

*Рекомендована д.ф.н., професором А.Г. Сербіним*

УДК 582.972.3:581.145.1:599.4.6

## ТЕРПЕНОЇДИ КВІТОК GALIUM VERUM L.

Т.В.Ільїна, О.В.Горяча, А.М.Ковальова, А.М.Комісаренко

Національний фармацевтичний університет

**У ліпофільній фракції квіток підмареннику справжнього методом хромато-мас-спектрографії визначено 41 летку сполуку, з них 9 сполук терпеноїдної природи. Ідентифіковані ліналоол, цис-ліналоол-оксид, транс-ліналоол-оксид, цис-епокси-ліналоол, транс-епокси-ліналоол,  $\alpha$ -терпінеол, борнеол, камфора, сквален та встановлено їх кількісний вміст. Наявність значної кількості біологічно активних терпеноїдів є передумовою для розгляду підмареннику справжнього як перспективного сировинного джерела ліналоолу, борнеолу, камфори та сквалену.**

Підмаренник справжній (*Galium verum* L.) — багаторічна трав'яниста кореневищна рослина родини Маренових, яка зустрічається практично по всій території України. Рослина неофіційна. Широко використовується в народній медицині як сечогінний, кровоспинний, протизапальний, антисептичний засіб при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, печінки, нирок, а також як заспокійливе при нервових розладах — епілепсії, істерії, конвульсіях у дітей. Зовнішньо використовується як антисептик при ранах, наривах, виразках та опіках [5, 11].

У підмареннику справжньому встановлено наявність різних груп біологічно активних речовин (БАР). У підземних органах та траві вивчались антрахінони, флавоноїди, кумарини, фенолкарбонові кислоти та їх похідні, дубильні речовини, іridoїди [4, 7, 10, 13].

Раніше нами було досліджено ліпофільний і елементний склад трави та підземних органів підмареннику справжнього [2, 3]. Квітуча рослина та свіжозібрана сировина мають сильний медовий запах, зумовлений леткими сполуками, який зникає після висушування трави. Проте ці сполуки в представниках роду *Galium* L. не досліджувались.

Тому доцільно було вивчити леткі речовини, зокрема, терпеноїди квіток *Galium verum* L. Метою нашої роботи стало вивчення терпеноїдів квіток підмареннику справжнього, які було заготовлено у Харківській області влітку 2008 р.

### Експериментальна частина

Зразки для аналізу отримували з ліпофільнної фракції свіжозібраної сировини підмареннику справжнього методом гідродистиляції [1, 9].

Вивчення компонентного складу зразків підмареннику справжнього проводили методом газорідинної хроматографії (ГРХ) [6] з мас-спектрометричним детектуванням. Дослідження проводили на газовому хромато-мас-спектрографі фірми “Хьюлет-Паккард” (HP), США, що складається з хроматографа марки HP6890 GC та мас-селективного детектора 5973N. Компоненти розділяли на кварцовій капілярній колонці фірми HP (HP 19091J-433 HP-5) довжиною 30 м та внутрішнім діаметром 0,25 мм, заповнені 5% фенілметилсилоксаном. Застосовували програмування температури колонки: початкова температура — 60°, кінцева — 240°. Тривалість розгонки (від початкової до кінцевої ізотермічної ділянки температурної програми) складала 1 год. Швидкість розгортки — 3 град/1 хв. Об’єм проби складав 0,3 мкл при коефіцієнті розділу потоку 1:15 та тиску на вході в колонку 40 кПа; газ-носій — гелій. Сканування проводилось у діапазоні 38–300 а.е.м.

