

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕТКИХ СПОЛУК ПАРИЛА ЗВИЧАЙНОГО (*AGRIMONIA EUPATORIA* L.)

Ключові слова: парило звичайне, хромато-мас-спектрометрія, леткі речовини

Парило звичайне (*Agrimonia eupatoria* L.) родини Розові – багаторічна трав'яниста рослина, яка поширена по всій території України. Зростає по чагарниках, на схилах, узліссях, вздовж доріг, на пасовищах. Росте на вапнякових і багатих на мінеральні речовини ґрунтах [1].

Препарати парила звичайного збуджують апетит і посилюють секрецію травних залоз, мають жовчогінні, кровоспинні властивості. В народній медицині використовують їх як шлунковий засіб, у разі жовчокам'яної хвороби, недостатнього виділення сечі та мимовільному сечовипусканні, під час запалення слизової оболонки рота [2–5].

Трава парила звичайного вміщує флавоноїди (1,2–1,6%), дубильні речовини (1,5–9,0%), сапоніни, кумарини, полісахариди, ефірну олію, органічні кислоти, амінокислоти, гідроксикоричні кислоти, вітамін С, кремнезем [1, 5–7]. Леткі сполуки *Agrimonia eupatoria* не досліджували.

Мета цієї роботи – дослідження компонентного складу летких сполук з листя, стебел, плодів та квіток парила звичайного.

Матеріали та методи дослідження

Об'єктами дослідження були листя, стебла, плоди і квітки парила звичайного, зібрані у фазі цвітіння рослини в липні 2010 р. в Івано-Франківській області.

Відгонку летких сполук з досліджуваних частин рослини здійснено за методом Б.О.Виноградова[8]. Леткі компоненти досліджували хромато-мас-спектрометричним методом на хроматографі Agilent Technologies 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N (США). Умови визначення: хроматографічна колонка – капілярна DB-5 завдовжки 30 м і з внутрішнім діаметром 0,25 мм; швидкість газу-носія (гелій) 1,2 мл/хв; температура нагрівача інжектора – 250 °С; температура термостата від 50 °С до 320 °С зі швидкістю 4 °С/хв. Для ідентифікації компонентів використано бібліотеку мас-спектрів NIST05 WILEY2007 з загальною кількістю спектрів більш ніж 470 000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST.

Ідентифікацію сполук здійснювали порівнянням одержаних мас-спектрів з мас-спектрами еталонних сполук з найбільшою вірогідністю ідентифікованих програмою розпізнавання на масиві спектрів бази даних. Для визначення кількісного вмісту компонентів використовували метод внутрішнього стандарту.

Результати дослідження та обговорення

В результаті проведених досліджень у листі виявлено 70 речовин, з них ідентифіковано 49; квітках – 45 та 41; плодах – 62 та 49; стеблах 62 та 50 речовин відповідно.

Серед ідентифікованих сполук найбільшу частку становлять сесквітерпен β -каріофіллен та його похідне каріофіленоксид, моноциклічний сесквітерпен – гумулен та ациклічний сесквітерпен – β -фарнезен. У всіх частинах рослини присутні монотерпен ліналоол; сесквітерпени – неролідол, σ -кадінен, γ -кадінен. Окрім моно- та сесквітерпеноїдів було виявлено жирні кислоти, аліфатичні альдегіди, спирти тощо.

Хроматограму визначення якісного складу та кількісного вмісту летких сполук у листі парила звичайного подано на рис. 1.

Встановлено, що до складу ефірної олії листя парила звичайного входять монотерпеноїди та їх похідні: ліналоол (7,69%), α -терпінеол (2,42%), α -пінен (0,97%), транс-ліналоолоксид (1,92%), геранілацетон (1,15%), борнеол (0,38%); сесквітерпени та їх похідні: β -каріофіллен (16,05%), α -фарнезен (0,75%), β -фарнезен (1,96%), гумулен (4,08%), γ -кадінен (1,29%), β -кадінен (1,43%), каріофіллоксид (11,31%), гумуленоксид (2,60%), гексагідрофарнезиллацетон (1,58%), неролідол (2,0%), фарнезол (3,94%); тритерпеноїд сквален (1,56%); дитерпен фітол (0,44%); альдегіди: нональ (0,63%), транс-2-гексеналь (1,33%), транс-2,4-гептадієналь (1,26%), фурфурол (0,26%), транс-2,4-декадієналь (0,77%), транс-2-додеценаль (0,73%). Жирні кислоти представлені пальмітиновою (3,07%), лауриною (0,83%), лінолевою (0,69%), пентадекановою (0,48%) кислотами.

