

В. М. Кіщук¹, В. В. Юрків², І. В. Бурмас², Н. Б. Гусяк³, Е. А. Паращук²
КЗВО "РІВНЕНСЬКА МЕДИЧНА АКАДЕМІЯ"¹

ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. Я. ГОРБАЧЕВСЬКОГО
МОЗ УКРАЇНИ²
ЧОРТКІВСЬКИЙ МЕДИЧНИЙ ФАХОВИЙ КОЛЕДЖ³

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ *PHYLA SCABERRIMA* (JUSS. EX PERS.) MOLDENKE ЛИСТКІВ

Вступ. *Phyla scaberrima* (Juss. ex Pers.) Moldenke (ліпія солодка (*Lippia dulcis* Trevir.)) з родини вербенові (*Verbenaceae*) – багаторічна трав'яниста рослина, листки якої мають характерний лимонний запах і солодкий смак. Батьківщиною ліпії солодкої є країни Центральної Америки і Мексика. З давніх часів *Phyla scaberrima* використовували в Мексиці та країнах Центральної Америки як підсолоджувач і лікарську рослину. Її застосовували при лікуванні застуди, кашлю, бронхітів, розладів травлення, як протизапальний, протикашльовий, жарознижувальний, відхаркувальний, пом'якшувальний, сечогінний засіб. Незважаючи на численні дослідження, хімічний склад *Phyla scaberrima* залишається маловивченим, особливо щодо компонентного складу ефірної олії.

Мета дослідження – вивчити зі встановленням компонентного складу ефірну олію у *Phyla scaberrima* листках.

Методи дослідження. Компонентний склад летких сполук визначали методом газової хромато-мас-спектрометрії на хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Для ідентифікації компонентів отримані спектри розглядали на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, а також шляхом порівняння одержаних результатів з даними бібліотек мас-спектрів NIST02 із загальною кількістю спектрів понад 470 000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST 02. Кількісний вміст визначали методом внутрішніх стандартів.

Результати й обговорення. У результаті проведення досліджень у ліпії солодкої листках виявлено 38 компонентів ефірної олії, з яких ідентифіковано 35. Загальний вміст ідентифікованих компонентів досліджуваної ефірної олії становив 693,46 мкг/г. Домінуючим компонентом ефірної олії *Phyla scaberrima* листків був біциклічний монотерпеноїд 1S-камфора, серед сесквітерпеноїдів домінували моноциклічний сесквітерпеноїд α -бісаболон, біциклічні сесквітерпеноїди каріофілен і δ -кадинен.

Висновки. Методом газової хромато-мас-спектрометрії досліджено компонентний склад ефірної олії *Phyla scaberrima* листків, у якій виявлено 38 компонентів, з яких ідентифіковано 35. В ефірній олії *Phyla scaberrima* листків виявлено в значній кількості такі фармакологічно важливі компоненти – камфору, лимонен, камфен з монотерпеноїдів, α -бісаболон, каріофілен, δ -кадинен, копаєн, α -бісаболон із сесквітерпеноїдів, сесквітерпеновий лактон каріофіленоксид, що свідчить про перспективи подальших технологічних та фармакологічних досліджень сировини ліпії солодкої.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ліпія солодка; листки; ефірна олія; газова хромато-мас-спектрометрія.

ВСТУП. *Phyla scaberrima* (Juss. ex Pers.) Moldenke (ліпія солодка (*Lippia dulcis* Trevir.)) з родини вербенові (*Verbenaceae*) – багаторічна трав'яниста рослина, листки якої мають характерний лимонний запах і солодкий смак. У пазухах листків розміщені суцвіття у вигляді невеликих конусоподібних качанів, що складаються з дрібних білих квіток. Батьківщиною ліпії солодкої є країни Центральної Америки і Мексика. З давніх часів *Phyla scaberrima* використовували в Мексиці та країнах Центральної Америки як

© В. М. Кіщук, В. В. Юрків, І. В. Бурмас, Н. Б. Гусяк, Е. А. Паращук, 2022.

підсолоджувач і лікарську рослину. Її застосовували при лікуванні застуди, кашлю, бронхітів, розладів травлення, як протизапальний, протикашльовий, жарознижувальний, відхаркувальний, пом'якшувальний, сечогінний засіб [1–4].

У XVI ст. іспанці завезли *Phyla scaberrima* в Європу. Використовувати її як лікарську рослину почали в XIX ст. Але до сьогодні *Phyla scaberrima* є неофіційною.

