

ВМІСТ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ У ПІДЗЕМНИХ І НАДЗЕМНИХ ОРГАНАХ ЛІЛІЙНИКА БУРО-ЖОВТОГО (*HEMEROCALLIS FULVA* L.) І ЛІЛІЙНИКА ГІБРИДНОГО (*HEMEROCALLIS HIBRIDA* *STELLA DE ORÓ*)

Ключові слова: карбонові кислоти, надземні та підземні органи, лілійник бурожовтий, лілійник гібридний, газовий хроматограф

Пошук рослин з достатньою сировинною базою, які можуть доповнити номенклатуру офіцинальних видів, раціональне та комплексне використання сировини, а також створення на їх основі нових лікарських засобів – актуальне завдання сучасної фармації.

До таких рослин належать види роду Лілійник (*Hemerocallis* L.). Лілійники в дикому стані зростають у Південно-Східній Азії, Сибірі, Європі, Північній Америці в негустих лісах, на узліссях, сибірських луках. Їх широко культивують як квітниково-декоративні рослини. В Україні в дикоростучому вигляді поширений лише один вид – лілійник бурожовтий (*Hemerocallis fulva* L.), інші види і сорти вирощують як декоративні квіткові рослини.

З джерел літератури відомо, що в країнах Далекого Сходу квітки, листя та коренебульби лілійників є цінною лікарською сировиною: настій квіток має знеболювальні, протисудомні, тонізуючі, протизапальні, ранозагоювальні властивості; листя використовують у разі лікування депресії, безсоння, при запальних процесах. Водні витяги трави приймають при ревматизмі і лихоманці, захворюванні печінки і серцево-судинної системи. Відвар коренебульб лілійника виявляє протизапальну дію за гінекологічних захворюваннях, його використовують для лікування захворювань печінки і підшлункової залози. Відвар з коренебульб також використовують зовнішньо у вигляді компресів при гнійних шкірних запаленнях [1, 2].

Аналіз джерел літератури свідчить, що рослини роду Лілійник вивчені недостатньо, тому метою наших досліджень було здійснення фітохімічного аналізу надземних і підземних органів лілійника бурожовтого та лілійника гібридного.

Матеріали та методи дослідження

Об'єктами досліджень були квітки, листя та коренебульби лілійника гібридного (*Hemerocallis hibrida* *Stella De Oro*) і лілійника бурожовтого (*Hemerocallis fulva* L.). Листя та квітки заготовляли під час масового цвітіння рослин, коренебульби – восени після відмирання надземної частини на дослідних ділянках Національного ботанічного саду імені М. М. Гришка (м. Київ).

Пробопідготовка зразків. Рослинну сировину перетирали до порошкоподібного стану в скляній ступці. Наважку препарату 500 мг вміщували в скляну віалу та додавали реакційну суміш – метанол:толуол:сірчана кислота (44:20:2 v/v) – 3,3 мл на пробу та розчин внутрішнього стандарту в гептані – 1,7 мл. Досліджувану пробу витримували за температури 80 °С упродовж 2 год, охолоджували до кімнатної температури, центрифугували 10 хв при 5 000 об/хв. Відбирали 0,5 мл верхньої гексанової фази, яка містить метилові ефіри летких сполук, та вводили у колонку.

Умови аналізу. Розділення та ідентифікацію компонентів здійснювали на газовій хромато-мас-спектрометричній системі Agilent 6890N/5973inert (Agilent technologies, США).

Умови хроматографування. Колонка капілярна HP-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm, Agilent technologies, США). Температура випаровувача 250 °С, температура інтерфейсу – 280 °С. Розділення виконували в режимі програмування температури – початкову температуру 60 °С витримували впродовж 4 хв, піднімали з градієнтом 4 °С/хв до 250 °С, витримували 6 хв, з градієнтом 20 °С піднімали до 300 °С, витримували 5 хв. Пробу об'ємом 1 мкл вводили в режимі поділу потоку 1:20. Детектування робили в режимі SCAN в діапазоні (38–400 m/z). Швидкість потоку газу-носія (гелій) через колонку – 1,0 мл/хв.

