

УДК 58.08; 54.05

<https://www.doi.org/10.34907/JPQAI.2024.78.31.002>

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ *ALLIUM URSINUM* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ

А. Ю. Айрапетова, канд. фарм. наук, доцент кафедры фармацевтической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет» (ВолгГМУ) Минздрава России, г. Пятигорск, Россия

asyarpgfa@mail.ru

А.М. Алиев, старший научный сотрудник Горного ботанического сада Дагестанского Федерального исследовательского центра Российской академии наук, Республика Дагестан, г. Махачкала, Россия

Д.А. Коновалов, доктор фарм. наук, профессор, заместитель директора по научной работе; зав. кафедрой фармакогнозии, ботаники и технологии фитопрепаратов Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет» (ВолгГМУ) Минздрава России, г. Пятигорск, Россия

d.a.konov1@yandex.ru

Лук медвежий (черемша) – растение, имеющее широкий спектр фармакологической активности, благодаря наличию уникального по разнообразию состава биологически активных компонентов, основными среди которых являются соединения эфирных масел. В статье представлены результаты изучения химического состава эфирного масла, полученного из листьев лука медвежьего, произрастающего в районе Кавказских Минеральных Вод. Методом хромато-масс-спектрометрии было обнаружено 40 компонентов масла, среди которых преобладали дисульфиды и трисульфиды. Сравнительный анализ собственных исследований с ранее опубликованными данными показывает, что качественный состав и количественное содержание отдельных соединений в эфирном масле черемши варьирует в зависимости от типа почвы, географического положения и части используемого растения. Это приводит к необходимости изучения эфирного масла других частей лука медвежьего, произрастающего в данном регионе, и перспектив

исследования его противомикробной и антиоксидантной активности.

Ключевые слова: лук медвежий, высушенные листья, эфирное масло, метод хромато-масс-спектрометрии, компонентный состав

Черемша, или медвежий лук (*Allium ursinum* L., Liliaceae Juss. s. l.), – многолетнее травянистое растение, использующееся на протяжении многих столетий в качестве съедобного и лекарственного.

В черемше обнаружены фенольные (флавоноиды, фенольные кислоты), терпеновые (компоненты эфирного масла, стероидные гликозиды) и серосодержащие (цистеин-сульфоксиды, аллилполисульфиды) соединения, полисахариды, лецитины, жирные и аминокислоты [1]. Листья черемши также содержат хлорофиллы и каротиноиды, аскорбиновую кислоту и микроэлементы [2].

В традиционной медицине растение используется для лечения сердечно-сосудистых

заболеваний, в качестве антимикробного и противовоспалительного средства, стимулятора пищеварения, при заболеваниях дыхательных путей (простуда, бронхит). Растение также применяется в гомеопатии [3]. Некоторые этносы Кавказа ранней весной употребляют лук медвежий как противоязвенное средство [4].

Научные исследования показали, что черемша может ингибировать активность 5-липноксигеназы и циклооксигеназы [5]. Ее биоактивные компоненты оказывают влияние на артериальное давление, уровень холестерина и состояние кровеносных сосудов, снижая риск сердечно-сосудистых заболеваний [6]. У хлороформного извлечения из соцветий обнаружен цитотоксический эффект в отношении линий раковых клеток меланомы В16 и саркомы ХС [7]. Антиоксидантную активность из различных частей черемши связывают с наличием серосодержащих, фенольных соединений и антиоксидантных ферментов (каталазы, глутатионпероксидазы и супероксиддисмутазы) [8]. А. Сорга-Јапичијевић с соавторами установили, что антиоксидантная активность эфирного масла, полученного из высушенного сырья, выше ($13,5 \pm 0,64$ ммоль/г) в сравнении с образцом масла, полученного из свежего сырья ($2,04 \pm 0,28$ ммоль/г) [9]. По мнению некоторых авторов, серосодержащие компоненты черемши (аллицин и др.) защищают организм человека от окислительного стресса и инфекций, а флавоноиды обладают противовоспалительными свойствами, влияя на его иммунный статус [10,11].

Летучие вещества черемши (тиосульфиды и (поли) сульфиды), обуславливающие ее характерный запах, образуются в результате гидролиза (поли) сульфоксидов (например, S-алк (ен) ил-1-цистеина) при участии фермента аллииназы. Эти вещества в значительном разнообразии и количестве обнаруживаются в эфирном масле растения.

Антимикробные свойства эфирных масел вызывают значительный интерес ученых с точки зрения решения проблемы антибиотикорезистентных штаммов микроорганизмов, а также для уменьшения неконтролируемого применения антибиотиков. Характеристики природных эфирных масел имеют значительную вариативность в пределах одного растительного вида: на них влияют географическое происхождение, время и места сбора, части растения, климат, способ экстракции и хранения эфирного масла [12].

Данных по химическому составу эфирного масла лука медвежьего, произрастающего на Северном Кавказе, в доступной нам литературе обнаружено не было.

Целью данного исследования являлось изучение химического состава эфирного масла (ЭФ) листьев лука медвежьего методом хромато-масс-спектрометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования явилось масло, полученное из листьев культивируемого лука медвежьего, заготовленных до начала цветения в 2023 г. на Северном Кавказе, в районе Кавказских Минеральных Вод, и высушенных на воздухе. Определение влаги в сырье проводили методом высушивания в соответствии с требованиями ГФ РФ XIV издания. Количественное определение эфирного масла проводили в соответствии с требованиями ОФС 1.5.3.0010.15 ГФ РФ XIV издания «Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» [13].

