

І. Ф. Дуюн

Дослідження летких сполук трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb.

Запорізький державний медико-фармацевтичний університет

Ключові слова: деревій пагорбовий (*Achillea collina* J. Becker et Reichenb.), трава, леткі сполуки, газова хроматографія з мас-спектрометричною детекцією

За стабільної потреби фармацевтичної промисловості в лікарській рослинній сировині й необхідності пошуку нових фітопрепаратів особливу увагу варто приділяти рослинам з широкою сировинною базою. Вивчення таких рослин є перспективним щодо пошуку та створення нових ефективних лікарських препаратів.

Однією з таких перспективних рослин є *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. – деревій пагорбовий з великою сировинною базою на теренах України [1].

Achillea collina J. Becker et Reichenb. – це багаторічна трав'яниста рослина роду *Achillea* L. родини айстрові (*Asteraceae*) з повзучим кореневищем. Стебла – прямостоячі, прості або розгалужені, сірувато опушені, біля основи часто червонуваті. Листки – двічі перисторозсічені, довгасто-ланцетні, щільно притиснуті один до одного, з обох сторін виямчасті, сірувато-зелені від опушення. Прикореневі та нижні стеблові листки – черешкові. Пластинки – вузьколанцетні, середні та верхні – сидячі, лінійні або вузько-ланцетні. Квітки зібрані в суцвіття, що утворюють верхівкові щільні складні щитки, крайові квітки – язичкові, маточкові, білі або блідо-жовті; серединні – трубчасті, двостатеві. Росте на сухих соняч-

них піщаних, глинистих або кам'янистих схилах, луках, пасовищах, лісових галявинах й узліссях, у штучних лісових насадженнях, старих садах, на узбіччях доріг [2].

Ця рослина з давніх часів використовується в народній медицині як гемостатичний, протизапальний, ранозагоювальний та гепатопротекторний засіб [3, 4]. Фармакологічна активність лікарської рослинної сировини зумовлена вмістом багатьох біологічно активних речовин – флавоноїдів, гідроксикоричних кислот, вітаміну К₁.

Галенові препарати виявляють ефективну кровоспинну дію, використовуються за легеневих, кишкових, гемороїдальних і носових кровотеч; посилюють секреторну активність шлунка, розширюють жовчні протоки та збільшують жовчовиділення в дванадцятипалу кишку [3].

Багатьом видам роду *Achillea* L. під час вегетаційного періоду притаманне накопичення ефірної олії – багатоконпонентних летких сполук, що утворюються в рослинах. У медицині застосовують ефірну олію як бактеріостатичний, антисептичний, дезинфікуючий і фунгістатичний засіб [5].

Аналіз джерел наукової літератури показав, що сьогодні значна кількість досліджень присвячена вивченню вмісту та складу ефірної олії офіцинального *A. millefolium*, що зумовлює біологічну дію рослинної сировини [5–8]. Але дані про накопичення під час вегетації ефірної олії в перспективному ефірноолійному виді

Achillea collina J. Becker et Reichenb. є досить обмеженими.

Мета дослідження – вивчення складу летких сполук трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. методом газової хроматографії з мас-спектрометричною детекцією.

Матеріали та методи. Як сировину для проведення комплексного фармакогностичного аналізу заготовляли верхівки пагонів довжиною 10–15 см з прилеглим суцвіттям і листками упродовж фенологічної фази (червень–жовтень 2017–2019 рр.). Ідентифікацію компонентів ефірної олії проводили методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) у рухомій фазі етилацетат – толуол (5:95). Приготування витягів для хроматографування проводили в такий спосіб: до 2 г подрібненої на порошок сировини додавали 25 мл етилацетату, струшували протягом 5 хв, фільтрували та випарювали до сухого залишку на водяному огрівнику. Одержаний залишок розчиняли в 0,5 мл толуолу. Після висушування на повітрі хроматограми обробляли 1 % етанольним розчином анісового альдегіду та нагрівали за температури 100–105 °C протягом 3–5 хв. Компоненти ефірної олії проявлялись у вигляді смуг червоного, синього або фіолетового кольору.

Леткі сполуки (ефірну олію) одержували з сировини *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. за методом Клевенджера в пристрої відповідно до вимог ДФУ (2.8.12) [9].

Дослідження летких сполук проводили методом газової хроматографії з мас-детекцією [10]. Підготовку досліджуваних зразків до хроматографування виконано за методикою [11].

