

ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ГЕРАНІ СИБІРСЬКОЇ (*G. sibiricum* L.) ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

- Л. М. Рибак, здоб., ас. каф. фарм. хім. та фармакогн.
О. Ю. Коновалова, д. фарм. н., проф., зав. каф. фарм. хім. та фармакогн.
■ Київський медичний університет Української асоціації народної медицини, м. Київ, Україна

Вперше рослини видів роду *Geranium* L. згадуються у VI ст. у праці «De materia medica» військового лікаря, ботаніка і «батька фармакогнозії» Педанія Diosкорида. Саме він відкрив ці рослини у передгір'ях Піреней і дав їм назву *geranium*, за незвичну будову плоду (з грецької мови *geranium* – журавель) [8].

У Європі перші задокументовані повідомлення про рослини роду *Geranium* L., зокрема герань Роберта, датуються кінцем 16-го – початком 17-го сторіч [8]. Флора України налічує 24, зокрема в Криму зростає 17 представників роду *Geranium* L. [2, 3]. Найбільш розповсюджені і характерні для більшості природних зон України такі види роду *Geranium* L.: г. малецька *G. pusillum* L., г. Роберта *G. robertianum* L. і г. розчепірена *G. divaricatum* Ehrh. Більшість видів зосереджена у лісових районах Лісостепу України та рідше Степу, а саме г. блискуча *G. lucidum* L., г. голубина *G. columbinum* L., г. криваво-червона *G. sanguineum* L., г. лучна *G. pratense* L., г. м'яка *G. molle* L. та г. пагорбкова *G. collinum* Steph. [2, 3].

Герань сибірська *G. sibiricum* L. – багаторічна трав'яниста рослина заввишки 20-60 см, має 1, рідше 2-3 сильно гіллястих стебла, переважно у верхній частині покритих волосками; зазвичай простими, не залозистими. Листя 5-7 лопатеві, стеблові листки супротивні на черешках 1-8 см завдовжки, пластинки їх п'ятикутні, шириною 2-5 см, дуже глибоко розсічені, з зубчатим краєм. Квітконоси зазвичай одноkwіткові, дуже рідко несуть дві kwітконіжки. Kwітки дрібні 2-5 мм завширшки, пелюстки білі або блідо-рожеві. Розповсюджена від Європи до Китаю. Герань сибірська спорадично зустрічається у лісових районах усіх природних зон території України, особливо на околицях м. Києва та м. Біла-Церква Київської області. Зростає, як сорна рослина [2, 3].

За літературними джерелами, відомо, що сировина г. сибірської містить значну кількість біологічно-активних речовин похідних поліфенольних сполук, а саме – таніни, флавоноїди, антоціани, тощо [4, 8].

Відомо, що кореневища г. сибірської використовувались як лікарський засіб ще в глибокій давнині у різних народів світу, зокрема у тибетській медицині та народній медицині Кореї. Надземну частину г. сибірської широко використовували у корейській та китайській медицині як в'яжучий і протипроносний засіб. В Японії і на Сахаліні відвар трави застосовували при діарей, дизентерії,

системній вовчанці, бері-бері, застуді, хворобак серця, простатиті. Свіжим соком г. сибірської обмивали рани та пухлини. Із трави лікарські форми призначали у тибетській медицині при кон'юнктивітах і пневмонії, а в Індії як в'яжучий і ранозагоюючий засіб [1, 5, 7].

Останніми сучасними дослідженнями відомих вчених дослідниками Південної Кореї доведена протизапальна активність екстрактів трави г. сибірської при алергічних захворюваннях [9].

У 2009 році китайські вчені у досліді *in vivo* на привитих мишах у ракових пухлинах ободової кишки з метастазами у печінці відмітили високу протипухлинну дію екстрактів трави г. сибірської, яка проявлялась у пригніченні розвитку і розповсюдженні метастазів піддослідних тварин на 100% [10].

Зважаючи на те, що сировина г. сибірської є однією найменш досліджених видів роду *Geranium* L. флори України і за літературними даними має потенційне лікувальне значення, вивчення біологічно активних речовин г. сибірської сьогодні є актуальними.