### Результати та їх обговорення

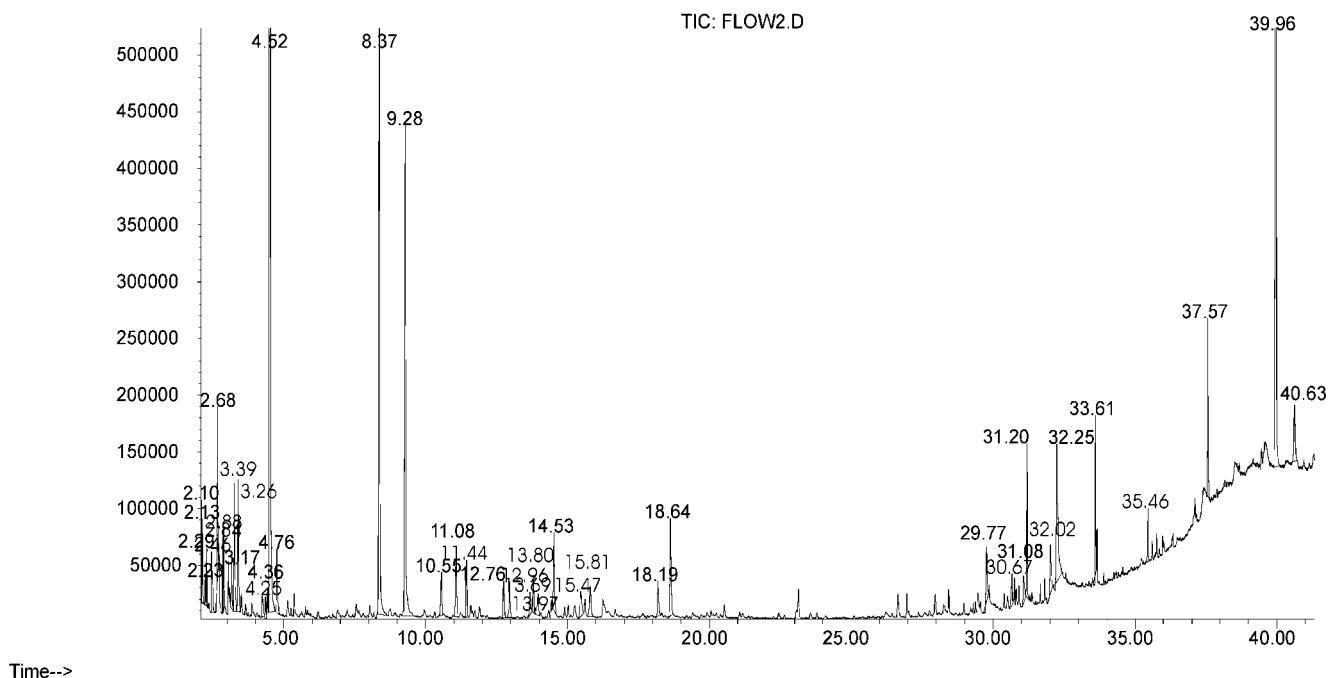
Одержані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і порівнянням результатів з даними мас-спектральної бібліотеки “Flavor2.L.” та “NIST98L.”: для кожного хроматографічного піку розраховували усереднений мас-спектр, від якого віднімали спектр фону. Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння одержаних мас-спектрів хроматографічного піку з мас-спектрами еталонних сполук з найбільшою вірогідністю ідентифікованих програмою розпізнавання на масиві спектрів бази даних. Кількісний вміст розраховували за відношенням площі піків компонентів до суми площ усіх піків на хроматограмі (метод нормалізації).

У результаті було визначено 41 сполуку, з яких ідентифіковано 36 сполук. У запропонованій статті наводяться ідентифікація і кількісний вміст терпеноїдів.

Схему хроматограми летких компонентів квіток підмареннику справжнього наведено на рисунку.

Визначено 9 терпеноїдів, з них: ациклічні монотерпеноїди — ліналоол (0,79%), цис-ліналоол

Abundance

Рис. Хроматограма летких сполук квітів *Galium verum* L.

Таблиця

Терпеноїди квітів *Galium verum* L.

Сполука	Час затримки, хв	Кількісний вміст (%)
Цис-ліналоол-оксид	10,55	0,65
Транс-ліналоол-оксид	11,07	0,90
Ліналоол	11,44	0,79
Камфора	12,95	0,61
Борнеол	13,68	0,38
Цис-епокси-ліналоол	13,80	0,45
Транс-епокси-ліналоол	13,96	0,45
$\alpha$ -Терпінеол	14,52	1,31
Скален	39,96	20,82

оксид (0,65%), транс-ліналоол-оксид (0,90%), цис-епокси-ліналоол (0,45%), транс-епокси-ліналоол (0,45%); моноциклічний монотерпеноїд —  $\alpha$ -терпінеол (1,31%); біциклічні монотерпеноїди — борнеол (0,38%), камфора (0,61%); тритерпеноїд — сквален (20,82%). У результаті аналізу в ліпофільній фракції квітів підмареннику справжнього було ідентифіковано 9 терпеноїдів та встановлено їх кількісний вміст (таблиця).

Мас-спектри досліджуваних ліналоолу, борнеолу, камфори порівнювали з мас-спектрами речовин-стандартів, на підставі чого було проведено їх ідентифікацію.

Таким чином, у квітках підмареннику справжнього вперше ідентифіковані терпеноїдні сполуки та встановлено їх кількісний вміст. Інтерес пред-

ставляють ліналоол та його похідні, борнеол, камфора, які проявляють антисептичну, аналептичну, антигормональну дію відповідно. Особливу увагу привертає наявність значної кількості сквалену, який в рослинах є генетичним попередником біосинтезу стероїдних сполук, проявляє високу антиоксидантну дію та використовується в медицині для лікування атеросклерозу, ішемічної хвороби, онкозахворювань; зовнішньо — при опіках II та III ступеня, псоріазі, трофічних виразках та герпесі [8, 12]. Отже, квітки та трава в період цвітіння *Galium verum* можуть бути перспективним джерелом отримання сквалену. Виявлені сполуки можуть служити передумовами для пояснення фармакологічних властивостей сировини і препаратів підмареннику.