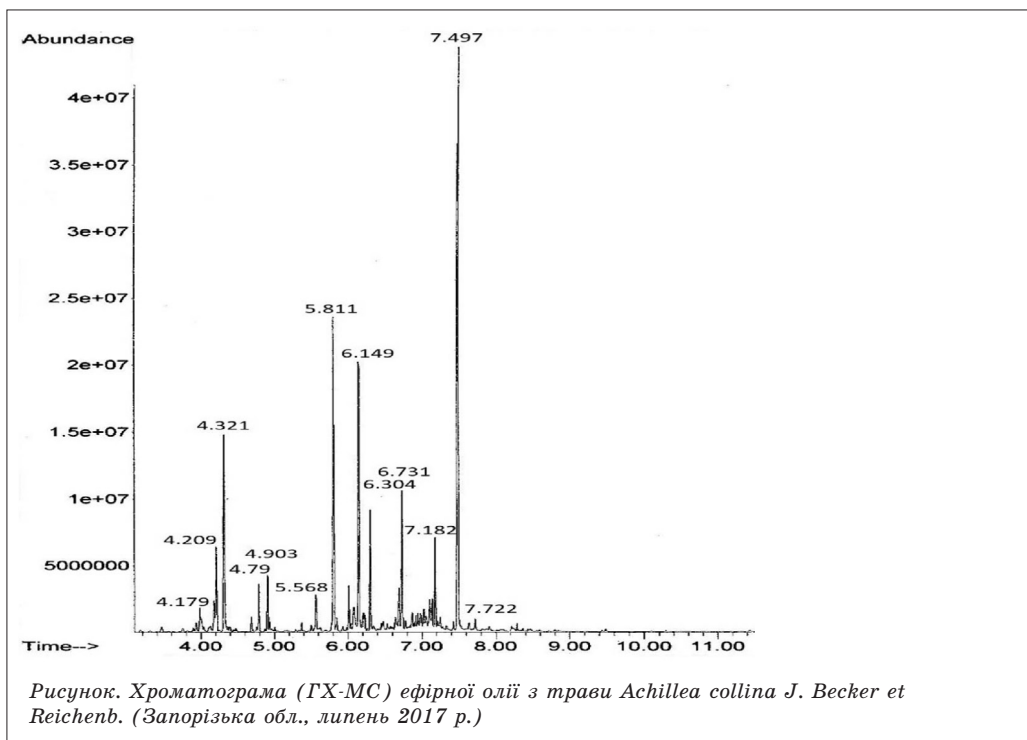
Аналіз компонентного складу ефірної олії проводили на хроматографі Agilent Technology 7890 В з мас-спектрометричним детектором 5977В

на мікрокапілярних колонках у запрограмованому режимі. Хроматографічна колонка DB-5ms довжиною 30 м × 250 мкм × 0,25 мкм. Швидкість газу-носія (гелій) – 1,3 мл/хв. Об'єм інжекції – 0,5 мкл. Поділ потоку – 1:5. Температура блока введення проб – 200 °C → 12 °C/с → 265 °C. Температура термостата: програмована, 70 °C (затримка 1 хв) → 10 °C/хв → 270 °C (затримка 4 хв). Загальний час хроматографування – 25 хв. Температура інтерфейсу ГХ/МС – 275 °C, джерела іонів – 230 °C, квадрупольного мас-аналізатора – 150 °C. Тип іонізації: ЕІ при енергії електронів 70 еВ. Діапазон масових чисел, що був сканований: 30–700 m/z. Для ідентифікації компонентів використана бібліотека мас-спектрів NIST14.

Результати та їх обговорення. Ідентифікацію компонентів ефірної олії проводили шляхом хроматографування етилацетатних витягів з листя та суцвіть досліджуваного виду методом ТШХ у рухомій фазі етилацетат – толуол (5:95). Після проявлення хроматограм 1 % етанольним розчином анісового альдегіду на ній відмічали зони забарвлення в червоний, синій або фіолетовий колір різного ступеня інтенсивності, що свідчить про наявність в екстрактах сполук терпенової природи.

Результати дослідження компонентного складу летких сполук у витягах з трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. наведено на рисунку та в таблиці.