Незважаючи на численні дослідження [4, 5], хімічний склад *Phyla scaberrima* залишається маловивченим, особливо щодо компонентного складу ефірних олій.

Мета дослідження – вивчити зі встановленням компонентного складу ефірну олію у *Phyla scaberrima* листках.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Для експериментальних досліджень використовували *Phyla scaberrima* листки, які заготовляли на дослідних ділянках Кременецького ботанічного саду в серпні 2021 р. [6].

Якісний склад та кількісний вміст ефірних олій встановлювали методом газової хромато-мас-спектрометрії на хроматографі Agilent Technologies 6890 N з мас-спектрометричним детектором та капілярною колонкою HP-5ms (внутрішній діаметр – 0,25 мм, довжина – 30 м). Умови хроматографування: швидкість газу-носія (гелію) – 1,0 мл/хв; температура нагрівача введення проби – 250 °С; температуру термостата програмували від 50 до 320 °С зі швидкістю 4 град/хв.

Для ідентифікації компонентів отримані спектри розглядали на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, а також шляхом порівняння одержаних результатів з даними бібліотек мас-спектрів NIST02 із загальною кількістю спектрів понад 470 000 у поєднанні з програмами для ідентифікації AMDIS і NIST 02.

Кількісний вміст (X , мкг/г) визначали методом внутрішніх стандартів за формулою:

$$X = \frac{\Pi_1 \times 20}{\Pi_2 \times m},$$

де Π_1 – площа піка речовини, яку вивчали;
20 – маса внутрішнього стандарту, який вводили в зразок, мкг;

Π_2 – площа піка стандарту;

m – наважка сировини, г [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ. Результати визначення ефірної олії в листках показано на рисунку й у таблиці.

Встановлено, що збіг сполук, виявлених у досліджуваній сировині ліпії солодкої (у відсотках), із тими, які є в бібліотеці мас-спектрів NIST 02, становив 87–99 %.

У результаті проведення досліджень у ліпії солодкої листках виявлено 38 компонентів ефірної олії, з яких ідентифіковано 35. Загальний вміст ідентифікованих компонентів досліджуваної ефірної олії становив 693,46 мкг/г.

В ефірній олії виявлено 393,71 мкг/г, або 55,3 %, монотерпеноїдів, серед яких у значній кількості – біциклічний монотерпеноїд камфен (71,73 мкг/г – 10,3 % від загальної кількості ідентифікованих компонентів) та моноциклічний монотерпеноїд лимонен (34,46 мкг/г – 5,0 % від загальної кількості ідентифікованих компонентів). Домінуючим компонентом ефірної олії *Phyla scaberrima* листків був біциклічний монотерпеноїд 1S-камфора, вміст якого становив 211,17 мкг/г – 30,5 % від загальної кількості ідентифікованих компонентів. Ці результати зіставні з даними джерел літератури [4], в яких є інформація про те, що в ефірній олії *Phyla scaberrima* листків, яку одержують шляхом перегонки