Ідентифікацію здійснювали з використання бібліотеки мас-спектрів NIST 02. Кількісний аналіз виконували додаванням розчину внутрішнього стандарту в досліджувані проби [3, 4].

Масу жирної кислоти на 1 кг сировини в мг розраховували за формулою:

$$X = \frac{S_x \cdot M_{\text{вст}} \cdot 1000}{S_{\text{вст}} \cdot m},$$

де S_x – площа піка жирної кислоти;

$M_{\text{вст}}$ – маса внутрішнього стандарту на пробу;

$S_{\text{вст}}$ – площа піка внутрішнього стандарту;

m – наважка сировини.

Результати дослідження та обговорення

У ліпофільній фракції досліджуваних об'єктів встановлено наявність насичених та ненасичених жирних кислот, низькомолекулярних органічних кислот, високомолекулярних алканів, фітостеролів, α-токоферолу та низькомолекулярних бензойних похідних (толуен, ксилен, етилбензен, бензальдегід) (рис. 1–6).

В усіх досліджуваних об'єктах виявлено валеріанову кислоту: у квітках лілійника гібридного (ЛГК) її вміст становив 21,88 мг/кг, у квітках лілійника буро-жовтого (ЛБЖК) – 28,35 мг/кг, у листі лілійника гібридного (ЛГЛ) – 1,59 мг/кг, у листі лілійника буро-жовтого (ЛБЖЛ) – 0,9 мг/кг, у коренебульбах лілійника гібридного (ЛГБ) – 17,21 мг/кг, у коренебульбах лілійника буро-жовтого (ЛБЖБ) – 17,96 мг/кг (таблиця). Із низькомолекулярних органічних кислот ідентифіковано щавлеву у ЛГЛ, ЛБЖЛ, ЛГБ, ЛБЖБ; малонову у ЛГК, ЛГЛ, ЛБЖЛ; фумарову та бурштинову у ЛГК; бензойну у ЛГК, ЛБЖК; яблучну у ЛГК, ЛБЖК, ЛБЖЛ та лимонну в усіх досліджуваних об'єктах, окрім ЛБЖК.

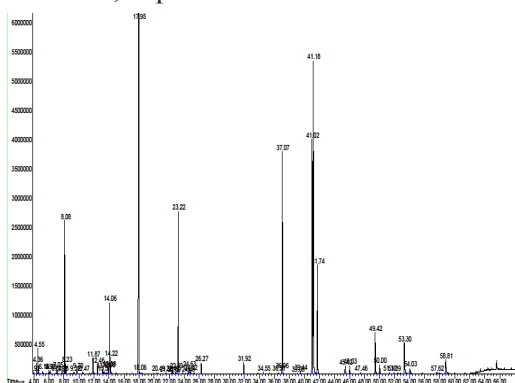


Рис. 1. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника гібридного квіток

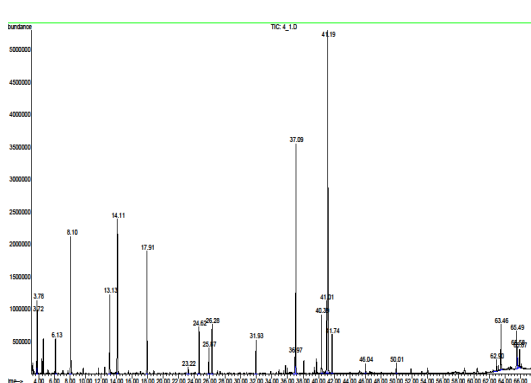


Рис. 2. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника гібридного листа

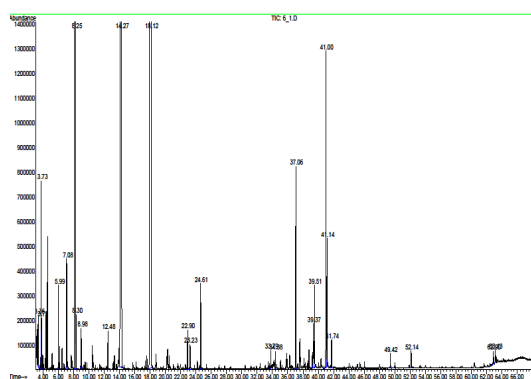


Рис. 3. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника гібридного бульботоренів

