



А.М. Ковальова, І.В. Грудько

Порівняльна характеристика видів підроду *Eumelilotus* роду *Melilotus* Mill. за компонентним складом ефірних олій і морфологічною будовою

Національний фармацевтичний університет, м. Харків

Ключові слова: рід *Melilotus* Mill., підрід *Eumelilotus*, морфологічна будова, систематика, хромато-мас-спектрометричний метод, ефірна олія, кумарини.

Ключевые слова: род *Melilotus* Mill., подрод *Eumelilotus*, морфологическое строение, систематика, хромато-масс-спектрометрический метод, эфирное масло, кумарины.

Key words: genus *Melilotus* Mill., subgenus *Eumelilotus* morphological structure, systematic, gas chromatography spectrometric method, essential oil, coumarins.

Досліджено та проаналізовано компонентний склад ефірних олій трави *Melilotus dentatus* Pers, *Melilotus officinalis* (L.) Pall. та *Melilotus albus* Med. Вперше складено порівняльну характеристику видів підроду *Eumelilotus* роду *Melilotus* Mill. за компонентним складом ефірних олій і морфологічною будовою.

Исследован и проанализирован компонентный состав эфирных масел травы *Melilotus dentatus* Pers, *Melilotus officinalis* (L.) Pall. и *Melilotus albus* Med. Впервые составлена сравнительная характеристика видов подрода *Eumelilotus* рода *Melilotus* Mill. на основе компонентного состава эфирных масел и морфологического строения.

Components of the essential oils of *Melilotus dentatus* Pers, *Melilotus officinalis* (L.) Pall. and *Melilotus albus* Med. were studied. For the first time a comparative description of species of the subgenus *Eumelilotus* of genus *Melilotus* Mill. according to the essential oils composition and morphological structure were showed in this article.

Буркун – *Melilotus* Mill. – рід однорічних або дворічних трав'янистих рослин родини бобових (*Fabaceae* Lindl., *Leguminosae* Endl.) нараховує, на думку різних авторів, від 8 до 20 (Суворов, 1950; Бобров, 1945) видів. На сьогодні у світовій флорі відомо до 106 назв і синонімів видів і різновидів роду. В Україні трапляються до 8 видів; в Росії та суміжних з нею країнах – 11. Буркуни розповсюджені усією Європою, крім Північних і Північно-Східних районів, на Кавказі, у Західному Сибіру і Центральній Азії, Канаді, США [3,7]. У флорі України представлений рід *Melilotus*, що складається з 7 видів, які, в свою чергу, поділяють на три підроди: I. *Eumelilotus* Suv., II. *Macromelilotus* Suv., III. *Micromelilotus* Suv.

Основні ознаки, за якими диференціюють підроди, стосуються будови бобів. Так, підрід *Eumelilotus* відрізняється яйцеподібними або еліптичними, стиснутими, сітчасто-зморшкуватими, великими бобами, розміщеними на коротких плодоніжках. Насіння дрібне, гладеньке. Чашечка рівнозубчаста. Рослини одно-, дворічні. До підроду належать види *Melilotus dentatus* Pers, *Melilotus officinalis* (L.) Pall. та *Melilotus albus* Med. [2,6].

Вперше встановлено компонентний склад ефірних олій трави 7 видів роду буркун, наведено результати морфологічного та хімічного дослідження трьох видів роду *Melilotus*, що складають підрід *Eumelilotus*: *Melilotus officinalis* (L.) Pall., *Melilotus dentatus* Pers. і *Melilotus albus* Med.

Методами тонкошарової (ТШХ) та газової хроматографії встановлено, що буркун лікарський та буркун білий містять значну кількість кумарину та його похідних [1,8]. Разом з тим, методом ТШХ у буркуні зубчастому кумаринові сполуки не виявлені.

Мета роботи

Доцільним є порівняння компонентного складу цих видів з метою встановлення їх спільних і відмінних

хімічних ознак; встановити ступінь схожості видів за результатами хемотаксономії та за морфологічною будовою.

