

УДК 582.972.3: 581.145.1: 599.4.6

А. М. КОВАЛЬОВА, Т. В. ІЛЬІНА, О. В. ГОРЯЧА

Національний фармацевтичний університет

КОМПОНЕНТИ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ GALIUM HUMIFUSUM BIEB

Методом хромато-мас-спектрометрії визначено компонентний склад ефірної олії підмаренника сланкого. Встановлено, що вміст ефірної олії у повітряно-сухій траві *Galium humifusum* Bieb. складає 0,01 %. Виявлено 75 сполук, ідентифіковано 38, серед яких вищі вуглеводні, жирні кислоти, ароматичні спирти та альдегіди, терпеноїди. Домінуючими речовинами є γ -терпінен, 2-метилбензальдегід, п-цимен, фенілацетальдегід, тимол та сквален. Вперше для *Galium humifusum* Bieb. та роду *Galium* L. виявлені тимол та карвакрол, присутність яких виділяє цей вид в окреме положення, що може бути використано у вирішенні дискусійних питань з систематики роду.

Ключові слова: підмаренник сланкий; хромато-мас-спектрометрія; вуглеводні; терпеноїди; ароматичні сполуки; жирні кислоти

ВСТУП

Підмаренник сланкий (*Galium humifusum* Bieb.) родини маренові (*Rubiaceae* Juss.) — багаторічна трав'яниста рослина. Квітки мають зелено-жовтий або жовтий, короткодзвоникоподібний або лійкоподібний, з продовгуватими загостреними лопатями віночок; плоди голі або розсіяно опушені; листя, особливо на гілочках, дрібне; гілочки довгі, майже горизонтально відігнуті з великою кількістю квіток у пазухах листя. Деякі систематики відносять його до роду *Galium* L., секція *Brachyantha* (Boiss.) Pobed., інші відносять до роду *Asperula* L. [3,5]. Рослина не офіційальна. В народній медицині підмаренник сланкий використовується як жовчогінний, сечогінний та гіпотензивний засіб [2].

Відомо, що трава підмаренника сланкого містить іридоїди, флавоноїди — космосіїн, ізоройфолін, цинарозид, лютеолін-7-арабіноглікозид, палюстрозид, ізорутин; кумарин умбеліферон; гідроксикоричні кислоти — 3-кумароїлхінну, 5-кумароїлхінну, хлорогенову; антрахінони в підземних органах [2,5–7].

Метою нашої роботи стало вивчення компонентного складу ефірної олії трави підмаренника сланкого.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Сировину було заготовлено в районі с. Чонгар Херсонської області влітку 2009 р. Дослідження проводили хромато-мас-спектрометричним методом [4] на спектрографі фірми «Хьюлет-Паккард» (HP), США, що складається з хрома-

тографа марки HP6890 GC та мас-селективного детектора 5973N за методикою, описаною раніше [1].

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 сполук розраховували за відношенням площі піків компонентів до суми площ усіх піків на хроматограмі (метод нормалізації).

У результаті дослідження в траві було виявлено 75 сполук, з яких ідентифіковано 38. Вміст ефірної олії у повітряно-сухій траві підмаренника сланкого складає 0,01 %. Якісний склад і кількісний вміст у досліджуваних зразках відображено на рис. і наведено в таблиці.

Серед речовин терпеноїдної природи знайдено: ациклічні монотерпеноїди — мірцен (1,795 %), геранілацетон (0,391 %); моноциклічні монотерпеноїди — α -терпінен (1,741 %), γ -терпінен (8,624 %), α -терпінеол (0,210 %); тритерпен — сквален (5,039 %). Слід відмітити відсутність біциклічних монотерпеноїдів та сесквітерпеноїдів. Привертає увагу значний вміст ароматичних