Методом ГХ-МС визначено наявність в ефірній олії трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. 39 сполук, 37 з них ідентифіковано, що становило 94,80 % від загальної кількості сполук. Серед них домінуючими компонентами є: хамазулен (28,61 % ± 1,75 %), каріофілен (11,60 % ± 0,46 %), δ-кадинен



(10,28 % \pm 0,13 %), терпінен-4-ол (8,81 % \pm 0,07 %) та каріофілен оксид (4,81 % \pm 0,07 %).

Аналіз отриманих даних засвідчив, що компонентами, які домінують в ефірній олії, є монотерпени: α -пінен, β -пінен, сабінен, 1,8-цинеол. Сесквітерпеноїди представлені хамазуленом та його похідними, каріофіленом, δ -кадиненом, каріофілен оксидом.

Відомо, що хамазулену (1,4-диметил-7-етилазулен) притаманна протизапальна, бактеріостатична, антимікробна дія [12]. Для каріофілену характерною є протизапальна, регенеруюча та антимікробна дія [13].

Отримані дані дослідження будуть використанні для встановлення антимікробної дії лікарської рослинної сировини *Achillea collina* J. Becker et Reichenb.

Висновки

1. Методом ТШХ встановлено наявність летких сполук у траві *Achillea collina* J. Becker et Reichenb.

2. Дослідження летких сполук трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. проводили методом ГХ-МС та визначили наявність в ефірній олії трави *A. Collina* 39 сполук, 37 з них ідентифіковано, що становило 94,80 % від загальної кількості сполук.

3. У результаті визначення частки кожної з ідентифікованих речовин у загальній сумі летких сполук було встановлено, що домінуючими леткими сполуками в траві *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. є хамазулен (28,61 % \pm 1,75 %) та каріофілен (11,60 % \pm 0,46 %), які пропонуємо використовувати як маркерні сполуки.

4. Сировину *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. можна рекомендувати для наступних досліджень як потенційне джерело для створення лікарських засобів з протизапальною й антибактеріальною дією.

*Компонентний склад ефірної олії з трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. (Запорізька обл., липень 2017 р.)*

Сполука		<i>Achillea collina</i> J. Becker et Reichenb.	
		час утримування, хв	відсоток від суми летких сполук
1	α-Пінен	3,467	0,31 ± 0,12
2	Камфен	3,935	0,41 ± 0,11
3	β-Пінен	3,989	1,55 ± 0,13
4	Мірцен	4,125	0,53 ± 0,12
5	Борнеол	4,179	1,37 ± 0,11
6	Терпінен-4-ол	4,321	8,81 ± 0,07
7	α-Терпінеол	4,393	0,30 ± 0,20
8	цис-карвеол	4,689	0,60 ± 0,13
9	Туйен-2-іл ацетат	4,790	1,68 ± 0,11
10	Тимол	4,503	2,04 ± 0,14
11	Карвакрол	5,372	0,30 ± 0,07
12	Евгенол	5,568	1,60 ± 0,13
13	Каріофілен	5,811	11,60 ± 0,46
14	Гумулен	5,853	0,65 ± 0,08
15	α-Каріофілен	6,013	1,50 ± 0,11
16	4,7-Метилазулен	6,078	1,51 ± 0,14
17	δ-Кадинен	6,149	10,28 ± 0,13
18	Патхоулен	6,209	0,44 ± 0,08
19	Елемол	6,304	3,90 ± 0,57
20	Неролідол	6,476	0,35 ± 0,20
21	Спатуленол	6,689	1,44 ± 0,08
22	Каріофіленоксид	6,731	4,81 ± 0,07
23	Віридифлорол	6,779	0,30 ± 0,39
24	β-Гумулен	6,868	0,58 ± 0,14
25	Гермакрен-D	6,915	0,50 ± 0,17
26	α-Каріофіленол	6,945	0,58 ± 0,20
27	Зингіберенол	6,980	0,95 ± 0,18
28	Фарнезол	7,028	0,76 ± 0,07
29	β-Евдесмол	7,057	0,59 ± 0,17
30	α-Евдесмол	7,105	1,36 ± 0,07
31	α-Кадинол	7,141	1,05 ± 0,20
32	γ-Костол	7,182	2,86 ± 0,57
33	8-Епі-α-бісаболол	7,253	0,44 ± 0,20
34	α-Бісаболол	7,431	0,29 ± 0,17
35	Хамазулен	7,497	28,61 ± 1,75
36	α-Феландрен	7,639	0,34 ± 0,07
37	Фарнезилацетат	7,722	0,47 ± 0,39

