

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 8 (74). 2022. № 4. С. 282–289.

УДК 615.322:547.913

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *MELILOTUS OFFICINALIS*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ХМАО-ЮГРЕ

Мулюкин М. А.¹, Ботиров Э. Х.²

¹БУ ВО Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Институт химии растительных веществ им. акад. С. Ю. Юнусова АН РУз, Ташкент, Узбекистан

E-mail: mulyukin_ma@surgu.ru

Изучен компонентный состав эфирного масла (ЭМ) воздушно-сухой надземной части лекарственного растения *Melilotus officinalis* L., произрастающего на территории ХМАО-Югры. Методом ГХ-МС в составе ЭМ идентифицировано 46 соединений, что составляет 97,7 % от общего количества масла. Доминирующими компонентами ЭМ являются кумарин (32,8 %), гексагидрофарнезилацетон (14,3 %), гексадекановая кислота (8,4 %), додекановая (5,7 %) и декановая (4,5 %) кислоты, гидрокумарин (3,3 %). Обнаружены также фенилэтиловый спирт, 3-метилбензальдегид, β -ионон, 3-децен-5-он, дигидроактинидиолид и другие компоненты. Установлено, что компонентный состав ЭМ *M. officinalis*, произрастающего на территории ХМАО-Югры, значительно отличается от состава ЭМ растения, произрастающего в других регионах.

Ключевые слова: *Melilotus officinalis*, эфирное масло, ГХ-МС анализ, кумарин.

ВВЕДЕНИЕ

Melilotus officinalis (L.) Pall (донник лекарственный) – двулетнее травянистое растение семейства *Fabaceae* [1–3]. Трава донника лекарственного в научной медицине используется как противосудорожное средство, при стенокардии, тромбозе коронарных сосудов, входит в состав лекарственных растений, применяемых для лечения ревматизма [1–4]. Донник входит в состав сборов, используемых наружно как мягчительное при нарывах. В народной медицине траву донника используют как отхаркивающее, болеутоляющее средство при воспалительных заболеваниях дыхательных органов, при болях в мочевом пузыре и почках, мигрени, гнойном воспалении среднего уха, головной боли, гипертонической болезни, атеросклерозе, психозах, а также наружно при фурункулах, мастите, суставном ревматизме, злокачественных опухолях [1, 2]. Настой из травы используют для обмываний, припарок и компрессов при гнойничковых поражениях кожи. Экстракт из надземной части обладает антиэкссудативными, антипролиферативными и антигипоксическими свойствами,

антиишемический эффект проявляется при ишемии головного мозга и сердца [5]. Экстракт активен в отношении вируса гриппа, обладает антиоксидантной активностью. В экспериментах на животных установлено, что содержащиеся в доннике кумарины оказывают угнетающее влияние на ЦНС и обладают противосудорожным и наркотическим действием [4, 5].

Трава *M. officinalis* содержит фенолкарбоновые кислоты, кумарин, кумаровую и мелилотовую кислоты, дигидрокумарин, дикумарол, мелилотозид, эфирное масло, флавоноиды (гликозиды кемпферола, кверцетина, лютеолин, цинарозид), полисахариды, белок, сапонины, аллантаин, монотерпеноиды, сесквитерпеноиды, тритерпеновые соединения, аминокислоты, дубильные вещества, витамины С и Е, каротиноиды, жирные кислоты, макро- и микроэлементы (накапливает молибден, селен) [1–3, 6–12].

С целью рационального использования растительного сырья и поиска биологически активных веществ нами изучен компонентный состав эфирного масла (ЭМ) воздушно-сухой надземной части *M. officinalis*, произрастающего на территории ХМАО-Югры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования служила надземная часть *M. officinalis*, собранная на территории ХМАО-Югры в 2021 г. в фазу цветения. Растение высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния и измельчали. Измельчение сухого сырья проводили с помощью лабораторной мельницы. Частицы размолотого образца проходят сквозь сито с диаметром отверстий 1–2 мм. Выделение эфирного масла (ЭМ) из 300 г измельченной воздушно-сухой надземной части растения осуществляли методом гидродистилляции при атмосферном давлении. Дистиллят отбирали в течение 3 ч. ЭМ из дистиллята выделили жидкость-жидкостной экстракцией хлороформом. Растворитель отгоняли, эфирное масло сушили безводным сульфатом натрия. Из воздушно-сухого растения получили светло-желтое масло с характерным запахом с выходом 0,016 мас. % в пересчете на абсолютно сухое сырье. ЭМ хранилось в холодильнике при $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ до использования.