Матеріали і методи дослідження

Для відгонки ефірної олії використовували метод Виноградова [4], що дозволяє отримати ефірну олію з невеликої кількості сировини і найповніше екстрагувати компоненти ефірної олії для подальшого якісного та кількісного аналізу. Склад ефірних олій досліджували на хроматографі Agilent Technology 6890N з мас-спектрометричним детектором 5973N. Умови аналізу: хроматографічна колонка кварцова, капілярна HP-5MS. Довжина колонки – 30 м. Внутрішній діаметр – 0,25 мм. Газ-носії – гелій. Швидкість газу-носія 1мл/хв. Об'єм проби – 0,1–0,5мкл (для розчинів ефірної олії). Введення проби з поділом потоку 1/50. Температура термостата – 50°C з програмуванням 4°C/1 хв до 220°C. Температура детектора і випарника – 250°C. Отримані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і шляхом порівняння отриманих результатів з показниками у мас-спектральній бібліотеці бази даних NIST02 (більше 174 000 речовин). Для кожного хроматографічного піку розраховували усереднений мас-спектр, від якого віднімали спектр фону. Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння отриманих мас-спектрів хроматографічного піку з мас-спектрами еталонних сполук та на основі порівняння зі спектрами бази даних. Кількісний вміст розраховували за відношенням площі піків компонентів до суми площ усіх піків на хроматограмі.

Результати та їх обговорення

У результаті виявлено 94 сполуки. З огляду на великий масив даних, неідентифіковані сполуки і більшість насичених вуглеводнів у таблиці 1 не наведено.

Біологічно активні сполуки, виявлені в ході дослідження

Назва БАР	Час виходу, хв	Компонентний склад ефірної олії трави, мг/кг сировини		
		<i>Melilotus officinalis</i>	<i>Melilotus dentatus</i>	<i>Melilotus albus</i>
<i>p</i> -Цимен	8,32	25,1		
Бензиловий спирт	8,76	3,9		19
Фенілацетальдегід	8,95	21,4		23,3
Бензальдегід	9,32		16	
β -Фенілетиловий спирт	9,36	71,3		134,2
5-Метилфурфурол	9,55		12	
Ліналоол	10,75	0,2		6,9
Нонаналь	10,87	0,6	430	11,4
2,6-Диметилциклогексанол	11,29	25,3		
Саліциловий альдегід	12,09			14,8
Кумаран	12,82	39,5		145,5
Каприлова кислота	14,49		399	
Деканаль	15,5		12,3	16,3
Кетоізоферон	16,4		39	
2-Фенілпропеналь	16,64		38	
Карвакрол	17,65	141,9		
Нонанова кислота	17,75		430	
4-Вініл-2-метоксифенол	17,89	21,4		70
Евгенол	19,12	2,2		
Капронова кислота	20,33		368	
β -Іонол	20,59	14,2		
цис- β -Іонон-5,6-епоксид	20,6			16,6
β -Дамаскенон	21,54		60	
β -Іонон-5,6-епоксид	22,01	53,4	118	30,4
Геранілацетон	22,54		72	
Лауринова кислота (додеканова кислота)	24,11		1006	
Етиллаурат	24,33		259	
Ізопропіллаурат	24,64		86	
Кумарин	24,99	193,3		728,2
Фітан	26,18		163	
Етилміристат	27,29		119	
Гексагідрофарнезилацетон	27,94	84,3	559	667,1
Фарнезилацетон	28,6	9,3		53,7
Етилпентадеканоат	28,63		73	
Фарнезол	29,99			335,5
Пальмітинова кислота	30,09		4413	
Фітилацетат	32,09	66,3		52,2
Етилолеат	32,14		221	
Етилстеарат	32,25		354	
Трикозан	32,56	13,6	395	130
Фітол	33,54	228,8		766,5
Сквален	38,68	17	451	199,9

Встановлено, що характерними для усіх видів є вуглеводні (декан, додекан, β -іонон-5,6-епоксид, гексадекан, гептадекан, октадекан, гексагідрофарнезилацетон, ейкозан, хенейкозан, тетракозан, пентакозан, гептакозан, нонакозан і сквален).

У *Melilotus dentatus* не визначено кумарин і кумаран, що підтверджує дані першоджерел і результати власних досліджень, за якими буркун зубчастий є безкумариновим видом або містить слідові кількості кумаринів (його ще називають солодким буркуном) [5].