Матеріали і методи дослідження

Метою нашої роботи було дослідження летких речовин сировини г. сибірської флори України хромато-мас-спектрометричним методом.

Об'єктами дослідження були трава і кореневища г. сибірської зібраної у фенофазу масового цвітіння на дослідних ділянках ботанічного саду ім. О. В. Фоміна (м. Київ) на початку липня у 2011 році.

Визначення вмісту летких сполук проводили хромато-мас-спектрометричним методом.

Наважку сухої сировини г. сибірської (0,5-5,0 г) поміщали у віалу ємністю 20 мл, додавали внутрішній стандарт. В якості внутрішнього стандарту використовували тридекан з розрахунку 50 мкг на наважку. У пробу додавали 10 мл води і відганяли леткі сполуки проби з водяною парою протягом 2-х годин з використанням зворотного холодильника з повітряним охолодженням. У процесі відгонки леткі речовини адсорбуються на внутрішній поверхні зворотного холодильника. Адсорбовані речовини після охолодження системи змивали повільним додаванням 3 мл особливо чистого пентану в суху віалу ємністю 10 мл. Змиви концентрували продуванням (100 мл/хв.) особливо чистого азоту до залишкового об'єму екстрак-

Таблиця 1

Леткі речовини трави і кореневищ г. сибірської

№ п/п	Речовина	Кількісний вміст у мг/кг від маси сировини	
		Трава	Кореневища
1	Фурфурол	1,6	7,9
2	Бензальдегід	0,7	1,9
3	Цис-2,4-гептадієналь	0,6	0,8
4	Транс-2,4-гептадієналь	0,9	2,4
5	Ліналоол	2,0	3,4
6	Фенілацетальдегід	7,5	10,4
7	Транс-2,4-декадієналь	3,1	9,9
8	Каріофіленоксид	9,0	1,6
9	Гермакрон	2,4	5,5
10	Пальмітинова кислота	8,1	67,3
11	Сквален	33,3	13,7

ту 10 мкл, який повністю відбирали хроматографічним шприцем. Подальше концентрування проби проводили в самому шприці до об'єму 2 мкл. Введення проби в хроматографічну колонку проводили у режимі splitless, тобто без поділу потоку, що дозволило ввести пробу без втрати на розподіл і істотно (в 10-20 разів) збільшити чутливість методу.

Швидкість введення проби становила 1,2 мл/хв. протягом 0,2 хвилини. Для дослідження використовували наступну хроматографічну систему: газовий хроматограф Agilent Technologies 6890 з мас-спектрометричним детектором 5973. Хроматографічна колонка – капілярна DB-5 з внутрішнім діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м. Швидкість газу-носія (гелій) 1,2 мл/хв. Температура нагрівача введення проби – 250 °C. Температура термостата програмувана від 50 до 320 °C зі швидкістю 4 град/хв.

Для ідентифікації компонентів використовували бібліотеку мас-спектрів NIST05 і WILEY 2007 з загальною кількістю спектрів більше ніж 470000 в поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST. Для кількісних розрахунків використовували метод внутрішнього стандарту [6].

Таблиця 2

Леткі речовини виявлені у траві г. сибірської

№ п/п	Речовина	Кількісний вміст у мг/кг від маси сировини
1	Декал	2,7
2	Ундекал	1,4
3	Транс-ліналооксид	0,9
4	Цис-ліналооксид	0,5
5	Нонаналь	1,2
6	2,6-диметилциклогексанол	3,1
7	Деканаль	1,2
8	Сабілілацетат	2,2
9	Тетрадекал	6,2
10	Транс-2-деценаль	1,5
11	2-метокси-4-вінілфенол	1,7
12	β-каріофилен	5,0
13	Пентадекал	4,7
14	Гермакрон D	3,5
15	Гексадекал	4,0
16	2,7,10-триметилгексадекал	2,8
17	Октадекал	2,0
18	Гексагідрофарнезиллацетон	10,1
19	Ейкозан	2,4
20	Хенейкозан	4,1
21	Трикозан	3,2
22	Тетракозан	1,9
23	Пентакозан	4,4
24	Гептакозан	5,6
25	Нонакозан	7,8
26	Унтриаконтан	4,1
27	Тритриаконтан	3,7