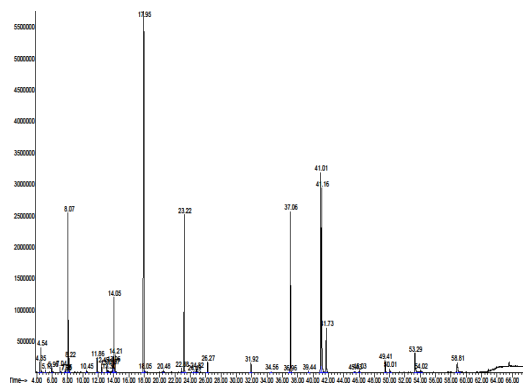


Рис. 4. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника буро-жовтого квіток

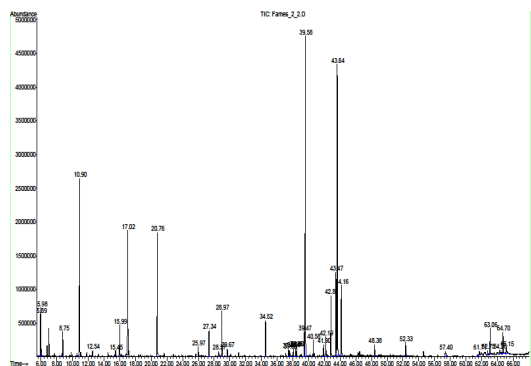


Рис. 5. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника буро-жовтого листя

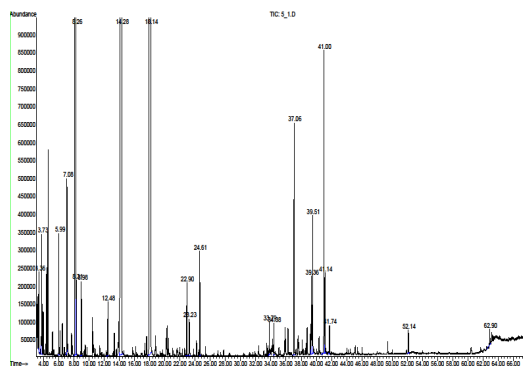


Рис. 6. Хроматограма ГХ-МС-аналізу метильованих ефірів летких компонентів лілійника буро-жовтого листя

Т а б л и ц я

Кількісний вміст кислот у ліпофільній фракції

Назва кислот	RT	Вміст від загальної кількості, %						МС,%
		ЛГК	ЛБЖК	ЛГЛ	ЛБЖЛ	ЛГБ	ЛБЖБ	
Щавлева	3,73	—	—	1,95	1,76	0,62	0,42	86
Малонова	6,13	0,14	—	1,41	1,2	—	—	94
Валеріанова	8,26	7,14	10,30	7,32	10,40	31,20	31,18	94
Фумарова	9,32	0,09	—	—	—	—	—	91
Бурштинова	9,7	0,20	—	—	—	—	—	91
Бензойна	11,87	0,71	0,87	—	—	—	—	97
Яблучна	13,13	0,29	0,50	—	1,65	—	—	90
Лимонна	24,61	0,56	—	2,32	1,41	0,42	0,32	90
Капринова C10:0	26,27	0,50	1.61	2,42	2,27	—	—	98
Азелаїнова C9:0	29,67	—	—	—	0,41	—	—	94
Міристинова C14:0	31,92	0,53	0,57	1,66	1,86	—	—	97
Пентадеканова C15:0	34,55	0,08	0,06	—	—	—	—	97
Пальмітолеїнова* C16:1n9	39,47	—	—	1,19	1,26	—	—	92
Пальмітинова C16:0	39,58	10,76	10,30	13,65	18,85	1,00	0,75	98
Маргарінова C17:0	41,90	0,15	0,09	—	0,69	—	—	99
Лінолева* C18:2n9,12	43,47.	13,08	13,22	4,49	4,73	1,70	1,06	99

Продовження табл.