Качественный и количественный состав ЭМ определяли методом ГХ-МС с помощью хроматографа Shimadzu GCMS-TQ8040 с масс-спектрометрическим детектором 5973. Колонка GsBP-5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Температура термостата программировалась от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температура инжектора – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Газ носитель – гелий, скорость потока – $1\text{ см}^3/\text{мин}$. Перенос от газового хроматографа к масс-спектрометрическому детектору прогревался до $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура источника поддерживалась на уровне $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Электронная ионизация проводилась при 70 эВ в ранжировке масс m/z от 33 до 450. Идентификация выполнялась на основе сравнения полученных масс-спектров с данными электронной библиотеки NIST14 и сравнения индексов удерживания соединений, определенных по отношению к времени удерживания *n*-алканов ($\text{C}_9\text{--}\text{C}_{24}$). Количественное содержание компонентов эфирного масла вычисляли из площадей хроматографических пиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучен компонентный состав эфирного масла воздушно-сухой надземной части лекарственного растения *M. officinalis*, произрастающего на территории ХМАО-Югры. Методом ГХ-МС в составе ЭМ идентифицировано 46 соединений, что составляет 97,7 % от общего количества масла (табл. 1).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *Melilotus officinalis*

№ п/п	Компоненты	ИУ	Содержание, %
1	2	3	4
1	Бензальдегид	961	0,1
2	Гексановая кислота	975	0,5
3	1-Октен-3-ол	978	0,1
4	(Е,Е)-2,4-Гептадиеналь	1008	0,1
5	Бензиловый спирт	1032	0,9
6	(Е)-4-Оксогекс-2-еналь	1034	0,2
7	3-Октен-2-он	1038	0,1
8	Салициловый альдегид	1043	0,7
9	(Е,Е)-3,5-Октадиен-2-он	1070	0,4
10	3,5-Октадиен-2-он	1090	0,5
11	4-Туджанол	1097	0,1
12	3,4,4-Триметил-2-циклопентен-1-он	1101	0,3
13	2,6-Диметилциклогексанол	1107	0,5
14	Фенилэтиловый спирт	1110	3,0
15	4-Оксоизофорон	1143	0,1
16	3-Метилбензальдегид	1151	2,5
17	(Е)-2-Ноненаль	1159	0,1
18	2-Гидроксиацетофенон	1163	0,4
19	Октановая кислота	1170	1,4
20	Терпинен-4-ол	1178	1,0
21	α-Терпинеол	1190	0,2
22	Сафраналь	1198	0,4
23	2,3-Дигидробензофуран	1214	0,2
24	п-Мента-3,8-диен	1278	0,3
25	4-Этоксibenзальдегид	1318	0,1
26	4,4,6-Триметилциклогекс-2-ен-1-ол	1341	0,4

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *MELILOTUS* ...

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
27	Декановая кислота	1366	4,5
28	Гидрокумарин	1383	3,3
29	β -Дамасценон	1385	0,6
30	α -Ионон	1430	0,3
31	Кумарин	1441	32,8
32	<i>транс</i> -Геранилацетон	1452	0,2
33	β -Ионон	1487	2,4
34	3-Децен-5-он	1518	2,4
35	(4 α β)-8 α β -Метилдекалин-1,8-дион	1526	1,1
36	Дигидроактинидиолид	1533	1,7
37	Додекановая кислота	1560	5,7
38	Диэтилтолуамид	1579	1,2
39	Пентадеканаль	1712	0,8
40	Метил-9-метилтетрадеканоат	1722	<0,1
41	Тетрадекановая кислота	1755	0,8
42	Гексагидрофарнезилацетон	1843	14,3
43	Метилгексадеканоат	1923	0,5
44	Гексадекановая кислота	1957	8,4
45	Этилгексадеканоат	1990	0,1
46	Фитол	2110	2,0
	Всего		97,7

Примечание: ИУ – индекс удерживания.

Доминирующими компонентами ЭМ являются кумарин (32,8 %), гексагидрофарнезилацетон (14,3 %), гексадекановая кислота (8,4 %), додекановая (5,7 %) и декановая (4,5 %) кислоты, гидрокумарин (3,3 %). Обнаружены также фенилэтиловый спирт, 3-метилбензальдегид, β -ионон, 3-децен-5-он, дигидроактинидиолид и другие компоненты (табл. 1).

Следует отметить, что компонентный химический состав ЭМ донника, произрастающего на территории ХМАО-Югры, значительно отличается от состава ЭМ донника лекарственного, произрастающего в других регионах.