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження летких сполук сировини г. сибірської наведені у таблиці 1 – сполуки, які ідентифіковані, як у траві так і у кореневищах г. сибірської, у таблиці 2 – наведені леткі сполуки, які ідентифіковані лише у траві г. сибірської, а у таблиці 3 – речовини, які виявлені лише у кореневищах відповідного виду.

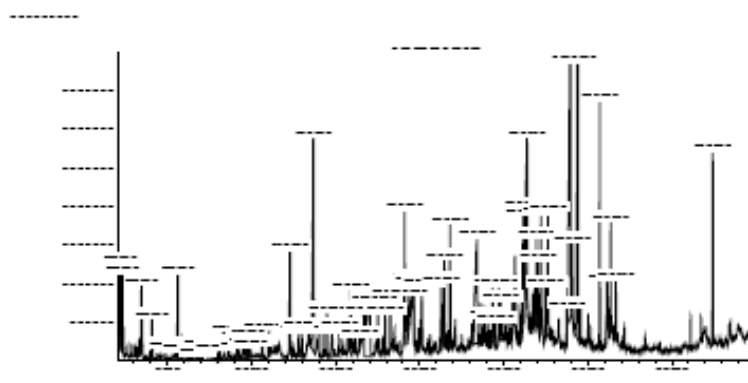


Рис. 1. Хромато-мас-спектр кореневищ г. сибірської

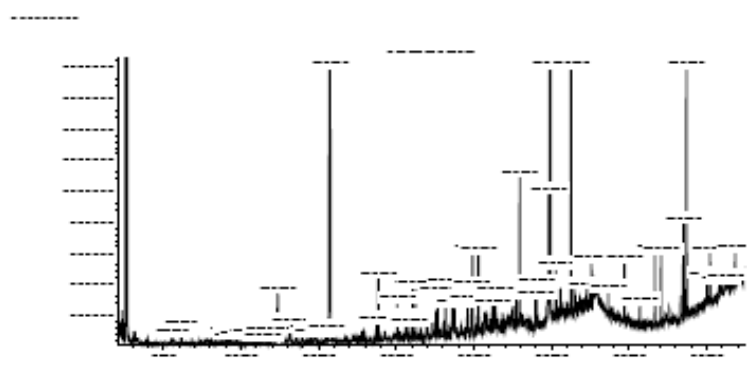


Рис. 2. Хромато-мас-спектр трави г. сибірської

Хромато-мас-спектри трави і коренів г. сибірської представлені на рисунках 1-2.

Як видно з одержаних результатів, у траві г. сибірської ідентифіковано 38 летких сполук, а у коренів г. сибірської – 42.

Таблиця 3

Леткі речовини виявлені у коренів г. сибірської

№ п/п	Речовина	Кількісний вміст у мг/кг від маси сировини
1	Гептанол	0,3
2	1-октен-3-ол	2,5
3	Лімонен	0,8
4	3-меркапто-2-метилбутанол	3,7
5	5-метилфурфурол	2,0
6	Октанол	1,7
7	2-октен-1-ол	1,4
8	Нонанол	2,4
9	6-метил-3,5-гептадієн-2-он	3,0
10	1,8-ментадієн-4-ол	5,0
11	α-Терпінеол	4,6
12	Цитронелол	3,2
13	Метилсалицилат	1,4
14	Гераніол	3,0
15	Нонанова кислота	30,8
16	Пара-мент-2-ен-7-ол	5,9
17	Карвон	3,7
18	Пара-цимен-7-ол	2,8
19	Капринова кислота	4,0
20	1,4-ментадієн-7-ол	4,8
21	Додеканол	4,4
22	Геранілацетон	11,0
23	Тридеканова кислота	4,7
24	13-метилміристинова кислота	5,6
25	12-метилміристинова кислота	9,4
26	Пентадеканова кислота	14,9
27	Етилпальмітат	3,9
28	Пальмітолеїнова кислота	5,4
29	Олеїнова кислота	4,3
30	Лінолева кислота	9,7
31	Ліноленова кислота	3,9

Спільними, для обох зразків досліджуваної сировини є 11 сполук та загалом їх вміст дещо вищий у коренів г. сибірської ніж у траві, за виключенням сквалену та каріофіленоксиду, кількість яких вища у траві ніж у коренів г. сибірської у 3,5 та 2,5 рази відповідно.