1. European Pharmacopoeia. 5th ed. V. 2. Council of Europe. Strasbourg, 2005. P. 2667–2668.
2. Практикум з ідентифікації лікарської рослинної сировини : навч. посіб. за ред. В. М. Ковальова, С. М. Марчишин, О. П. Хворост, Т. І. Ісакової. Тернопіль : ТДМУ, 2014. 264 с.
3. Кисличенко О. А., Кошевий О. М., Комісаренко А. М. Терпеноїдний склад надземних органів деревцю звичайного (*Achillea millefolium* Mill.). *Фармац. журн.* 2012. № 2. С. 96–99.
4. Дроговоз С. М. Гепатопротектори. Фармацевтична енциклопедія; голова ред. ради В. П. Черних. 2 вид., переробл. і доповн. Київ : Моріон, 2010. С. 332–333.
5. Abdossi V., Kazemi M. Bioactivities of *Achillea millefolium* essential oil and its main terpenes from Iran. *Int. J. Food Prop.* 2016. V. 19 (8). P. 1798–1808. <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1086787>.
6. Phytochemical, antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil from flowers and leaves of *Achillea millefolium* subsp. *millefolium*. A. Ahmadi-Dastgerdi, H. Ezzatpanah, S. Asgary et al. *J. Essent. Oil Bear. Plants.* 2017. V. 20. P. 395–409. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2017.1280419>.
7. Chemical composition of the essential oils of *Achillea eriophora* DC. growing wild in Iran. K. Doozandeh, M. Dejam, F. Mohajeri et al. *J. Chem. Pharm. Res.* 2015. V. 7 (2). P. 748–754.
8. Essential oil composition of *Achillea filipendulina*, *A. arabica* and *A. Eriophora* cultivated under temperature climate in Iran. M. Mottaghi, P. Shanjani, A. A. Jafari, M. Mizza. *Journal of Medicinal Plants and Byproducts.* 2016. V. 5. No. 2. P. 153–158. <https://doi.org/10.1080/15569543.2016.1250101>.
9. Державна Фармакопея України: у 3 т., 2-е вид. Харків : ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. Т. 1. 1128 с.
10. Парашук Е. А., Марчишин С. М., Слободянюк Л. В. Дослідження летких компонентів бедринцю ломикаменевого (*Pimpinella saxifraga* L.). *Мед. та клініч. хімія.* 2019. № 4. С. 107–113. <https://doi.org/10.11603/mcch.2410-681X.2018.v0.i4.9822>.
11. Хромато-мас-спектрометричне дослідження летких сполук ефірної олії трави різних видів роду *Salvia* L. О. М. Семенченко, О. О. Цуркан, О. А. Корабльова, О. В. Бурмака. *Фармац. журн.* 2013. № 1. С. 62–65.
12. Antifungal and herbicidal properties of essential oils and n-hexane extracts of *Achillea gypsocola* Hub-Mor. and *Achillea biebersternii* Afan. (*Asteraceae*). S. Kordali, A. Cakir, T. A. Akinetal. *Industrial Crops and Products.* 2009. V. 29 (2–3). P. 562–570. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.11.002>.
13. Biosynthesis of β -caryophyllene, a novel terpene-based high-density biofuel precursor, using engineered *Escherichia coli*. Yang Jianming, Li Zhengfeng, Guo Lizhong et al. *Renewable Energy.* 2016. V. 99. P. 216–223. <https://doi.org/10.1016%2Fj.renene.2016.06.061>.

Конфлікт інтересів відсутній.

I. Ф. Дуюн

Дослідження летких сполук трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb.

За стабільної потреби фармацевтичної промисловості в лікарській рослинній сировині й необхідності пошуку нових фітопрепаратів особливу увагу варто приділяти рослинам, що мають велику сировинну базу. Вивчення таких рослин є перспективним щодо пошуку та створення нових ефективних лікарських препаратів.

Однією з таких перспективних рослин є *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. – деревій пагорбовий, сировинна база якого широко представлена на теренах України. Аналіз джерел наукової літератури показав, що останнім часом значна кількість досліджень присвячена вивченню вмісту та складу ефірної олії, яка зумовлює біологічну дію рослинної сировини й стосується офіціального *A. millefolium*. Але дані про накопичення під час вегетації ефірної олії в перспективному ефіроолійному виді *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. є досить обмеженими.

Мета дослідження – вивчення складу летких сполук трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. методом газової хроматографії з мас-спектрометричною детекцією.