Анализ литературных данных показывает, что в составе ЭМ донника лекарственного, произрастающего на территории Красноярского края, мажорными компонентами являются 4-эпиакоренон (19,6 %), бензиловый спирт (17,6 %), ди-*n*-бутилфталат (11,4 %) хамазулен (8,5 %) и дигидроксиизокаламендиол (7,3 %) [13, 14].

Доминирующими компонентами ЭМ донника лекарственного, собранного в районе Борисполя (Украина), были гексагидрофарнезилацетон (16,6 %), β -эвдесмол

(11,5 %) и глобулол (8,6 %) [15], тогда как в составе ЭМ растения, произрастающего в Харьковской области, основными компонентами были неидентифицированные стероидные субстанции (29,5 %), сквален (10,8 %), а содержание кумарина составляет всего 1,0 % [16].

Эти результаты показывают, что состав ЭМ *M. officinalis* варьирует в зависимости от места произрастания растений и, возможно, почвенно-климатических условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ГХ-МС в составе ЭМ идентифицировано 46 соединений, что составляет 97,7 % от общего количества ЭМ. Главным компонентом ЭМ является кумарин, содержание которого составляет 32,8 %.

Доминирующими компонентами ЭМ кроме кумарина являются гексагидрофарнезилацетон (14,3 %), гексадекановая кислота (8,4 %), додекановая (5,7 %) и декановая (4,5 %) кислоты и гидрокумарин (3,3 %). Обнаружены также фенилэтиловый спирт, 3-метилбензальдегид, β-ионон, 3-децен-5-он, дигидроактинидиолид и другие компоненты.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hydrangeaceae* – *Haloragaceae*. Л., 1987. – С.160–161.
2. Растительные ресурсы России и сопредельных государств. СПб.: Наука. Ленинградское отделение, 1996. – 226 с.
3. Куркин В. А. Фармакогнозия. / Куркин В. А. – Самара, 2007. – С. 182–183.
4. Соколов С. Я. Фитотерапия и фитотерапевтика: Руководство для врачей. / Соколов С. Я. – М.: Медицинское информационное агентство, 2000. – С. 181–183.
5. Патент №2223110 (РФ). Противоишемический растительный препарат мелилотинол и способ его получения. Б. К. Котовский, Е. И. Саканян, Е. Е. Лесновская, Л. В. Пастушенко, Н. Ю. Фролова, О. М. Локтева, С. Л. Петрова, Н. В. Марченко. – 2004.
6. Al-Snafi A. E. Chemical Constituents and Pharmacological Effects of *Melilotus officinalis* – A Review / A. E. Al-Snafi // IOSR Journal of Pharmacy. – 2020. – Vol. 10, No. 1. – P. 26–36.
7. Liu Y. T. Chemical constituents and antioxidant, anti-inflammatory and anti-tumor activities of *Melilotus officinalis* (Linn.) Pall. / Y. T. Liu, P. H. Gong, F. Q. Xiao [et al.] // Molecules. – 2018. – Vol.23, No. 2. – 271 p.
8. Anwer M. S. Chemical constituents from *Melilotus officinalis* / M. S. Anwer, M. Mohtasheem, I. Azhar [et al.] // J. Basic App. Sci. – 2008. – Vol. 4, No. 2. – P. 89–94.
9. Харлампович Т. А. Фитохимическое изучение и стандартизация донника лекарственного травы, произрастающей на территории Алтайского края: автореф. дисс. канд. фарм. наук. / Харлампович Т. А. – Пермь, 2014. – 21 с.
10. Бубенчикова В. Н. Изучение состава фенольных соединений донника лекарственного методом ВЭЖХ / В. Н. Бубенчикова, И. Л. Дроздова // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т. 38, № 4. – С. 24–25.
11. Ilhan M. A. A new isoflavane-4-ol derivative from *Melilotus officinalis* (L.) Pall. / M. A. Ilhan, Z. Ali, I. A. Khan [et al.] // Nat. Prod. Res. – 2019. – Vol. 33, No. 13. – P. 1856–1861.
12. Hirakawa T. New Oleanene Glucuronide Obtained from the Aerial Parts of *Melilotus officinalis* / T. Hirakawa, M. Okawa, J. Kinjo [et al.] // Chem. Pharm. Bull. – 2000. – Vol. 48, No. 2. – P. 286–287.
13. Ефремов А. А. Компонентный состав донника лекарственного (желтого) / А. А. Ефремов, И. Д. Зыкова, М. М. Целуковская // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С. 111–114.