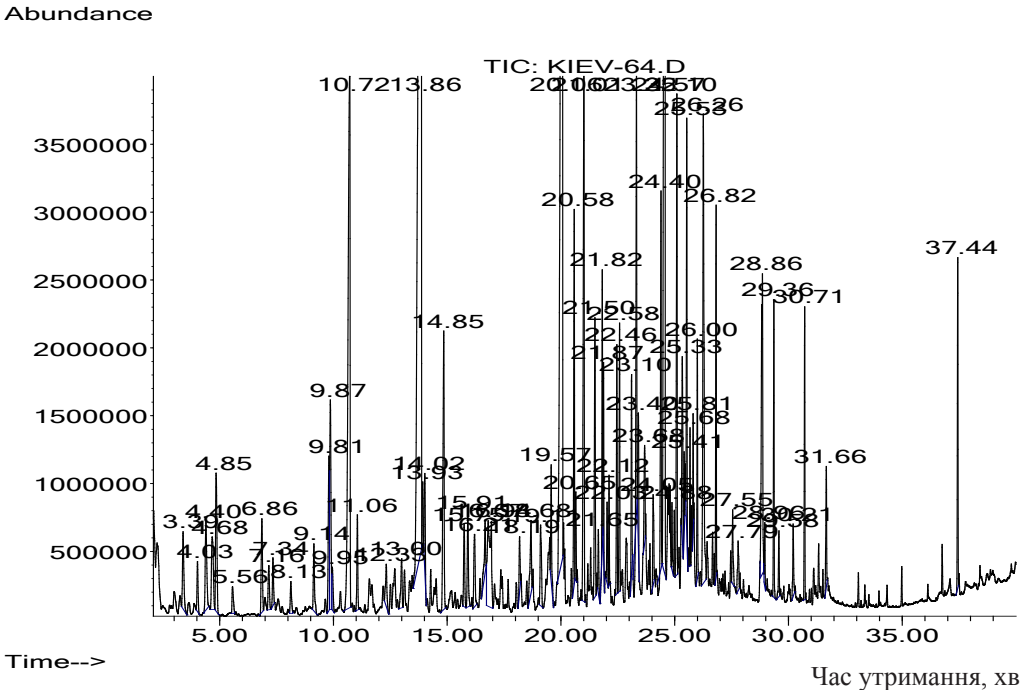


Рис. 1. Хроматограма ефірної олії листя парила звичайного

Вміст летких сполук у квітках парила звичайного наведено в таблиці.

До складу ефірної олії квіток парила звичайного входять монотерпеноїди та їх похідні, вуглеводні, аліфатичні альдегіди (таблиця). Жирні кислоти представлені пальмітиновою кислотою (4,69%).