Для *Melilotus officinalis* і *Melilotus albus* характерні загальні фенольні сполуки: кумарин, кумаран, фенілацетальдегід і β -фенілетиловий спирт. *Melilotus dentatus* вирізняється вмістом таких сполук, як бензальдегід, β -дамаскенон, 5-метилфурфурол, кетоізоферон, 2-фенілбутанал; жирні кислоти та їх ефіри (етиллаурат, ізопропіллаурат, тетрадеканова кислота, етилміристат, етиллалеат та етилстеарат). *Melilotus officinalis* вирізняється наявністю *n*-цимену, карвакролу, β -бісаболону та неофітадієну. Для *Melilotus albus* характерна наявність ліналоолу, саліцилового альдегіду, евгенолу та фарнезолу.

На основі аналізу морфологічної характеристики видів підроду *Eumelilotus* встановлено основні відмінності, наявні у будові прилистків, листя, квіток, суцвіть, бобів і насіння.

Прилистки. Для *Melilotus dentatus* характерні прилистки з 2–3 зубцями, розширені біля основи. Прилистки серединних стеблових листків надрізано зубчасті. Для *Melilotus officinalis* властиві загострено шиловидні прилистки. Для *Melilotus albus* характерні шиловидні цільнокраї прилистки, лише зрідка біля нижніх листків зубчасті.

Листя. У *Melilotus dentatus* листя довгасто-ланцетне або довгасто-ромбічне, верхні – вужчі; дрібно-гострозубчасті (голчасті) по краю, 15–25 зубчиків, верхівка зрізана з гострим кілем. Бокових жилок на листочках 18–40 пар. Жилки різко виступають. У *Melilotus officinalis* листочки дрібні (1–4 мм завдовжки), зісподу коротко опушені; у нижніх і середніх листків листочки обернено-яйцевидні або округло-яйцевидні, на верхівці тупуваті, у верхніх – ланцетні або довгастоланцетні; по краю пальчасто-дрібнозубчасті. Бокових жилок на листочках 8–14 пар. У *Melilotus albus* – листочки нижніх і середніх листків обернено яйцевидні або овально-ромбічні, при основі часто клиновидні, листочки верхніх листків довгастоланцетні, на верхівці притуплені, по краю майже від основи зубчасті, з 8–14 зубчиками з кожного боку; зісподу коротко волосисті. Бокових жилок на листочках 14–16 пар.

Суцвіття. У *Melilotus dentatus* гроно багатоквіткове, коротке (4–10 см), з 30–70 квітками, під час цвітіння – 5–15 см завдовжки. У *Melilotus officinalis* пазушні китиці

довгі, 5–15 см завдовжки, з 30–70 квітками. У *Melilotus albus* китиці вузькі, подовжені, пишні, мають від 40 до 80 квіток.

Квітки. *Melilotus dentatus* має квітки неправильні, дрібні, повислі; чашечка з 5 майже рівними зубцями, слабо опушена; вінчик жовтий, 3–3,5 мм завдовжки; прапорець довший за крила; зав'язь гола на вигнутій коротенькій ніжці. Для *Melilotus officinalis* характерні квітки повислі дрібні, квітконіжки 2 мм завдовжки, чашечка 2–3 мм завдовжки, з 5 глибокими (до половини) трикутно-яйцевидними зубцями; вінчик жовтий, 4,5–5 мм завдовжки, прапорець трохи довший за крила; човник трохи коротший за крила; зав'язь гладенька, на ніжці; стовпчик довший за неї. *Melilotus albus* має квітки 4–5 мм завдовжки, на коротких (1–2 мм) квітконіжках; чашечка близько 2 мм завдовжки, з ланцетними загостреними зубцями, вдвоє коротшими за трубочку; вінчик білий, 4–5 мм завдовжки; прапорець трохи перевищує крила, що майже дорівнюють човникові; зав'язь сидяча, ланцетна, стовпчик вдвоє довший за зав'язь.

Боби. *M. dentatus* має яйцевидні боби, 4–5 мм завдовжки, 2–2,5 мм завширшки, з виразним виступаючим кілем на спинці (одиночна ознака у роді), сітчастозморшкуваті, голі, 2-насінні. У *Melilotus officinalis* боби овальні, вгорі затуплені, на короткій ніжці, голі, дрібні (3–4 мм завдовжки, 2 мм завширшки, товщина – близько 1,5 мм), одно- чи двонасінні, поперечно-зморшкуваті, з 1–2 насіннями. *Melilotus albus* має боби подовжено-кулясті, 3–3,5 мм у діаметрі, голі, сітчасто-зморшкуваті, 1–2-рідше 3-насінні.