14. Зыкова И. Д. Сравнительный анализ составов эфирных масел *Melilotus albus* Medicus и *Melilotus officinalis* L. Pall. / И. Д. Зыкова, А. А. Ефремов // Сибирский медицинский журнал. – 2013. – № 5. – С. 112–114.
15. Gud1zenko A. V. Chemical Composition of the Essential Oil from *Melilotus officinalis* (L.) Pall / A. V. Gud1zenko, B. A. Vinogradov // World Applied Sciences Journal. – 2014. – Vol. 29, No. 2. – P. 171–172. DOI: 10.5829/idosi.wasj.2014.29.02.1240.
16. Ковалева А. М. Хромато-масс-спектрометрическое определение компонентов эфирного масла донника лекарственного / А. М. Ковалева, И. В. Грудько, А. Н. Комиссаренко [и др.] // Вестник фармации. – 2009. – № 4. – С. 12–15.

COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF *MELILOTUS OFFICINALIS*, GROWING IN THE DISTRICT OF KHANTY-MANSIYSK (DISTRICT OF YUGRA)

Mulyukin M. A.¹, Botirov E. Kh.²

¹*Surgut State University, Surgut, Russia*

²*Institute of Chemistry of Plant Substances. acad. S. Yu. Yunusova AS RUz, Tashkent, Uzbekistan*
E-mail: *mulyukin_ma@surgu.ru*

Melilotus officinalis (L.) Pall (Melilot officinalis) – a biennial herbaceous plant of the family *Fabaceae*. Herba Melilot is used in scientific medicine as anticonvulsant drug, for treating angor pectoris, thrombosis of coronary vessels. It is included in the list of medicinal herbs, which are used for treating rheumatism and as mild drug for boils. In traditional medicine Herba Melilot is used as an expectorant, an analgesic for inflammatory respiratory diseases, against pain in the bladder and kidneys, migraine, purulent inflammation of the middle ear, headache, arterial hypertension, ASVD (atherosclerotic vascular disease), psychoses and also externally for boils, breast inflammation, rheumatoid arthritis, malignant tumours. Herbal infusion is used for washing, poultice and compress in case of pustular skin lesions. The extract from the aerial portion possesses antiexudative antiproliferative and antihypoxic properties. Anti-ischaemic effect is seen in cerebral and cardiac ischemia. The extract is active against the influenza virus and has antioxidative activity. In animal experiments, the coumarins, contained in the plant, have been found to have a depressant effect on the CNS and to have anticonvulsant and narcotic effects.

M. officinalis contains phenolcarboxylic acids, coumarin, coumaric and melilotic acids, dihydrocoumarin, dicoumarol, melilotoside, essential oil, flavonoids (campferol glucosides, quercetin, luteolin, cinaroside), polysaccharides, protein, saponins, allantoin, monoterpenoids, sesquiterpenoids, triterpene compounds, amino acids, tannins, vitamins C and E, carotenoids, aliphatic acids, macro- and microelements (it accumulates molybdenum, selenium).

In order to make rational use of plant raw materials and search for biologically active substances we researched the ingredient composition of the essential oil of the air-dried aerial portion of *M. officinalis*, growing in the District of Khanty-Mansiysk.

The aerial portion of *M. officinalis* collected on the territory of the District of Khanty-Mansiysk in 2021 during the flowering phase was used as an object of study. The plant was dried to air-dry form in natural conditions and milled. Milling of the dry material was made with a laboratory mill. The particles of the milled sample are passed through a sieve with a hole diameter of 1–2 mm.

The essential oil was extracted from 300 g of crushed air-dry aerial portion of the plant by hydrodistillation at atmospheric pressure. The distillate was extracted for 3 hours. The essential oil was isolated by liquid-liquid extraction with chloroform from the distillate. The solvent was distilled off, the essential oil was dried with anhydrous sodium sulphate. From the air-dry plant a light-yellow oil with a characteristic odour was obtained in the yield of 0.016 wt. % in terms of absolutely dry material.

The qualitative and quantitative composition of the essential oil was determined by the GC-MS method with the chromatograph Shimadzu GCMS-TQ8040 which mass-spectrometer detector is 5973. Tube GsBP-5MS with a length of 30 m and an inner diameter of 0.25 mm. Temperature of the injector is 250°C. The carrier gas is helium, stream velocity is 1 cm³ per minute. The transfer from the gas chromatograph to the mass spectrometric detector was heated to 230 °C. The source temperature was maintained at 240°C. Electron ionization was performed at 70 eV in a mass m/z ranking of 33 to 450.

