o $m/z = 93$ (jonem podstawowym santenu jest $m/z = 94$). Jon $m/z = 93$ powstaje z jonu molekularnego w wyniku odszczepienia grupy izopropylowej. W przypadku santenu jon $m/z = 79$ powstaje z jonu molekularnego ($m/z = 122$) poprzez jon $m/z = 94$ (eliminacja C_2H_4 i odszczepienie grupy metylowej) i poprzez jon $m/z = 107$ (odszczepienie grupy metylowej i eliminacja C_2H_4).

Fragmentacja węglowodorów seskwiterpenowych zachodzi specyficznie i związana jest z szeregiem przegrupowań. Widma mas są bardzo podobne i występują w nich charakterystyczne jony, np. widmo mas β -seskwifelandrenu zawiera jony o następujących wartościach m/z : 41, 55, 69, 77, 91, 105, 120, 133, 147, 161 i 204 (MW).

4. Literatura:

1. Kączkowski J. *Biochemia roślin*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 1993.
2. Kohlmunzer S. *Farmakognozja*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Warszawa, 1993.
3. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 2005
4. Witkiewicz Z., Hepter J., *Chromatografia gazowa*, WNT, Warszawa 2001
5. Witkiewicz Z., *Podstawy chromatografii*, WNT, Warszawa 2005
6. Kocjan R. *Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów*. Tom 2. PZWL, Warszawa, 2000.
7. Silverstein R. M., Bassler G. C., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN W-wa, 1970.
8. Johnstone R. A. W., *Spektrometria masowa w chemii organicznej*, PWN W-wa, 1975.
9. Zieliński W., Rajca A. (red.), *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT W-wa, 1995.

Literatura uzupełniająca:

1. Barton A. F. M., Tjandra J., Nicholas P. G., *J. Agric. Food. Chem.*, 37, 1253-1257, 1989.
2. Chen C-C., Ho C-T., *J. Agric. Food. Chem.*, 36, 322-328, 1988.
3. Hernandez E. G., Martinez M.D.C.L., Villanova R.G., *J. Chromatogr.*, 396, 416-420, 1987.

4. Humphery A. M., Bevis D. J. *Inniti Analyst*, 109, 1343-1359, 1984
5. Koukos P. K., Papadopoulou K. I., Patiaka D. T., Papagiannopoulos A. D., *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 1266-1268, 2000.
6. Le Quere J-L., Latrasse A., *J. Agric. Food. Chem.*, 38, 3-10, 1990.
7. Menut C., Lamaty G., Bessiere J-M., Koudou J. J. *Essent. Oil Res.*, 6, 161-164, 19994.
8. Menut C., Molangui T., Lamaty G.E., *J. Agric. Food Chem.* 43, 1267-1271, 1995.
9. Rohloff J., *J. Agric. Food. Chem.*, 47, 3782-3786, 1999.
10. Stashenko E., Martinez J. R., Macku C., Shibamoto T., *J. High Res. Chrom.*, 16, 441-444, 1993.
11. Vallejo M.C.G., Nascimento E.A., Morais A.L., *J. Braz Chem. Soc.*, 5, 107-112, 1994.