У траві г. сибірської домінує сквален, гексафарнезил-ацетон та каріофіленоксид.

У коренів г. сибірської найвищий вміст серед виявлених летких сполук припадає на жирні кислоти-пальмітинову, нонанову та пентадеканову кислоти, а також на фенілацетальдегід і геранілацетон.

Цікавим є той факт, що сума летких сполук вища у коренів г. сибірської ніж у траві г. сибірської і становить – 289 мг/кг і 161,1 мг/кг відповідно.

Ідентифіковані речовини досліджуваної сировини належать до різних класів сполук: жирні кислоти – пальмітинова, нонанова, ліноленова кислоти тощо; ефіри жирних кислот – етилпальмітат, насичені вуглеводні – декан, ундекан; парафіни – утріаконтан, трикозан, пентакозан, хенейкозан, тощо; аліфатичні спирти і альдегіди – гептанол, октанол, деканаль, нональ. Також сировина г. сибірської містить терпени та терпеноїди – α-терпінеол, цитронелол, гераніол, пара-цимен-7-ол, карвон, β-каріофилен, гермакрен, тощо.

Таким чином, методом хромато-мас-спектрометрії були досліджені леткі речовини сировини г. сибірської флори України. Ідентифіковані леткі речовини трави і коренів г. сибірської можуть бути хемотаксономічною ознакою виду і використовуватися в якості речовин-маркерів для стандартизації сировини г. сибірської флори України.

Висновки

1. Методом хромато-мас-спектрометрії встановлений якісний склад та кількісний вміст летких речовин у траві і коренів г. сибірської флори України.

2. У траві г. сибірської ідентифіковано 38 летких сполук, а у коренів г. сибірської – 42.

Спільними, для обох зразків досліджуваної сировини є 11 сполук.

3. Сума летких сполук у кореневищах г. сибірської становить – 289 мг/кг, а у траві – 161,1 мг/кг від маси сухої сировини.

4. У траві г. сибірської домінує сквален – 33,3 мг/кг, гексафарнезиллацетон – 10,1 мг/кг та каріофіленоксид – 9,0 мг/кг відповідно.

5. У кореневищах г. сибірської найвищий вміст серед виявлених летких сполук припадає на жирні кислоти – пальмітинову – 67,3 мг/кг, нонанову – 30,8 мг/кг та пентадеканову кислоти – 14,9 мг/кг, а також на фенілацетальдегід – 10,4 мг/кг і геранілацетон – 11,0 мг/кг відповідно.

Література

1. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник / За ред. акад. А. М. Гродзинського. – К.: Українська енциклопедія, 1992. – С. 51.
2. Панченко С. М. Флора національного парку «Дніпровсько-Стародубський» та проблеми охорони біорізноманіття Новгород-Сіверського Полісся / за загальною ред. С. Л. Мисюкіна – Суми: Університетська книга, 2005. – 170 с.
3. Добровича Д. Н. Определитель высших растений Украины / Д. Н. Добровича, М. И. Котов, Ю. Н. Прокудин и др. – К.: «Фитосоциум-центр», 1999. – 548 с.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Rutaceae – Elaeagnaceae / отв. ред. П. Д. Соколов. – Л.: Наука, 1983. – С. 37-42.
5. Шретер А. И. Лекарственная флора Дальнего Востока / А. И. Шретер – М.: Медицина, 1975. – С. 167-168.