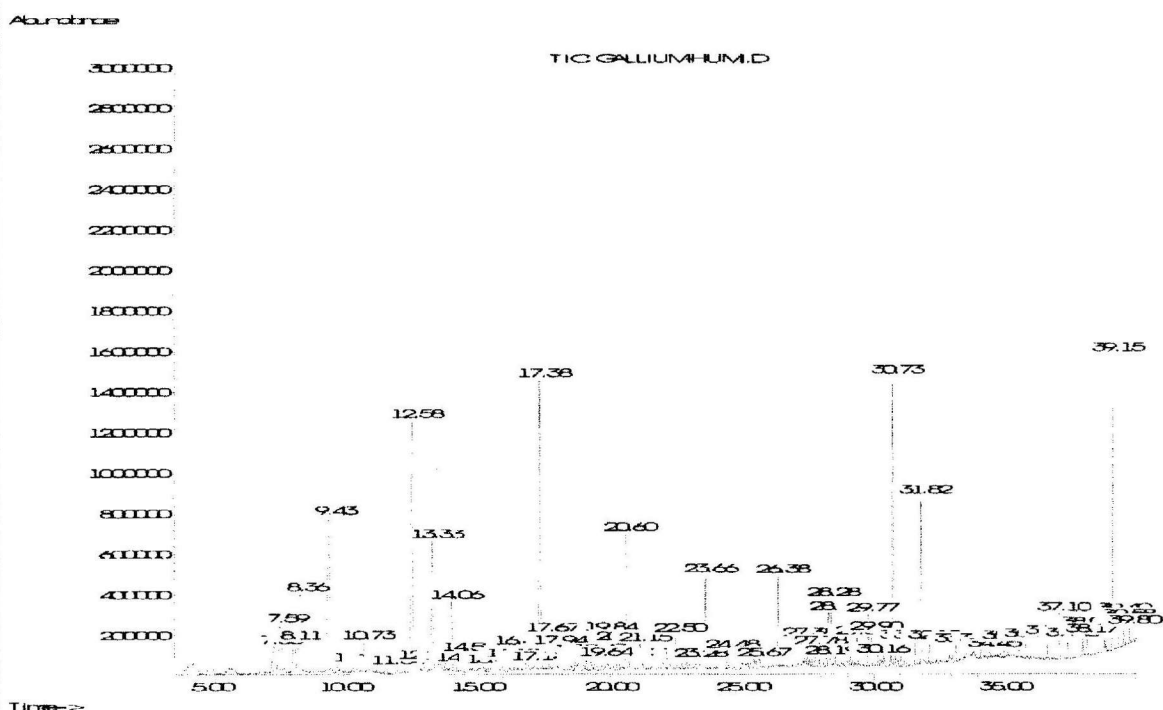


Рис. Хроматограма ефірної олії трави підмаренника сланкого.

Таблиця

ІДЕНТИФІКОВАНІ СПОЛУКИ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ТРАВИ ПІДМАРЕННИКА СЛАНКОГО

Сполука	Час утримування, хв	Вміст, %
Мірцен	7.35	1,795
Декан	7.59	3,007
α -Терпінен	8.10	1,741
<i>n</i> -Цимен	8.35	5,931
γ -Терпінен	9.43	8,624
Ундекан	10.72	1,420
β -Фенілетиловий спирт	11.28	0,355
2-Метилбензальдегід	12.58	10,720
2-Метилундекан	12.84	0,239
Фенілацетальдегід	13.33	4,749
α -Терпінеол	13.83	0,210
Додекан	14.06	2,009
Деканаль	14.28	0,207
2,6-Диметилундекан	14.52	0,594
2-Метилтридекан	16.17	0,517
7-Метилтридекан	16.47	0,586
Нонанова кислота	16.84	0,331
1-Метилнафталін	17.14	0,221
Тимол	17.38	9,112
Карвакрол	17.66	1,137

Сполука	Час утримування, хв	Вміст, %
2-Метокси-4-вінілфенол	17.94	1,210
2,6,10-Триметилдодекан	19.84	0,850
Тетрадекан	20.59	3,768
4-(2,6,6-Триметилциклогекса-1,3-дієніл) бутан-2-он	21.14	0,654
Геранілацетон	22.26	0,391
Пентадекан	23.66	2,884
Гексадекан	26.38	2,255
Гептадекан	28.28	1,290
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	28.37	1,271
Тетрадеканова кислота	29.35	0,649
Октадекан	29.77	0,880
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фітан)	29.89	0,776
Нонадекан	31.03	0,428
Гексадеценева кислота	31.58	0,512
Ейкозан	32.14	0,304
Хенейкозан	33.16	0,288
Трикозан	34.99	0,225
Сквален	39.15	5,039

сполук: β -фенілетиловий спирт (0,355 %), 2-метилбензальдегід (10,720 %), фенілацетальдегід (4,749 %), тимол (9,112 %), карвакрол (1,137 %), 2-метокси-4-вінілфенол (1,210 %), 1-метилнафталін (0,221 %), *n*-цимен (5,931 %).

У складі вуглеводнів виявлено: декан (3,007 %), ундекан (1,420 %), 2-метилундекан (0,239 %), додекан (2,009 %), деканаль (0,207 %),

2,6-диметилундекан (0,594 %), 2-метилтридекан (0,517 %), 7-метилтридекан (0,586 %), 2,6,10-триметилдодекан (0,850 %), тетрадекан (3,768 %), 4-(2,6,6-триметилциклогекса-1,3-дієніл) бутан-2-он (0,654 %), пентадекан (2,884 %), гексадекан (2,255 %), гептадекан (1,290 %), 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан) (1,271 %), октадекан (0,880 %), 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фітан) (0,776 %),

(0,776 %), нонадекан (0,428 %), ейкозан (0,304 %), хенейкозан (0,288 %), трикозан (0,225 %); жирні кислоти: нонанова (0,331 %), тетрадеканова (0,649 %), гексадеценева (0,512 %).