Ідентифікацію компонентів ефірної олії проводили методом ТШХ у рухомій фазі етилацетат – толуол (5 : 95). Леткі сполуки одержували з сировини *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. за методом Клевенджера в пристрої відповідно до вимог ДФУ (2.8.12).

Дослідження летких сполук проводили методом газової хроматографії з мас-детекцією (ГХ-МС). Встановлено наявність в ефірній олії трави *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. 39 сполук, 37 з них ідентифіковано, що становило 94,80 % від загальної кількості сполук. Домінуючими компонентами були: хамазулен (28,61 % \pm 1,75 %), каріофілен (11,60 % \pm 0,46 %), δ -кадинен (10,28 % \pm 0,13 %), терпінен-4-ол (8,81 % \pm 0,07 %) та каріофілен оксид (4,81 % \pm 0,07 %). Аналіз отриманих даних засвідчив, що домінуючими компонентами ефірної олії досліджуваного виду є такі монотерпени: α -пінен, β -пінен, сабінен, 1,8-цинеол. Сесквітерпеноїди представлені хамазуленом та його похідними, каріофіленом, δ -кадином, каріофілен оксидом.

Таким чином, на підставі отриманих результатів сировину *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. можна рекомендувати для наступних досліджень як потенційне джерело для створення лікарських засобів з протизапальною й антибактеріальною дією.

Ключові слова: деревій пагорбовий (*Achillea collina* J. Becker et Reichenb.), трава, леткі сполуки, газова хроматографія з мас-спектрометричною детекцією

I. F. Dyyun

Investigation of volatile compounds of the herb *Achillea collina* J. Becker et Reichenb.

With the stable demand of the pharmaceutical industry for medicinal plant raw materials and the need to search for new herbal remedies, special attention should be paid to plants that have a widely represented raw material base. The study of such plants is promising from the point of view of the medicinal demand for new effective remedies.

One of such promising plants is *Achillea collina* J. Becker et Reichenb., the raw material base of which is widely represented in Ukraine. Analysis of sources in scientific literature has shown that recently a significant amount of research has been devoted to the study of the content and composition of the essential oil, which determines the biological effect of plant materials in officinal *A. millefolium*. But data on the accumulation during the growing season of essential oil in the promising essential oil species *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. are rather limited.

The purpose of the work is to study the composition of the volatile compounds of the herb *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. using gas chromatography with a mass spectrometric detection.

The essential oil components were identified by TLC in the mobile phase of ethyl acetate – toluene (5 : 95). Volatile compounds were obtained from the raw material *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. According to the Klevenger method in the equipment in accordance with the requirements of SPU (2.8.12).

The study of volatile compounds was carried out by gas chromatography with mass detection (GC-MS). By this method there were established the presence of 39 compounds in the essential oil of the herb *Achillea collina* J. Becker et Reichenb., 37 of them identified, which accounted for 94.80 % of the total number of compounds. The dominant components were: chamazulene (28.61 % ± 1.75 %), karyophilene (11.60 % ± 0.46 %), δ -cadinene (10.28 % ± 0.13 %), terpinene-4-ol (8.81 % ± 0.07 %) and karyophilene oxide (4.81 % ± 0.07 %). Analysis of the data obtained showed that the dominant components of the essential oil of the studied species are the following monoterpenes: α -pinene, β -pinene, sabinene, 1,8-cineole. Sesquiterpenoids are represented by chamazulene and its derivatives, karyophilene, δ -cadinene, karyophilene oxide.

Thus, the data obtained allow us to recommend the raw material of *Achillea collina* J. Becker et Reichenb. for drugs development with anti-inflammatory and antibacterial actions.

Key words: mountain yarrow (*Achillea collina* J. Becker et Reichenb.), grass, volatile compounds, gas chromatography with mass spectrometric detection

ORCID ID автора:

Дуюн І. Ф. (ORCID ID 0000-0003-1134-2543).

Надійшла: 3 квітня 2023 р.

Прийнята до друку: 26 квітня 2023 р.

Контактна особа: Дуюн І. Ф., доктор філософії, асистент, кафедра клінічної фармації, фармакотерапії, фармакогнозії та фармацевтичної хімії, Запорізький державний медико-фармацевтичний університет, буд. 26, просп. Маяковського, м. Запоріжжя, 69035.
Тел.: + 38 0 61 239 68 90. Електронна пошта: dyyun77@ukr.net