Назва кислот	RT	Вміст від загальної кількості, %						МС, %
		ЛГК	ЛБЖК	ЛГЛ	ЛБЖЛ	ЛГБ	ЛБЖБ	
Ліноленова* C18:3n9,12,15	43,64	19,05	12,63	23,96	18,92	0,65	0,26	95
Стеаринова C18:0	44,16	5,40	3,03	2,09	3,91	0,15	0,09	99
Ейкозанова C20:0	46,03	0,49	0,19	0,53	0,68	—	—	99
Ерукова* C21:1n13	50,00	0,62	0,35	0,56	0,91	—	—	99
Тетракозанова C24:0 (лігноцерінова)	54,03	0,53	0,30	—	0,55	—	—	99
Гексакозанова C26:0	62,75				0,29			95
Триаконтанова C30:0 (мелісова)	65,87	—	—	1,20	—	—	—	86
Загальна кількість метильованих ефірів летких сполук, мг/кг		306,52	275,24	21,75	8,65	55,15	57,58	

Примітка: * – ненасичені жирні кислоти; ЛГЛ – лілійника гібридного листя; ЛБЖК – лілійника буро-жовтого квітки; ЛГЛ – лілійника гібридного листя; ЛБЖЛ – лілійника буро-жовтого листя; ЛГБ – лілійника гібридного бульбокорені; ЛБЖБ – лілійника буро-жовтого коренебульби.

Хімічний профіль жирних кислот представлений низкою сполук від капринової (C10:0) до мелісової (C30:0) кислот. Із насичених жирних кислот найбільший відсотковий вміст припадає на пальмітинову кислоту (C16:0): ЛГК – 10,76 %, ЛБЖК – 10,30 %, ЛГЛ – 13,65 %, ЛБЖЛ – 18,85. Згідно з одержаними результатами ЛГБ та ЛБЖБ містять незначну кількість пальмітинової кислоти (близько 1%). Встановлено, що вміст ненасичених жирних кислот у підземних та надземних органах лілійника гібридного та лілійника буро-жовтого переважає над вмістом насичених, окрім ЛБЖЛ, де переважають насичені жирні кислоти (рис. 7).

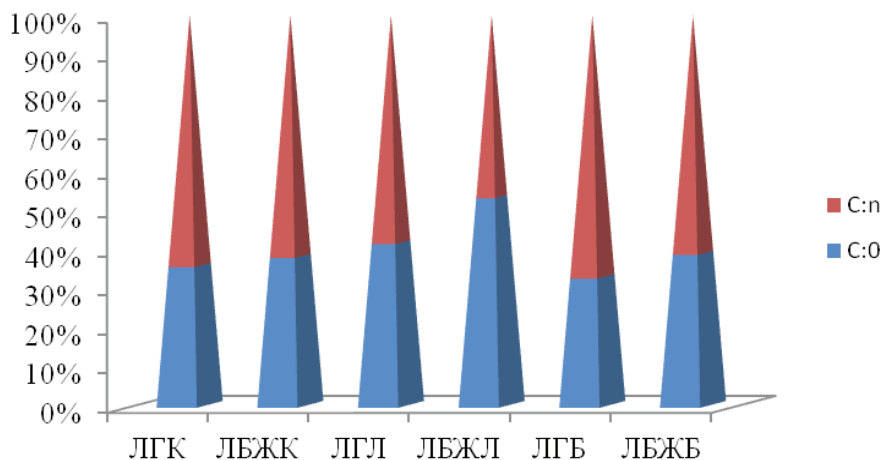


Рис. 7. Співвідношення насичених та ненасичених жирних кислот у досліджуваних об'єктах лілійника

У досліджуваних об'єктах ідентифіковано 4 ненасичені жирні кислоти: пальмітолеїнова, лінолева, ліноленова, ерукова, дві з яких належать до поліненасичених кислот та утворюють групу вітаміноподібних сполук – вітамін F. Лінолева кислота належить до класу омега-6-ненасичених жирних кислот, а ліноленова – до омега-3, які нормалізують функції клітинних і субклітинних мембран та є незамінними для

людського організму [5]. Встановлено, що есенціальні жирні кислоти у великій кількості містяться у ЛГК – 32,13%, ЛБЖК – 25,85%, ЛГЛ – 28,45%, ЛБЖЛ – 23,65% (таблиця).

Ерукова кислота належить до омега-9-ненасичених жирних кислот і, на відміну від омега-3 та омега-6 жирних кислот, синтезується в організмі. Ерукова кислота міститься у невеликій кількості в ЛГК, ЛБЖК, ЛГЛ та ЛБЖЛ.