Хімічний склад летких речовин в квітках парила звичайного

№ з/п	Час утрим., хв	Компонент	Вміст, мг/кг сировини	Вміст від загальної суми летких речовин, %
1	3,47	Гексаналь	4,9	0,90
2	4,70	α -Пінен	10,0	1,85
3	4,85	Транс-2-гексеналь	4,3	0,79
4	6,85	1-Октен-3-ол	6,3	1,16
5	7,04	Ізобутил 2-метилбутират	2,9	0,54
6	7,16	Ізобутил 3-метилбутират	1,7	0,31
7	7,34	Транс-2-гептеналь	2,1	0,39
8	7,63	Лімонен	1,1	0,20
9	8,13	6-Метил-5-гептен-2-он	0,9	0,17
10	10,63	Ліналоол	10,4	1,92
11	11,03	Нонаналь	6,2	1,14
12	14,24	Деканаль	1,9	0,35
13	14,78	α -Терпінеол	3,3	0,61
14	16,64	Транс-2-деценаль	1,1	0,20
15	17,40	Додеканаль	2,9	0,54
16	18,16	α -Кубебен	2,9	0,54
17	18,66	β -Бурбонен	2,9	0,54
18	19,08	Транс-2,4-декадієналь	1,7	0,31
19	19,29	*	2,8	0,52
20	19,46	Етилкапринат	1,3	0,24
21	19,52	*	4,6	0,85
22	19,84	Цис- α -бергамотен	7,1	1,31
23	20,00	β -Каріюфиллен	152,6	28,17
24	20,08	β -Кубебен	3,8	0,70
25	20,44	Транс- α -бергамотен	1,6	0,30
26	20,58	β -Фарнезен	55,2	10,19
27	20,98	Гумулен	38,6	7,12
28	21,07	Аромандендрен	1,8	0,33
29	21,37	*	1,5	0,28
30	22,10	*	5,7	1,05
31	22,44	γ -Кадінен	7,7	1,42
32	22,55	δ -Кадінен	10,9	2,01
33	23,27	Неролідол	14,8	2,73
34	24,51	Каріюфіллоксид	56,0	10,34
35	25,06	Гумуленоксид	6,6	1,22
36	25,29	α -Кадінол	4,2	0,78
37	25,33	Гексадеканаль	7,4	1,37
38	26,20	Міристинова кислота	9,2	1,70
39	26,79	Гексагідрофарнезилацетон	6,9	1,27
40	28,74	Етилпальмітат	3,3	0,61
41	28,81	Пальмітинова кислота	25,4	4,69
42	31,01	Трикозан	6,7	1,24
43	33,07	Пентакозан	8,0	1,48
44	36,75	Нонакозан	7,2	1,33
45	37,43	Сквален	23,4	4,32

Примітка: * – компонент не ідентифіковано.

На рис. 2. подано хроматограму якісного та кількісного вмісту летких сполук плодів парила звичайного.

Встановлено, що до складу ефірної олії плодів парила звичайного входять мо-

нотерпеноїди та їх похідні: ліналоол (2,63%), α -терпінеол (1,61%), α -пінен (0,25%), β -пінен (0,27%), лімонен (0,23%), геранілацетон (1,0%); сесквітерпени та їх похідні: β -каріофіллен (13,96%), α -фарнезен (0,63%), β -фарнезен (4,95%), гумулен (3,26%), γ -кадінен (0,71%), β -кадінен (0,63%), каріофіллоксид (18,83%), гумуленоксид (3,38%), гексагідрофарнезилацетон (1,02%), β -іонон (0,44%), неролідол (3,99%), фарнезилацетон (1,23%); тритерпеноїд сквален (1,27%); вуглеводні: пентакозан (0,78%), нонакозан (0,46%), гептакозан (0,50%); аліфатичні альдегіди: гексаналь (1,02%), нонаналь (0,69%), транс-2-гексеналь (0,52%), транс-2-гептеналь (0,35%), транс-2-деценаль (0,44%), транс-2,4-декадієналь (0,75%).

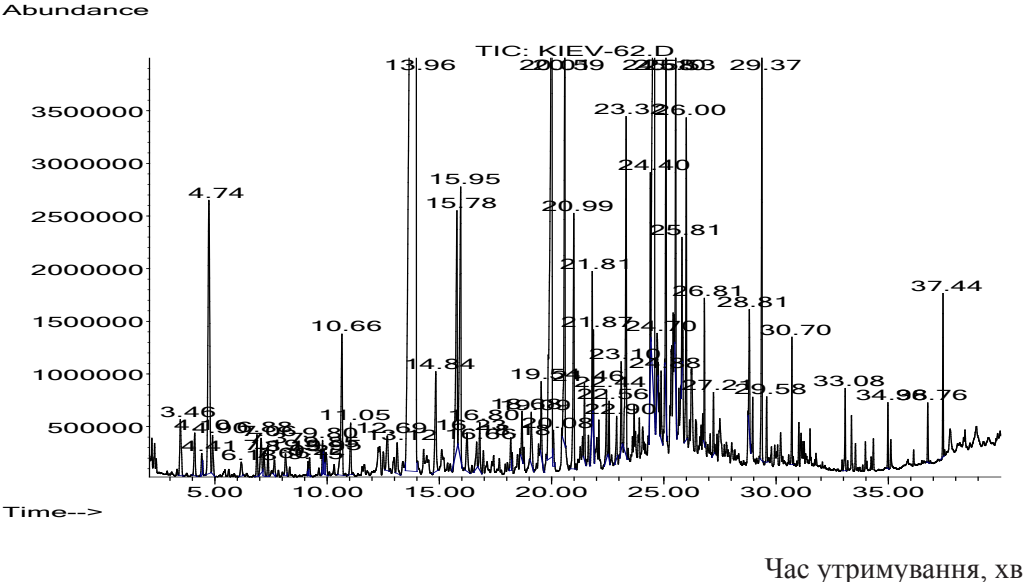


Рис. 2. Хроматограма ефірної олії плодів парила звичайного

Хроматограму якісного складу летких сполук стебел парила звичайного наведено на рис. 3.