Домінуючими компонентами її є γ -терпінєн, 2-метилбензальдегід, *n*-цимен, фенілацетальдегід, сквален, тимол, який поряд з карвакролом для представників роду підмаренник виявлено вперше. Виявлені оригінальні для роду *Galium* L. сполуки ставлять досліджуваний вид в окреме положення і можуть бути аргументом для вирішення спірних питань з його систематики, що є передумовою для визначення місця підмаренника сланкого в ієрархії роду.

ВИСНОВКИ

1. Визначено кількісний вміст ефірної олії у траві підмаренника сланкого, який становить 0,01 %.
2. Методом хромато-мас-спектрометрії вперше визначено компонентний склад ефірної олії, в якій виявлено 75 сполук, з них ідентифіковано 38.
3. Виявлені у досліджуваному виді *Galium humifusum* оригінальні для роду *Galium* L. сполуки тимол і карвакрол виділяють його в окреме положення, що може бути використано у вирішенні дискусійних питань з його систематики.
4. Значна кількість своєрідних біологічно активних сполук ефірної олії створює передумови для подальшого вивчення підмаренника сланкого як перспективного сировинного джерела.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Ільїна Т. В., Горяча О. В., Ковальова А. М., Комісаренко А. М. Терпеноїди квіток *Galium verum* L. / [Т. В. Ільїна, О. В. Горяча, А. М. Ковальова, А. М. Комісаренко] // Вісник фармації. — 2008. — № 4. — С. 25–28.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Caprifoliaceae — Plantaginaceae — Л.: Наука, 1990. — 326 с.
3. Флора Европейской части СССР/Под ред. А. А. Федорова — Т. III. — Л.: Наука, 1978. — 259 с.
4. Bicchi C., Brunelli C., Cordero C. et al. // J. Chromatogr. A. — 2004. — Vol. 1024, № 1–2. — P.195–207.
5. Maya Iv. Mitovaa, Mincho E. Anchevb, Nedjalka V. Handjievaa, Simeon S. Popova Iridoid Patterns in *Galium* L. and Some Phylogenetic Considerations//Z. Naturforsch. — 2002. — № 57 (3–4). — S. 226–234.
6. Maya Mitovaa, Nedjalka Handjievaa, Mincho Anchevb, Simeon Popova. Iridoid Glucosides from *Galium humifusum* Bieb//Z. Naturforsch. — 1999. — № 54. — S. 488–491.
7. Zühal Güvenalpa, Cavit Kazazb, Yusuf Kayac, L. Ömür Demirezerd. Phytochemical investigation on *Galium humifusum* growing in Turkey//Biochemical Systematics and Ecol. — 2006. — Vol. 34, № 12. — P. 894–896.

УДК 582.972.3: 581.145.1: 599.4.6**А. М. Ковалева, Т. В. Ильина, О. В. Горячая****КОМПОНЕНТЫ ЭФИРНОГО МАСЛА *GALIUM HUMIFUSUM* BIEB.**

Методом хромато-масс-спектрометрии определен компонентный состав эфирного масла подмаренника распростертого. Установлено, что содержание эфирного масла в воздушно-сухой траве *Galium humifusum* Bieb. составляет 0,01 %. Выявлено 75 соединений, идентифицировано 38, среди которых высшие углеводороды, жирные кислоты, ароматические спирты и альдегиды, терпеноиды. Доминирующими веществами являются γ -терпинен, 2-метилбензальдегид, *n*-цимен, фенилацетальдегид, тимол и сквален. Впервые для *Galium humifusum* Bieb. и рода *Galium* L. установлены тимол и карвакрол, присутствие которых выделяет этот вид в отдельное положение, что может быть использовано в решении дискуссионных вопросов в систематике рода.

Ключевые слова: подмаренник распростертый; хромато-масс-спектрометрия; эфирное масло; углеводороды; терпеноиды; ароматические соединения; жирные кислоты

UDC 582.972.3:581.145.1:599.4.6**A.M. Kovalyova, T.V. Ilyina, O. V. Goryachaya****COMPONENTS OF ESSENTIAL OIL OF *GALIUM HUMIFUSUM* BIEB.**

By means of chromat-mass-spectrometry a composition of essential oil of Spreading bedstraw was determined. A quantitative content of essential oil in air-dry *Galium humifusum* Bieb. herb was 0,01%. 75 compounds have been found, 38 of which have been identified including higher carbohydrates, fatty acids, aromatic alcohols and aldehydes, terpenoids. It has been established that dominant in the given sample are γ -terpinene, 2-methylbenzaldehyde, *n*-cymene, phenylacetaldehyde, thymol and squalene. For *Galium humifusum* Bieb. and *Galium* genus thymol and carvacrol for the first time were identified. A presence of thymol and carvacrol stands out this specie, one can help to solve urgent questions of *Galium* genus classification.

Key words: Spreading bedstraw; chromate-mass-spectrometry; essential oil; carbohydrates; terpenoids; aril compounds; fatty acids

Адреса для листування:
61168, м. Харків, вул. Блюхера, 4.
Кафедра фармакогнозії НФаУ
Тел. роб. 0572-67-92-08

Надійшла до редакції:
03.02.10