### ВИСНОВКИ

Методом хромато-мас-спектографії в ліпофільній фракції квітів підмареннику справжнього вперше визначено 41 летку сполуку, з них 9 сполук терпеноїдної природи.

Вперше в ліпофільній фракції квітів підмареннику справжнього ідентифіковано та встановлено кількісний вміст ліналоолу (0,79%), цис-ліналоол-оксиду (0,65%), транс-ліналоол-оксиду (0,90%), цис-епокси-ліналоолу (0,45%), транс-епокси-ліналоолу (0,45%),  $\alpha$ -терпінеолу (1,31%), борнеолу (0,38%), камфори (0,61%) та сквалену (20,82%).

Наявність значної кількості біологічно активних терпеноїдів є передумовою для розгляду підмареннику справжнього як перспективного сировинного джерела ліналоолу, борнеолу, камфори та сквалену.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Державна фармакопея України / Державне підприємство "Науково-експертний фармакопейний центр". — 1-е вид. — Х.: РІРЕГ, 2001. — 556 с.
2. Ильина Т.В., Горячая О.В., Ковалева А.М., Понарина Ю.А. Элементный состав травы и корневища с корнями подмаренника настоящего / Университетская наука: Теория, практика, инновации. Сбор. тр. 73-й науч. конф. КГМУ и сессии Центрально-Черноземного научного центра РАМН. В 3-х т. — Курск: ГОУ ВПО КГМУ Росздрава, 2008. — Т. 3. — С. 70-74.
3. Ільїна Т.В., Горяча О.В., Ковальова А.М., Сидора Н.В. Дослідження ліофільної фракції підмаренника справжнього / Всеукр. конгр. "Сьогодення та майбутнє фармації". Тези доп. 16-19 квітня. — Х., 2008 р. — С. 134.
4. Литвиненко М.М. Фитохимическое изучение придоидов и флавоноидов некоторых представителей семейства мареновых: Автореф. дис. ... канд. фармац. наук. — Х., 1979. — 25 с.
5. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Caprifoliaceae — Plantaginaceae. — Л.: Наука, 1990. — 326 с.
6. Bicchi C., Brunelli C., Cordero C. et al. // J. Chromatogr. A. — 2004. — Vol. 1024, №1-2. — C.195-207.
7. Bojthe-Horvath K., Kocsis A., Varga-Balazs M. et al. // Planta med. — 1980. — Vol. 39, №3. — P. 267-269.
8. Buddhan S., Sivakumar R., Dhandapani N. et al. // Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids. — 2007. — Vol. 76, Iss. 6. — P. 349-355.
9. European Pharmacopoeia. — 4-th ed. — 2002. — P. 1162-1163.
10. Kocsis A., Szabo L., Tetenyi P. // Proc. 3-rd F.E.C.S. Int. Conf. Chem. Biotechnol. Biol. Act. Nat. Prod. — 1985. — №4. — P. 131-134.
11. Stuhlemmer U. // Z. Phytother. — 2003. — Vol. 24, №3. — P. 125-217.
12. Ting Yi, Yong-Chien Ling. // J. of Food and Drug Analysis. — 2000. — Vol. 8, №4. — P. 235-247.
13. Turkmen Necattin, Kirici Salih, Ozguven Mensure et al. // Bot. J. Linn. Soc. — 2004. — Vol. 146, №1. — P. 71.

УДК 582.972.3:581.145.1:599.4.6

ТЕРПЕНОИДЫ ЦВЕТКОВ GALIUM VERUM L.

Т.В.Ильїна, О.В.Горячая, А.М.Ковалєва, А.Н.Коміссаренко  
 В ліофільній фракції цвітків подмаренника настоящого методом хромато- мас-спектрометрії определено 41 соединение, из которых 9 веществ терпеноидной природы. Идентифицированы линалоол, цис-линалоол-оксид, транс-линалоол-оксид, цис-эпокси-линалоол, транс-эпокси-линалоол,  $\alpha$ -терпинеол, борнеол, камфору, сквален и установлено их количественное содержание. Наличие значительного количества биологически активных терпеноидов создает предпосылки для рассмотрения подмаренника настоящего как перспективного сырьевого источника линалоола, борнеола, камфоры и сквалена.

UDC 582.972.3:581.145.1:599.4.6

TERPENOID COMPOSITION OF GALIUM VERUM L.  
FLOWERS

T.V.Ilyina, O.V.Goryachaya, A.M.Kovalyova, A.N.Komissarenko  
 In the lipophilic fraction of Galium Verum flowers 41 compounds have been identified by chromat-mass-spectrometry, 9 of them are of the terpenoid structure. Linalool, cis-linalool-oxide, trans-linalool-oxide, cis-epoxy-linalool, trans-epoxy-linalool,  $\alpha$ -terpineol, borneol, camphora, squalene have been identified and quantitatively analyzed. The significant amount of biologically active terpenoids in Galium Verum suggests Galium Verum flowers to be a promising raw material for obtaining linalool, borneol, camphora, and squalene.