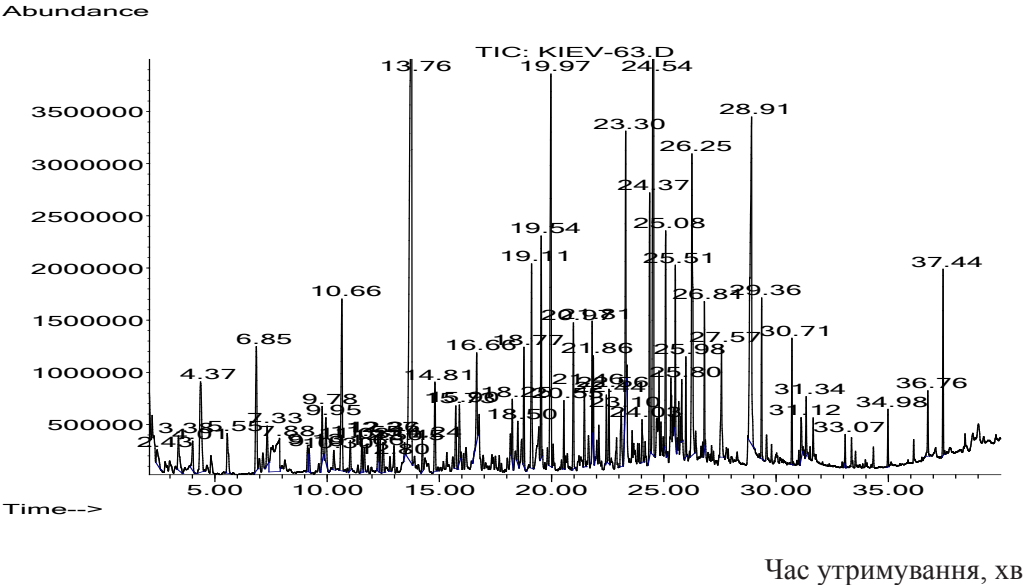


Рис. 3. Хроматограма летких сполук стебел парила звичайного

Встановлено, що до складу ефірної олії стебел парила звичайного входять монотерпеноїди та їх похідні: ліналоол (3,59%), α -терпінеол (1,49%), геранілацетон (1,12%); сесквітерпени та їх похідні: β -каріофіллен (7,10%), α -фарнезен (0,75%), β -фарнезен (0,75%), гумулен (1,94%), γ -кадінен (0,75%), β -кадінен (0,9%), каріофіллоксид (11,88%), гумуленоксид (2,47%), гексагідрофарнезилацетон (1,35%), неролідол (3,06%); тритерпеноїд сквален (2,02%); вуглеводні: пентакозан (0,37%), нонакозан (0,82%), гептакозан (0,6%); альдегіди: фурфурол (0,97%), нонаналь (0,52%), транс-2-деценаль (1,42%), транс-2-гептеналь (0,67%), транс-2,4-гептадієналь (0,9%), деканаль (0,45%), транс-2,4-декадієналь (3,14%), транс-2-додеценаль (2,77%); спирти: гексанол (3,06%), ізоаміловий спирт (0,6%), 4-нонанол (0,45%). Жирні кислоти представлені пальмітиною (9,34%), пентадекановою (2,02%), стеариною (0,67%) та лінолевою (0,67%) кислотами.

