

УДК 543.42.062:547.46:582.972.3

Н. С. ЮРЧЕНКО, Т.В. ІЛЬІНА, А.М. КОВАЛЬОВА

Національний фармацевтичний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТРАВИ МАРЕНКИ ЗАПАШНОЇ (*ASPERULA ODORATA* L.)

Методом паперової хроматографії в траві маренки запашної виявлено: лимонну, янтарну, щавлеву та яблучну кислоти. Методом хромато-мас-спектрометрії проведено дослідження карбонівих кислот трави *Asperula odorata* L. В результаті дослідження виявлено 9 органічних кислот вміст яких у траві маренки запашної складає 0,42 %. Домінуючими серед органічних кислот є лимонна (53 % від суми органічних кислот), щавлева (14,58 %) та яблучна (14,06 %) кислоти. Титриметричним методом визначена загальна кислотність сировини, яка становить 0,82 %.

Ключові слова: маренка запашна, органічні кислоти, хромато-мас-спектрометрія.

ВСТУП

Серед рослин флори України науковий інтерес представляють рослини роду маренка *Asperula* L. родини маренові *Rubiaceae* Juss. Маренка запашна – *Asperula odorata* L. – типова для флори України (секція *Trichocarpeae* Pobed.), росте в тінистих листяних лісах майже по всій території України (Полісся, лісостеп, Крим) і широко використовується в народній медицині як сечогінний, потогінний, седативний і жовчогінний засіб, зовнішньо – для лікування ран, виразок, фурункулів, наривів [3, 4].

Було встановлено, що в підземній частині рослини містяться алізаринові антраценпохідні, у надземній – фенолкарбонові кислоти, кумарини, флавоноїди, дубильні речовини, іридоїди, стероїдні сапоніни [3, 8].

Раніше нами досліджувались компоненти ефірної олії та жирнокислотний склад трави і ліпофільних фракцій маренки запашної [2, 5-7]. Комплексне вивчення біологічно активних речовин, зокрема, карбонівих кислот, які проявляють різну фармакологічну дію, цієї рослини є актуальним.

Метою даної роботи є дослідження карбонівих кислот трави *Asperula odorata* L.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження були зразки повітряно-сухої трави маренки запашної, заготовленої у фазу цвітіння влітку 2011 р. у Харківській області.

Для попереднього хроматографічного дослідження 1,0 г знежиреної сировини вміщували у конічну колбу зі шліфом, заливали 10 мл 70 % спирту етилового, приєднували зворотній холодильник та нагрівали на водяній бані протягом 30 хвилин. Отриманий витяг охолоджували і фільтрували крізь паперовий фільтр. Хроматографічне дослідження проводили на хроматографічному папері «Filtrak» (FN- 3, 12) у порівнянні зі стандартними зразками кислот: винної, янтарної, яблучної, оксалатної, лимонної та аскорбінової. Хроматографування проводили у системі етилацетат–кислота оцтова льодяна–кислота мурашина–вода (100:11:11:25), отриману хроматограму обробляли розчином бромфенолового синього.

Більш детальне дослідження кислот проводили методом хромато-мас-спектрометрії на хроматографі Agilent Technology 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N за методикою, що описана раніше [6, 9].

Для ідентифікації компонентів використовували дані бібліотеки мас-спектрів NIST05 і WILEY 2007 із загальною кількістю спектрів понад 470000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS та NIST. Вміст сполук розраховували відносно внутрішнього стандарту (розчин 50 мкг тридекана у гексані).

Кислотність сировини обумовлена присутністю органічних, ароматичних та жирних кислот, тому нами була визначена загальна кислотність трави маренки запашної титриметричним методом.

© Н. С. Юрченко, Т.В. Ільїна, А.М. Ковальова, 2012

Таблиця 1

**ОРГАНІЧНІ КИСЛОТИ ТРАВИ
МАРЕНКИ ЗАПАШНОЇ**

Точну наважку знежиреної сировини (1,0303 г) поміщали у конічну колбу зі шліфом, заливали 50 мл 70 % спирту етилового, приєднували зворотній холодильник та нагрівали на водяній бані протягом 30 хвилин. Отриманий витяг охолоджували і фільтрували крізь паперовий фільтр.

Піпеткою відбирали 10 мл витягу, вміщували у колбу місткістю 500 мл, додавали 200 мл води очищеної свіжокип'яченої, 1мл 1 % спиртового розчину фенолфталеїну, 2 мл 0,1 % розчину метиленового синього і титрували 0,1 М розчином їдкого калію до появи лілово-рожевого забарвлення піни.