By GC-MS method 46 compounds were identified in the essential oil of *M. officinalis* growing on the territory of the District of Khanty-Mansiysk., which is 97.7 % of the total amount of oil. The dominant components of the essential oil are coumarin (32.8 %), hexahydrofarnesylacetone (14.3 %), hexadecanoic acid (8.4 %), dodecanoic (5.7 %) and decanoic (4.5 %) acids, hydrocoumarin (3.3 %). Phenylethyl alcohol, 3-methylbenzaldehyde, β -ionone, 3-decene-5-one, dihydroactinidiolide and other components were also found.

It should be noted that the component chemical composition of the essential oil of *M. officinalis* growing in the District of Khanty-Mansiysk differs significantly from the composition of the essential oil of *M. officinalis* growing in other regions.

Keywords: *Melilotus officinalis*, essential oil, GC-MS analysis, coumarin.

References

1. *Plant resources of the USSR: Flowering plants, their chemical composition, use. Families Hydrangeaceae – Haloragaceae.* L., 160 (1987). (in Russ.).
2. *Plant resources of Russia and neighboring states.* 226. (SPb.: Nauka. Leningrad branch, 1996). (in Russ.).
3. Kurkin V. A. *Pharmacognosy*, 182 (Samara, 2007). (in Russ.).
4. Sokolov S. Ya. *Phytotherapy and Phytopharmacology: A Guide for Physicians*, 181 (M.: Medical Information Agency, 2000). (in Russ.).
5. Patent No. 2223110 (RF). Anti-ischemic herbal preparation melilotin and method for its preparation. B. K. Kotovsky, E. I. Sakanyan, E. E. Lesnovskaya, L. V. Pastushenkov, N. Yu. Frolova, O. M. Lokteva, S. L. Petrova, N. V. Marchenko, (2004). (in Russ.).
6. Al-Snafi A. E. Chemical Constituents and Pharmacological Effects of *Melilotus officinalis* – A Review. *IOSR-Journal of Pharmacy*, **10(1)**, 26 (2020).
7. Liu Y. T., Gong P. H., Xiao F. Q. [et al.], Chemical constituents and antioxidant, anti-inflammatory and anti-tumor activities of *Melilotus officinalis* (Linn.) Pall. *Molecules*, **23(2)**, 271 (2018).

8. Anwer M. S., Mohtasheem M., Azhar I. [et al.], Chemical constituents from *Melilotus officinalis*. *J. Basic App.Sci.*, **4(2)**, 89 (2008).
9. Kharlampovich T. A. *Phytochemical study and standardization of medicinal herb sweet clover growing on the territory of the Altai Territory*: author. diss. cand. farm. Sciences. Perm, 21 (2014). (in Russ.).
10. Bubenchikova V. N., Drozdova I. L. Studying the composition of phenolic compounds of sweet clover by HPLC. *Chemistry and Pharmaceutical Journal*, **38(4)**, 24 (2004). (in Russ.).
11. Ilhan M. A., Ali Z., Khan I. A. [et al.], A new isoflavane-4-ol derivative from *Melilotus officinalis* (L.) Pall. *Nat. Prod. Res.*, **33(13)**, 1856 (2019).
12. Hirakawa T., Okawa M., Kinjo J. [et al.], New Oleanene Glucuronide Obtained from the Aerial Parts of *Melilotus officinalis*. *Chem. Pharm. Bull*, **48(2)**, 286 (2000).
13. Efremov A. A., Zykova I. D., Tselukovskaya M. M. Component composition of sweet clover (yellow). *Chemistry of vegetable raw materials*, **(3)**, 111 (2012). (in Russ.).
14. Zykova I. D., Efremov A. A. Comparative analysis of essential oils compositions of *Melilotus albus* Medicus and *Melilotus officinalis* L. Pall. *Siberian Medical Journal*, **(5)**, 112 (2013). (in Russ.).
15. GudIzenko A. V., Vinogradov B. A. Chemical Composition of the Essential Oil from *Melilotus officinalis* (L.) Pall. *World Applied Sciences Journal*, **29(2)**, 171 (2014). doi: 10.5829/idosi.wasj.2014.29.02.1240.
16. Kovaleva A. M., Grudko I. V., Komissarenko A. N. [et al.], Chromato-mass-spectrometric determination of the components of the essential oil of sweet clover. *Bulletin of Pharmacy*, **(4)**, 12 (2009). (in Russ.).