6. Черногород Л. Б. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* L., содержащие фразанол / Л. Б. Черногород, Б. А. Виноградов // Растительные ресурсы. – Санкт-Петербург. – 2006. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 61-63.
7. Чже Тхэсон. Лекарственные растения / Чже Тхэсон. – М.: Медицина, 1987. – С. 351-352.
8. Medicinal and Aromatic Plants – Industrial Profiles: *Geranium and Pelargonium* / edited by Maria Liz-Balchin. – London: Taylor & Francis e-Library, 2004. – 318 p.
9. Shim J. U. Anti-inflammatory activity of ethanol extract from *Geranium sibiricum* Linne / J. U. Shim, P. S. Oh, K. T. Lim // *Ethnopharmacol.* – 2009. – № 126 (1). – P. 5-90.
10. Shim J. U. Antioxidative activity of glycoprotein isolated from *Geranium sibiricum* Linne / J. U. Shim, K. T. Lim // *Nat. Prod. Res.* – 2009. – Vol. 23, № 4. – P. 375-387.

Надійшла до редакції 24.07.2013

УДК: 615.322: 582.751.2

Л. М. Рыбак, О. Ю. Коновалова

ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ГЕРАНІ СИБІРСЬКОЇ (*G. SIBIRICUM* L.) ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Ключові слова: герань сибірська, трава, кореневища, леткі речовини, хромато-мас-спектрометрія.

Наведені результати дослідження якісного складу та кількісного вмісту летких речовин трави та кореневищ г. сибірської методом хромато-мас-спектрометрії. У траві г. сибірської ідентифіковано 38 летких сполук, а в кореневищах – 42. Загальними для двох зразків досліджуваної сировини є 11 сполук. Сума летких сполук в кореневищах г. сибірської складає – 289 мг/кг, а в траві – 161,1 мг/кг від маси сухої сировини. У траві г. сибірської домінує сквален – 33,3 мг/кг. У кореневищах г. сибірської, серед виявлених летких сполук, найбільша кількість у жирних кислотах – пальмітиновій – 67,3 мг/кг, нонановій – 30,8 мг/кг, пентадекановій кислоти – 14,9 мг/кг відповідно.

Л. Н. Рыбак, Е. Ю. Коновалова

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ ГЕРАНЬ СИБИРСКОЙ (*G. SIBIRICUM* L.) ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: герань сибирская, трава, кореневища, летучие вещества, хромато-мас-спектрометрия.

Приведены результаты исследования качественного состава и количественного содержания летучих веществ травы и кореневищ г. сибірської методом хромато-мас-спектрометрии. В траве г. сибірської ідентифіковано 38 летучих соединений, а в кореневищах – 42. Общими для двух образцов исследуемого сырья является 11 соединений. Сумма летучих соединений в кореневищах г. сибірської составляет – 289 мг/кг, а в траве – 161,1 мг/кг от массы сухого сырья. В траве г. сибірської доминирует сквален – 33,3 мг/кг. В кореневищах г. сибірської, среди обнаруженных летучих соединений, наибольшее количество приходится на жирные кислоты – пальмитиновую – 67,3 мг/кг, нонановую – 30,8 мг/кг и пентадекановую кислоты – 14,9 мг/кг, соответственно.

L. M. Ribak, O. Yu. Konovalova

STUDY OF RAW MATERIAL OF *G. SIBIRICUM* L. BY CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRY METHOD

Keywords: *G. sibiricum* L., grass, rhizomes, volatile compounds, chromatography-mass-spectrometry method

The results of qualitative research and quantitative content of the volatile compound of grass and roots of *G. sibiricum* L. by chromatography-mass-spectrometry method were presented. 38 volatile compounds were identified in the herb and 42 – in rhizomes. 11 compounds were common for the two samples of test materials. The sum of volatile compounds in rhizomes was 289mg/kg, and in the grass – 161,1 mg/kg of dry material. In the herb squalene dominated – 33,3 mg/kg. In rhizomes among detected volatile compounds fatty acids were prevalent: palmitic – 67,3 mg/kg, nonanoic – 30,8 mg/kg and pentadecanoic acids – 14,9 mg/kg, respectively.