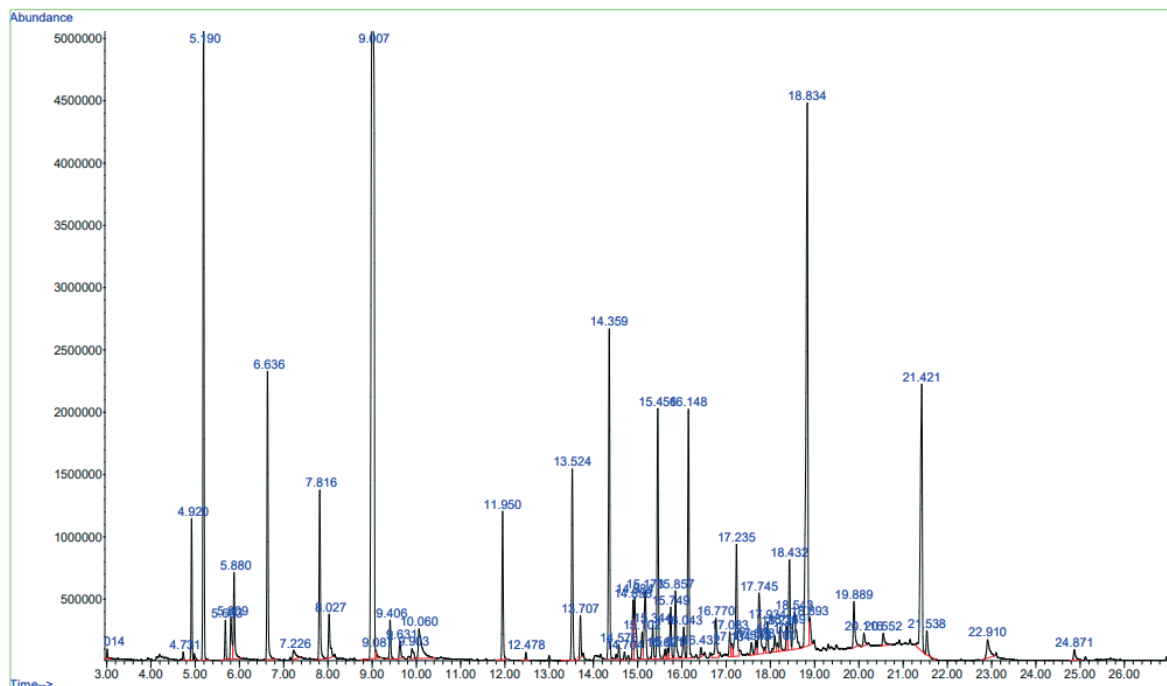


Рис. ГХ/МС-хроматограма ефірної олії *Phyla scaberrima* листків.

Таблиця – Компонентний склад ефірної олії *Phyla scaberrima* листків

Час утримання, хв	Компонент ефірної олії	Клас	Вміст, мкг/г
Монотерпеноїди			
5,88	β-мірцен	Ациклічні монотерпеноїди	11,45
8,02	Лінілоол	Ациклічні монотерпеноїди	7,12
6,63	Лимонен	Моноциклічні монотерпеноїди	34,46
9,9	α-терпінеол ацетат	Моноциклічні монотерпеноїди	2,31
5,19	Камфен	Біциклічні монотерпеноїди	71,73
9,0	1S-камфора	Біциклічні монотерпеноїди	211,17
9,08	1R-камфора	Біциклічні монотерпеноїди	1,30
4,92	α-пінен	Біциклічні монотерпеноїди	13,51
5,68	β-пінен	Біциклічні монотерпеноїди	3,98
7,81	4-карен	Біциклічні монотерпеноїди	21,50
9,4	Борнеол	Біциклічні монотерпеноїди	5,18
Сесквітерпеноїди та сесквітерпенові лактони			
14,89	(E)-β-фарнезен	Ациклічні сесквітерпеноїди	7,01
14,93	(Z)-β-фарнезен	Ациклічні сесквітерпеноїди	11,50
17,08	(Z,Z)-α-фарнезен	Ациклічні сесквітерпеноїди	3,61
14,7	β-сесквіфелландрен	Ациклічні сесквітерпеноїди	0,99
16,77	Неролідол	Ациклічні сесквітерпеноїди	7,35
15,74	Гермакрен D	Моноциклічні сесквітерпеноїди	7,69
16,43	α-бісаболен	Моноциклічні сесквітерпеноїди	1,31
15,85	β-бісаболен	Моноциклічні сесквітерпеноїди	10,00
18,83	α-бісаболол	Моноциклічні сесквітерпеноїди	98,33
14,35	Каріофілен	Біциклічні сесквітерпеноїди	42,28
15,34	Кадинен	Біциклічні сесквітерпеноїди	4,75
16,14	δ-кадинен	Біциклічні сесквітерпеноїди	32,73
18,16	τ-мууролол	Біциклічні сесквітерпеноїди	1,35
14,57	α-бергамотен	Біциклічні сесквітерпеноїди	1,87
17,53	β-селінен	Біциклічні сесквітерпеноїди	2,15
13,7	β-боурбонен	Трициклічні сесквітерпеноїди	5,01
13,52	Копасн	Трициклічні сесквітерпеноїди	24,59
15,1	Спатуленол	Трициклічні сесквітерпеноїди	3,64
16,04	Лонгіфолен	Трициклічні сесквітерпеноїди	4,91
4,73	Трициклен	Трициклічні сесквітерпеноїди	0,78
17,23	Каріофіленоксид	Сесквітерпенові лактони	18,03
Ароматичні сполуки			
10,06	Естрагол	Ароматичні сполуки	10,98
Інші класи біологічно активних сполук			
7,22	Сеуденон	Циклічні алкени	2,68
5,8	Сулкатон	Ненасичені вуглеводні	6,21

з водяною парою, переважають монотерпеноїди і що 53 % ефірної олії мексиканських рослин становить камфора.