Загальну кислотність трави маренки запашної визначали у перерахунку на яблучну кислоту і розраховували за формулою:

$$X = \frac{V * 0,0067 * 50,00 * 100 * 100}{m * 10,00 * (100 - W)}$$

де 0,0067 – кількість яблучної кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 М розчину їдкого калі;

V – об'єм розчину 0,1 М розчину їдкого калі, витраченого на титрування, мл;

m – маса наважки, г;

W – втрата у масі при висушуванні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом паперової хроматографії у спиртовому витягу було виявлено 4 органічні кислоти: лимонна (R_f=0,61), янтарна (R_f=0,9), щавлева (R_f=0,88), яблучна (R_f=0,80).

В результаті хромато-мас-спектрометричного дослідження встановлено, що в траві маренки запашної міститься 9 органічних кислот, загальний вміст яких складає 0,42 % (рис. 1, табл. 1).

Серед них дикарбонові кислоти: (в % від суми органічних кислот) – щавлева (14,58), малонова (5,01), фумарова (2,13), янтарна (5,5), яблучна (14,06), азелаїнова (3,28), 2-гідрокси-3-метилглутарова (1,92); трикарбонова – лимонна (53).

№ з/п	Час утримування, хв	Сполука	Вміст, мг/1000 г сировини	Вміст, % від суми кислот
1	9.34	Щавлева (етандіонова)	614,9	14,58
2	11.58	Малонова (пропандіонова)	211,4	5,01
3	12.34	Фумарова (транс-бутендіонова)	89,7	2,13
4	13.41	Янтарна (бутандіонова)	232,0	5,5
5	20.2	2-Гідрокси-3-метилглутарова	80,7	1,91
6	21.84	Яблучна (гідроксибутандіонова)	592,9	14,06
7	22.26	Суберова (октандіонова)	22,4	0,53
8	24.24	Азелаїнова (нонандіонова)	138,1	3,28
9	29.07	Лимонна (3-гідрокси-3-карбоксіпентандіова)	2233,9	53
Разом			4216,00	100,00

Як видно із таблиці 1, маренка запашна синтезує щавелеву, малонову, фумарову, янтарну, 2-гідрокси-3-метилглутарову, яблучну, суберову, азелаїнову та лимонну кислоти, які є каталізаторами біохімічних процесів і активаторами тканинного дихання як в рослинних, так і в тваринних організмах [1].

Домінуючими сполуками є лимонна, щавлева та яблучна кислоти, вміст яких складає 81,63 % від суми органічних кислот. Присутність насичених двоосновних кислот (малонова, щавелева, янтарна, яблучна, суберова, азелаїно-

Таблиця 2

ЗАГАЛЬНА КИСЛОТНІСТЬ ТРАВИ МАРЕНКИ ЗАПАШНОЇ

m	n	X _i	X _{ср}	S ²	S _{ср}	P	t(P, n)	Доверительный интервал	ε _н , %
6	5	0,82	0,82167	0,00021667	0,0060	0,95	2,45	0,8217±0,01472	1,792
		0,84							
		0,81							
		0,83							
		0,80							
		0,83							

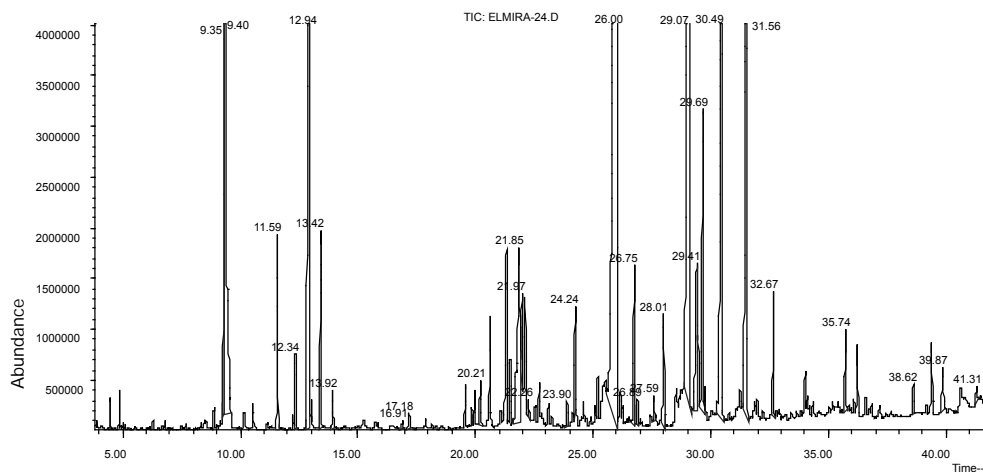


Рис.1. Схема хроматограми метилових ефірів кислот трави маренки запашної

ва, лимонна), ненасиченої двоосновної – фумарової дозволяють прогнозувати різну фармакологічну активність маренки запашної.

Загальна кислотність трави маренки запашної, визначена титриметричним методом, становить 0,82 %.