Насіння. У *Melilotus dentatus* насінини яйцевидні зеленувато жовті або коричневі, близько 1,5 мм завдовжки. У *Melilotus officinalis* насінини овальні, жовті, гладенькі або дрібно-бугристі, 1,7–2,2 мм завдовжки. У *Melilotus albus* насінини овальні або широкоовальні, близько 2 мм завдовжки, жовті, гладенькі або дрібнобугорчаті.

Висновки

На основі аналізу морфологічної характеристики видів підроду *Eumelilotus* встановлено основні відмінності у будові прилистків, листя, квіток, суцвіть, бобів і насіння.

У результаті хромато-мас-спектрометричного визначення компонентного складу ефірних олій трави буркуну лікарського, буркуну білого та буркуну зубчастого визначено, що спільними для трьох видів сполуками є декан, додекан, β -іонон-5,6-епоксид, гексадекан, гептадекан, октадекан, гексагідрофарнезилацетон, ейкозан, хенейкозан, тетракозан, пентакозан, гептакозан, нонакозан і сквален.

Для *Melilotus officinalis* і *Melilotus albus* характерні фенольні сполуки (кумарин, кумаран, фенілацетальдегід та β -фенілетиловий спирт).

У траві *Melilotus dentatus* кумарин і кумаран не визначено, що підтверджує дані першоджерел, що буркун зубчастий є безкумариновим видом.

Список літератури

1. Ковальова А.М. Дослідження ефірної олії трави *Melilotus officinalis* / Ковальова А.М., Грудько І. // Фармакогнозія XXI століття. Досягнення і перспективи: Тези доп. Ювілейної наук.-практ. конф. з між нар. участю (м. Харків, 26 березня 2009 р.). – Х.: Вид-во НФаУ, 2009. – С. 100.
2. Смекалова Т.Н. Систематика культурних рослин в зв'язі з проблемами збереження, вивчення і використання генетических ресурсів рослин / Смекалова Т.Н. // Мат. Всеросійської конф. (Петрозаводск, 22–27 вересня 2008 г.). – Ч. 3. – Петрозаводск: Карельський научний центр РАН, 2008. – С. 50–63.
3. Таловина Г.В. Види роду *Melilotus* L. на території Сибіри / Таловина Г.В., Смекалова Т.Н. // Проблеми ботаники Южної Сибіри і Алтая: Мат. IV міжнарод. научно-практ. конф. – Барнаул, 2005. – С. 82–86.
4. Черногород Л.Б. Ефірні масла деяких видів роду *Achillea* L., що містять фразанол / Черногород Л.Б., Виноградов Б.А. // Раст. ресурси. – СПб., 2006. – Т. 42, Вип. 2. – С. 61–68.
5. Active Secondary Metabolites from fungi, 22. New oblongolides isolated from the endophytic fungus *Phomopsis* sp. from *Melilotus dentata* from the shores of the Baltic Sea / Dai J., Krohn K., Ghele D., Kock I., Floerke U., Aust H.-J., Drager S., Schulz B., Rheinheimer J. // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – Vol. 18. – P. 4009–4016.
6. Identification of reciprocal translocations observed in several *Melilotus* species (subgenus *Eumelilotus*) by interspecific triple crossings / M. Maekawa, H. Kita, F. Kita // Euphytica. – 1991. – №54. – P. 255–261.
7. Role of invasive *Melilotus officinalis* in two native plant communities / L.C. Van Riper, D.L. Larson // Plant Ecolog. – 2009. – Vol. 200 (1). – P. 129–139.
8. Microwave-assisted extraction of coumarin and related compounds from *Melilotus officinalis* (L.) Pallas as an alternative to Soxhlet and ultrasound-assisted extraction / E. Martino, I. Ramaiola, M. Urbano, F. Bracco, S. Collina // Journal of Chromatography A. – 2006. – №1125. – P. 147–151.

Відомості про авторів:

Ковальова А.М., д. фарм. н., професор каф. фармакогнозії НФаУ.
Грудько І.В., аспірант каф. фармакогнозії НФаУ.

Надійшла в редакцію 04.04.2012 р.