В и с н о в к и

1. Методом хромато-мас-спектрометрії вперше визначено компонентний склад летких сполук квіток, листя, стебел та плодів парила звичайного.
2. В результаті проведених експериментальних досліджень в листі виявлено 70 речовин, з них ідентифіковано 49; квітках – 45 та 41; плодах – 62 та 49; стеблах 62 та 50 речовин відповідно
3. Встановлено, що домінуючими сполуками у всіх частинах рослини є β -каріофіллен, гумулен, фарнезен та їхні похідні.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. Бензель Л. В., Дармограй Р. Є., Олійник П. В., Бензель І. Л. Лікарські рослини і фітотерапія: (фітотерапевтична рецептура). – К.: Медицина, 2010. – 400 с.
2. Кобзар А. Я. Фармакогнозія медицині: Навч. посіб. – К.: Медицина, 2007. – 544 с.
3. Лебеда А. Ф., Джуренко Н. И., Исайкина А. П., Собко В. Г. Лекарственные растения: самая полная энциклопедия. – М.: АСТ-Пресс книга, 2006. – 912 с.
4. Окорочков А. Н. Лечение болезней внутренних органов. – М.: Медицинская литература, 2000. – Т. 1. – 560 с.
5. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование / Отв. редактор Соколов П. Д. – Л.: Наука, 1987. – С. 19–21.
6. Грицик А. Р., Лейбенко Н. М. Виділення фракцій біологічно активних речовин з трави парила звичайного // Мед. хімія. – 2005. – Т. 7, № 4. – С. 9.
7. Грицик А. Р., Лейбенко Н. М. Одержання екстрактів з трави парила звичайного та вивчення їх хімічного складу // Ліки України. – 2004. – № 9. – С. 152.
8. Черногород Л. Б., Виноградов Б. А. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* L., содержащие фразгранол // Раст. ресурсы. – Санкт-Петербург. – 2006. – Т. 42, Вып. 2. – С. 61–68.

Надійшла до редакції 10. 08. 2013.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ РЕПЕШКА
ОБЫКНОВЕННОГО (*AGRIMONIA EUPATORIA* L.)

Ключевые слова: репешок обыкновенный, хромато-масс-спектрометрия, летучие вещества

А Н Н О Т А Ц И Я

Репешок обыкновенный издавна используется в медицине. Биологически активными веществами растения являются флавоноиды, дубильные вещества, сапонины, кумарины, полисахариды, аминокислоты, органические кислоты, эфирное масло. Летучие вещества *Agrimonia eupatoria* L. не изучались, что и стало целью нашей работы.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые определен компонентный состав эфирного масла цветков, листьев, стеблей и плодов репешка обыкновенного.

В результате проведенных исследований в листьях обнаружено 70 соединений, из них 49 идентифицировано, в цветках – 45 и 41; в плодах – 62 и 49; в стеблях – 62 и 50 соответственно.

Среди идентифицированных соединений наибольшую долю составляют сесквитерпен β -кариофиллен и его производное кариофиленоксид, моноциклический сесквитерпен – гумулен и ациклический сесквитерпен – β -фарнезен. Во всех частях растения присутствуют монотерпен линалоол, сесквитерпены – неролидол, σ -кадинен, γ -кадинен. Кроме моно- и сесквитерпенов были обнаружены жирные кислоты, алифатические альдегиды, спирты и т. д.

N. Guzyo, A. Gritsyk
Ivano-Frankivsk National Medical University

CHROMATE-MASS SPECTROMETRIC RESEARCH OF THE
AGRIMONIA EUPATORIA L. VOLATILE SUBSTANCES

Key words: *Agrimonia eupatoria* L., chromate-mass spectrometry, the volatiles substances

A B S T R A C T

Agrimonia Eupatoria L. has been used in medicine for a long time. Biologically active substances of a plant are flavonoids, tannins, saponins, coumarins, polysaccharids, amino acids, organic acids and essential oil. The volatiles substances *Agrimonia Eupatoria* L. has never been inspected, that's why it became the goal of our work.

For the first time it has been defined with the method of gas chromate-mass spectrometry the component composition of essential oil of *Agrimonia eupatoria* L. flowers, leaves, stems and fruits. According to the conducted research it was found and identified 70 and 49 compounds in the leaves; 45 and 41 – in the flowers, 62 and 49 – in the fruit, 62 and 50 – in the stems respectively.

Among the identified compounds make the largest share of sesquiterpene β -caryophyllene and its derivative cariofilenoxide, monocyclic sesquiterpene – humulene and acyclic sesquiterpene – β -farnesene. All parts of the plant are present monoterpene linalool, sesquiterpenes – nerolidol, σ -cadinene, γ -cadinene. Beside of mono- and sesquiterpenes it was found fatty acids, aliphatic aldehydes, alcohols, etc.

Електронна адреса для листування з авторами: notafarm@ukr.net