ВИСНОВКИ

1. Методом паперової хроматографії в траві маренки запашної було виявлено 4 органічних кислоти: лимонну, яблучну, щавелеву, янтарну.
2. Методом хромато-мас-спектрометрії вперше визначено, що у траві маренки запашної вміст органічних кислот складає 0,42 %.
3. Встановлено, що домінуючими серед органічних кислот є лимонна (53 % від суми органічних кислот), щавелева (14,58 %) та яблучна (14,06 %) кислоти.
4. Загальна кислотність трави маренки запашної, визначена титриметричним методом, становить 0,82 %.
5. Результати дослідження кислотного складу трави *Asperula odorata* свідчать про перспективність поглибленого вивчення її фармакологічної дії.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Верещагин А.Л., О механизме роста стимулирующего действия сверхмалых доз природных органических кислот / А.Л. Верещагин, В.В. Кропоткина, А.Н. Хмелева // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2006. – № 1. – С. 46-48.
2. Изучение липофильных соединений травы *Asperula odorata* L. и их биологической активности / Т.В. Ильина, А.М. Ковалева,

Н.С. Юрченко, [и др.] // Актуальные проблемы науки фармацевтических и медицинских вузов: от разработки до коммерциализации : [матер. научно-практ. конф. с междунар. уч., посвящ. 75-летию Пермской государственной фармацевтической академии (7-9 декабря 2011 г.), г. Пермь] – 2011. – С. 85-87.

3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Caprifoliaceae – Plantaginaceae – Л. : Наука, 1990. – 326 с.
4. Флора Европейской части СССР, Т. 3, – М. : Наука, 1978. – 259 с.
5. Юрченко Н.С. Дослідження легких сполук етилацетатно-спиртової фракції трави маренки запашної / Н.С. Юрченко, Т.В. Ільїна, А.М. Ковальова // Український журнал клінічної та лабораторної медицини. – 2012. – № 2. (7). – С. 21-23.
6. Юрченко Н. С., Дослідження жирних кислот трави *Asperula odorata* L. / Н.С. Юрченко, Т.В. Ільїна, А.М. Ковальова // Український медичний альманах. Матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. з між нар. уч. «Актуальні питання експериментальної, клінічної медицини та фармації» (25-26 жовтня 2012 р.) – 2012 р. – Т. 15. – № 5 (додаток). – с. 292-294.
7. Юрченко Н.С., Дослідження складу хлороформної фракції трави маренки запашної / Н.С. Юрченко, Т.В. Ільїна, А.М. Ковальова // Український біофармацевтичний журнал. – 2012. – № 3 (20). – С. 72-76.
8. Haynes, William M., ed. // CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). – CRC Press. – 2011. – pp.5–94 to 5–986.
9. Methods of the chromat-mass-spectrometric research / C. Bicchi, C. Brunelli, C. Cordero [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2004. – № 1-2. – P. 195-207.

УДК 543.42.062:547.46:582.972.3

Н. С. Юрченко, Т.В. Ильина, А.М. Ковалева

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНОВХ КИСЛОТ ТРАВЫ ЯСМЕННОКА
ДУШИСТОГО (*ASPERULA ODORATA* L.)**

Методом бумажной хроматографии в траве ясменника душистого выявлено: лимонную, янтарную, щавелевую и яблочную кислоты. Методом хромато-масс-спектрометрии проведено исследование карбоновых кислот травы *Asperula odorata* L. В результате исследования выявлено 9 органических кислот содержание которых в траве ясменника душистого составляет 0,42 %. Доминирующими среди органических кислот являются лимонная (53 % от суммы органических кислот), щавелевая (14,58 %) и яблочная (14,06 %) кислоты. Титриметрическим методом установлена общая кислотность сырья, которая составляет 0,82 %.

Ключевые слова: ясменник душистый, органические кислоты, хромато-масс-спектрометрия.

UDC: 543.42.062:547.46:582.972.3

N.S. Yurchenko, T. V. Plyina, A.M. Kovalyova

STUDY OF CARBOXYLIC ACIDS OF SWEET WOODRUFF'S (*ASPERULA ODORATA* L.) HERB

Using the method of paper chromatography in sweet woodruff's herb were determined citric, succinic, oxalic and malic acids. Study of carboxylic acids of *Asperula odorata* L. herb has been performed by the method of chromatography-mass spectrometry. In the current study 9 organic acids were revealed and was also determined their content. It makes up 0,42 % in the raw material. Among the revealed acids dominate citric (53 % from the sum of organic acids), oxalic (14,58 %) and malic acids (14,06 %). General acidity of this plant which makes up 0,82 % was established by using titrimetric method of analysis.

Key words: sweet woodruff, organic acids, chromatography-mass spectrometry.

Адреса для листування:
61002, м. Харків, вул. Пушкінська, 53
Кафедра фармакогнозії НФаУ.
E-mail: n-yurchenko88@ukr.net

Надійшла до редакції:
12.11.2012