Слід зазначити, що у листі ЛГ та ЛБЖ ідентифіковано стерини: стігмастан-3,5-дієн у кількості 0,14 мг/кг та 0,13 мг/кг відповідно. ЛГЛ також містять γ -сітостерол – 0,41 мг/кг, жиророзчинний вітамін гетероциклічного ряду – α -токоферол – 0,54 мг/кг.

Індійськими вченими експериментально підтверджено виражену антигіперглікемічну активність та протидіабетичні властивості γ -сітостеролу, окрім того встановлено антигіперліпідемічну активність цієї речовини, про що свідчило значне зниження рівня загального холестерину, тригліцеридів, ліпопротеїдів низької щільності та зростання концентрації ліпопротеїдів високої щільності у сироватці крові щурів [6]. Згідно з даними джерел літератури, сітостерол та стігмастан виявляють виражену антибактеріальну, фунгіцидну, протизапальну активність. Також є запатентований антибактеріальний засіб, до складу якого входить стігмастан-3,5-дієн [7]. Наявність токоферолу у ЛГЛ зумовлює синергізм протизапальної, антибактеріальної, антигіперліпідемічної активності стеринів та підсилює антиоксидантну активність лікарської рослинної сировини.

В и с н о в к и

1. Встановлено хімічний профіль карбонових кислот у підземних та надземних органах лілійника гібридного та лілійника буро-жовтого.

2. У ліпофільній фракції досліджуваних об'єктів встановлено наявність насичених та ненасичених жирних кислот, низькомолекулярних органічних кислот, високомолекулярних алканів, фітостеролів, α -токоферолу та низькомолекулярних бензойних похідних.

3. Встановлено, що вміст ненасичених жирних кислот у всіх досліджуваних об'єктах переважає над вмістом насичених, окрім листя лілійника буро-жовтого, де переважають насичені жирні кислоти.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. *Eico Uezu*. Effects of Hemerocallis on sleep in mice / College of Education, University of the Ryukyus, Okinawa, Japan. Psychiatry and Clinical Neurosciences. – 1998. – V. 52 (2). – P. 136–137.

2. *Fu Maorun Mao Linchun*. Research of the health efficacy and chemical constituents of daylily (*Hemerocallis fulva* L.) / College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China // Food and Fermentation Industries. – 2006. – V. 10.

3. *Garcés R., Mancha M.* One-step lipid extraction and fatty acid methyl esters preparation from fresh plant tissues // Anal Biochem. – 1993. – V. 15, N 211 (1). – P. 139–143.

4. *Хасанов В. В., Рыжова Г. Л., Дычко К. А. и др.* Состав жирных кислот и стероидов растительных масел // ХРС. – 2006. – № 3. – С. 27–31.

5. Гонський І. Я., Максимчук Т. П., Калинський М. І. Біохімія людини. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 743 с.

6. *Balamurugan R., Duraipandiyan V., Ignacimuthu S.* Antidiabetic activity of γ -sitosterol isolated from *Lippia nodiflora* L. in streptozotocin induced diabetic rats // Eur. J. Pharmacol. – 2011. – V. 667, N 1–3. – P. 410–418.

7. *Jose D. L. Sanchez-Perez, Ma. Guadalupe Jaimes-Lara, Rafael Salgado-Garciglia et al.* Root extracts from Mexican avocado (*Persea americana* var. *drymifolia*) inhibit the mycelial growth of the oomycete *Phytophthora cinnamomi* // Eur. J. Plant Pathol. – 2009. – N 124. – P. 595–601.

Надійшла до редакції 01. 08. 2014.