В ефірній олії ліпії солодкої листків виявлено 271,85 мкг/г сесквітерпеноїдів і 18,03 мкг/г сесквітерпенового лактону каріофіленоксиду, що становило, відповідно, 39,2 та 2,6 % від загальної кількості ідентифікованих компонентів. Серед сесквітерпеноїдів домінували моноциклічний сесквітерпеноїд α-бісаболол (98,33 мкг/г – 14,2 %), біциклічні сесквітерпеноїди каріофілен (42,28 мкг/г – 6,1 %) і δ-кадинен (32,73 мкг/г – 4,7 %) відповідно. У ліпії солодкої листках з ароматичних сполук був наявний естрагол, вміст якого становив 10,98 мкг/г – 1,6 %.

ВИСНОВКИ. 1. Методом газової хромато-мас-спектрометрії досліджено компонентний склад ефірної олії *Phyla scaberrima* листків, у якій виявлено 38 компонентів, з яких ідентифіковано 35.

2. В ефірній олії *Phyla scaberrima* листків виявлено в значній кількості такі фармакологічно важливі компоненти – камфору, лимонен, камфен з монотерпеноїдів, α-бісаболол, каріофілен, δ-кадинен, копасн, α-бісаболен із сесквітерпеноїдів, сесквітерпеновий лактон каріофіленоксид, що свідчить про перспективи подальших технологічних та фармакологічних досліджень сировини ліпії солодкої.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Hernández F. *Rerum Medicarum Nouae Hispaniae Thesaurus, seu, Plantarum Animalium Mineralium Mexicanorum Historia* / F. Hernández. – Rome : Typographeio Vitalis Mascardi, 1651. – P. 240.
- Davis G. S. *Organic Materia Medica* / G. S. Davis. – 2nd edn. – Parke-Davis, Detroit, MI, 1890. – P. 115.
- Wren R. W. *Potter's New Eric cyclopedia of Botanical Drugs and Preparations* / R. W. Wren. – 7th edn. – C. W. Daniel, Saffron Walden, Essex, 1970. – P. 186.
- Terpenoid composition of *Lippia dulcis* / F. A. Souto-Bachiller, M. de Jesus-Echevarria, O. E. Cárdenas-González [et al.] // *Phytochemistry*. – 1997. – **44**, No. 6. – P. 1077–1086.
- Supercritical fluid extraction of hernandulcin from *Lippia dulcis* Trev. / P. Francisco de Oliveiraa, R. A. F. Machadoa, A. Bolzana, D. Barth. // *J. Supercritical Fluids*. – 2012. – No. 63. – P. 161–168.
- Петрук Ю. В. Первинне інтродукційне випробування *Phyla scaberrima* (*Verbenaceae*) як цукрозамінника та лікарської рослини у Кременецькому ботанічному саду / Ю. В. Петрук // Перспективні напрямки наукових досліджень лікарських та ефіроолійних культур : матеріали V Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених (Березоточа, 25 берез. 2022 р.). – Лубни : ВКФ “Інтер Парк”, 2022. – С. 31–34.
- Скринчук О. Я. Порівняльний аналіз летких сполук катрану серцелистого і катрану коктебельського / О. Я. Скринчук, С. М. Марчишин, Л. І. Будняк // *Мед. та клініч. хімія*. – 2019. – **21**, № 2 (79). – С. 79–84.
- Гнатюк Н. О. Особливості компонентного складу ефірних олій деяких представників родини *Lamiaceae* Lindl в умовах лісостепу України та оцінка їх біологічної активності / Н. О. Гнатюк, Н. Ю. Душечкіна // *ScienceRise: Biological Science*. – 2018. – № 6 (15). – С. 23–29.