С. М. Марчишин¹, С. С. Козачок¹, А. В. Заричанська²

¹ ГВУЗ «Тернопольский государственный медицинский университет имени И. Я. Горбачевского МЗ Украины»

² Винницкий национальный медицинский университет им. Н. И. Пирогова

СОДЕРЖАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПОДЗЕМНЫХ И НАДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ
ЛИЛЕЙНИКА БУРО-ЖЕЛТОГО (*HEMEROCALLIS FULVA* L.) И ЛИЛЕЙНИКА ГИБРИДНОГО
(*HEMEROCALLIS HIBRIDA ŠTELLA DE ORÓ*)

Ключевые слова: карбоновые кислоты, надземные и подземные органы, лилейник буро-желтый, лилейник гибридный, газовый хроматограф

А Н Н О Т А Ц И Я

Дикорастущие и культивируемые виды рода Лилейник (*Hemerocallis* L.) используют в народной медицине в странах Дальнего Востока как обезболивающее, противосудорожное, тонизирующее, противовоспалительное, ранозаживляющее средство.

Растения рода Лилейник изучены недостаточно, поэтому целью наших исследований было проведение фитохимического анализа надземных и подземных органов лилейника буро-желтого и лилейника гибридного.

Для установления химического профиля карбоновых кислот использовали газовую хромато-масс-спектрометрическую систему Agilent 6890N / 5973inert (Agilent technologies, США). Идентификацию проводили, используя данные библиотеки масс-спектров NIST 02.

В липофильной фракции исследуемых объектов установлено наличие насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, низкомолекулярных органических кислот, высокомолекулярных алканов, фитостеролов, α -токоферола и низкомолекулярных бензойных производных.

Во всех исследуемых объектах выявлена валериановая кислота. Среди низкомолекулярных органических кислот идентифицированы щавелевая в листьях и корнеклубнях, малоновая в листьях и цветках лилейника гибридного и листьях лилейника буро-желтого, фумаровая и янтарная в цветках лилейника гибридного, бензойная в цветках, яблочная в цветках и листьях лилейника буро-желтого и лимонная во всех исследуемых объектах, кроме цветков лилейника буро-желтого.

В исследуемых объектах содержание ненасыщенных жирных кислот преобладает над содержанием насыщенных, кроме листьев лилейника буро-желтого, где преобладают насыщенные жирные кислоты.

В листьях лилейника гибридного и буро-желтого идентифицированы стеринны.

S. M. Marchyshyn¹, S. S. Kozachok¹, O. V. Zarichanska²

¹ State Higher Educational Institution «Horbachevsky Ternopil State Medical University of the Ministry of Health of Ukraine»

² Pirogov Vinnytsya National Medical University

THE CONTENT OF CARBOXYLIC ACIDS IN THE UNDERGROUND AND AERIAL PARTS OF *HEMEROCALLIS FULVA* L. AND *HEMEROCALLIS HIBRIDA ŠTELLA DE ORÓ*

Key words: carboxylic acids, aerial and underground parts, *Hemerocallis fulva* L., *Hemerocallis hybrida Štella De Oró*, gas chromatography

A B S T R A C T

Daylily species (*Hemerocallis* L.) is cultivated and wild used in traditional medicine in the Far East as an analgesic, anticonvulsant, tonic, anti-inflammatory wound-healing agent.

The plants from the Daylily genus are not sufficiently studied, thus the aim of our research was to carry out the phytochemical analysis of the aerial and underground parts of *Hemerocallis fulva* L. and *Hemerocallis hybrida Štella De Oró*.

For the establishing of the chemical profile of carboxylic acids it was applied gas chromatography-mass spectrometry system Agilent 6890N/5973inert (Agilent technologies, USA). The identification was performed by the mass spectromic library NIST 02.

It was established, the presence of saturated and unsaturated fatty acids, the low molecular weight organic acids, high-alkanes, phytosterols, α -tocopherol and simple-benzoic derivatives in the lipophilic fraction of the investigation objects.

Valerianic acid was determined in all investigation objects. From the low molecular weight organic acids there were identified oxalic in the leaves and modified roots; malonic in the leaves and flowers of *Hemerocallis hybrida* and leaves of *Hemerocallis fulva*; fumaric and succinic in the flowers of *Hemerocallis hybrida*; benzoic in the flowers; malic in the flowers and in the leaves of *Hemerocallis fulva* and citric in all investigated objects except the flowers of *Hemerocallis fulva*.

In the investigation objects the content of unsaturated fatty acids predominates over saturated one, except the leaves of *Hemerocallis fulva*.

Sterols were determined in the leaves of *Hemerocallis hybrida* and *Hemerocallis fulva*.

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