REFERENCES

- Hernández, F. (1651). *Rerum Medicarum Nouae Hispaniae Thesaurus seu Plantarum, Animalium, Mineralium Mexicanorum Historia*. Typographeio Vitalis Mascardi. Rome.
- Davis, G.S. (1890). *Organic Materia Medica*, 2nd edn. Parke-Davis, Detroit, MI.
- Wren, R.W. (1970). *Potter's New Eric cyclopedia of Botanical Drugs and Preparations*, 7th edn. C. W. Daniel, Saffron Walden, Essex.
- Souto-Bachiller, F.A., de Jesus-Echevarria, M., & Cárdenas-González, O.E. (1997). Terpenoid composition of *Lippia dulcis*. *Phytochemistry*, 44 (6), 1077-1086.
- Francisco de Oliveiraa, P., Machadoa, R.A.F., Bolzana, A., & Barth, D. (2012). Supercritical fluid extraction of hernandulcin from *Lippia dulcis* Trev. *J. of Supercritical Fluids*, 63, 161-168.
- Petruk, Yu.V. (2022). Primary introduction test of *Phyla scaberrima* (*Verbenaceae*) as a sugar substitute and medicinal plant in Kremenets Botanical Garden. *Perspective directions of scientific research of medicinal and essential oil crops: Materials of the V All-Ukrainian scientific-practical Conference of young scientists*. Berезotocha, March 25, 2022 [in Ukrainian].
- Skrynchuk, O.Ya., Marchyshyn, S.M., & Budniak, L.I. (2019). Comparative analysis of volatile compounds of *Crambe cordifolia* Stev. and *Crambe koktebelica*. *Medical and Clinical Chemistry*, 21 (2), 79-84 [in Ukrainian].
- Hnatiuk, N.O., & Dushechkinina, N.Yu. (2018). Features of the component composition of essential oils of some members of the family *Lamiaceae* Lindl in the forest-steppe of Ukraine and assessment of their biological activity. *Scientific Journal "ScienceRise: Biological Science"*, 6 (15), 23-29 [in Ukrainian].

V. M. Kishchuk¹, V. V. Yurkiv², I. V. Burmas², N. B. Husiak³, E. A. Parashchuk²
 RIVNE MEDICAL ACADEMY¹
 I. HORBACHEVSKY TERNOPIL NATIONAL MEDICAL UNIVERSITY²
 CHORTKIV MEDICAL PROFESSIONAL COLLEGE³

STUDY OF *PHYLA SCABERRIMA* ESSENTIAL OIL (JUSS. EX PERS.) MOLDENKE LEAVES

Summary

Introduction. *Phyla scaberrima* (Juss. Ex Pers.) Moldenke (*Lippia dulcis* Trevir.) from the *Verbenaceae* family is a perennial herbaceous plant which leaves have a characteristic lemon scent and sweet taste. Central America and Mexico are homelands of *Phyla scaberrima*. *Phyla scaberrima* has long been used in Mexico and Central

America as a sweetener and as a medicinal plant, and has been used to treat colds, coughs, bronchitis, and digestive disorders as an anti-inflammatory, antitussive, antipyretic, expectorant, emollient, and diuretic agent. Despite numerous studies, the chemical composition of *Phyla scaberrima* remains poorly understood, especially in terms of the component composition of the essential oil.

The aim of the study – to determine the component composition of the essential oil in the leaves of *Phyla scaberrima*.

Research Methods. Determination of the component composition of volatile compounds was performed by gas chromatography-mass spectrometry on an Agilent Technology 6890N chromatograph. To identify the components, the obtained spectra were considered on the basis of general laws of fragmentation of molecules of organic compounds under the action of electron impact, as well as by comparing the results with data from NIST02 mass spectrum libraries with a total spectrum of more than 470000 in combination the content was determined by the method of internal standards.

Results and Discussion. As a result of the researches 38 components of essential oil were found, of which 35 were identified in *Phyla scaberrima* leaves. The total content of the identified components of the studied essential oil was 693.46 $\mu\text{g/g}$. The dominant component of the essential oil of *Phyla scaberrima* leaves is the bicyclic monoterpene 1S-Camphor; among the sesquiterpenoids, the monocyclic sesquiterpene α -Bisabolol, the bicyclic sesquiterpenoids caryophyllene, and δ -Cadinene dominate.

Conclusions. The component composition of the essential oil of *Phyla scaberrima* leaves was studied by gas chromatography-mass spectrometry, in which 38 components were found, of which 35 were identified. The following pharmacologically important components were found in a significant amount in the essential oil of *Phyla scaberrima* leaves – camphor, limonene, camphene from monoterpenoids, α -Bisabolol, caryophyllene, δ -Cadinene, copaene, α -bisabolene from sesquiterpenoids, linalopene prospects for further technological and pharmacological research of *Phyla scaberrima* raw materials.

KEY WORDS: *Phyla scaberrima*; leaves; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry.

Отримано 04.02.22

Адреса для листування: Е. А. Паращук, Тернопільський національний медичний університет імені І. Я. Горбачевського МОЗ України, майдан Воли, 1, Тернопіль, 46001, Україна, e-mail: panasiuk_e@tdmu.edu.ua.