Высушенные листья *Allium ursinum* измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с диаметром отверстий 2 мм. Около 100,0 г измельченного сырья помещали в круглодонную колбу вместимостью 1000 мл, наливали 300 мл воды. Колбу соединяли с паропровод-

ной трубкой прибора, указанного в методе 2 ОФС 1.5.3.0010.15, и заполняли водой градуированную и сливную трубки прибора. Колбу с содержимым нагревали и кипятили с интенсивностью, при которой скорость стекания дистиллята составляла 60–65 капель в минуту в течение 3 часов. Через 5 минут после окончания перегонки открывали кран, постепенно спуская дистиллят, и измеряли объем эфирного масла в градуированной части трубки-приемника».

Содержание эфирного масла в пересчете на сухое сырье определяли в массообъемных процентах [13].

Компонентный состав масла определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus на колонке Supelco SLB™ – 5 ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) в режиме «split». В качестве газа-носителя использовался гелий чистотой 99,9999% в режиме стабилизации потока скоростью 1 мл/мин. Температуру колонки поднимали от 60°C (выдержка 6 минут) до 150°C со скоростью 10°C/мин, далее до 250°C со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора, интерфейса

и детектора были 250°C. Ионизация электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Ток эмиссии катода 150 мкА, диапазон регистрируемых ионов с m/z 45–500. Идентификация компонентов проводилась с использованием библиотек масс-спектров NIST и FFNSC. 1 мкл разведенной в гексане пробы вводился в прибор с делением потока 1:40.

Расчет содержания каждого компонента (%) находили путем расчета каждого конкретного вещества от общего количества обнаруженных соединений (полуколичественный анализ). Для серии из трех повторностей вычисляли среднеарифметическое значение и отклонение [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание влаги в образце составило $8,44 \pm 0,07\%$. Содержание эфирного масла в пересчете на абсолютно сухое сырье составило $0,56 \pm 0,02$ об. %.

Как следует из данных табл. 1, основным компонентом эфирного масла является

Таблица 1

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ ЛУКА МЕДВЕЖЬЕГО

Номер	Соединение	Время удерживания, мин.	Содержание, %
1.	Гекс-3Z-енол	$5,89 \pm 0,10$	$1,17 \pm 0,02$
2.	1,3-Дитиан	$7,89 \pm 0,14$	$7,70 \pm 0,14$
3.	Метилпропилдисульфид	$8,33 \pm 0,15$	$0,32 \pm 0,01$
4.	Метил-2-пропенилдисульфид	$8,54 \pm 0,16$	$0,45 \pm 0,01$
5.	Не идентифицировано	$9,06 \pm 0,18$	$6,45 \pm 0,13$
6.	Диметилтрисульфид	$9,41 \pm 0,19$	$1,81 \pm 0,38$
7.	3-Гексен-1-ол, ацетат (Z)	$10,23 \pm 0,20$	$0,52 \pm 0,01$
8.	Бутилпропенил сульфид	$11,65 \pm 0,26$	$0,21 \pm 0,01$
9.	Диаллил дисульфид	$12,01 \pm 0,19$	$15,21 \pm 0,25$
10.	Гептен 6-метил-, 4,5-дитиа	$12,27 \pm 0,20$	$2,95 \pm 0,05$

Окончание таблицы 1

Номер	Соединение	Время удерживания, мин.	Содержание, %
11.	Не идентифицировано	12,40±0,26	6,32±0,13
12.	Не идентифицировано	12,473±0,21	1,44±0,02
13.	Гептен 6-метил-, 4,5-дитиа	12,70±0,33	0,14±0,29
14.	Дисульфид, метил (метилтио) метил	12,96±0,29	0,79±0,02
15.	Аллилметил трисульфид	13,10±0,20	12,61±0,19
16.	Не идентифицировано	13,42±0,24	0,39±0,01
17.	Не идентифицировано	13,67±0,31	0,54±0,01
18.	Не идентифицировано	14,15±0,26	2,19±0,15
19.	Не идентифицировано	14,39±0,25	7,72±0,10
20.	3-Винил-1,2-дитиациклогекс-5-ен	14,57±0,25	3,62±0,06
21.	Метан (метилсульфинил)	15,83±0,27	2,47±0,04
22.	Аллитридин (диаллил трисульфид)	15,93±0,28	1,50±0,03
23.	Не идентифицировано	16,14±0,29	1,02±0,02
24.	Не идентифицировано	16,31±0,32	0,62±0,01
25.	Не идентифицировано	16,35±0,35	0,38±0,35
26.	Не идентифицировано	17,01±0,37	0,27±0,01
27.	Не идентифицировано	17,30±0,32	4,19±0,08
28.	1,3-Дитиол-2-тион	17,43±0,38	0,58±0,01
29.	Дисульфид (1-(метилтио) пропил-, 1-пропенил-)	17,81±0,35	0,80±0,02
30.	2-гидрокси-3-метокси-янтарная кислота, диметиловый эфир	18,07±0,42	0,38±0,01
31.	Миристицин	19,61±0,37	1,97±0,04
32.	Тетрасульфид (диаллил-)	20,15±0,39	0,63±0,01
33.	Бисаболол оксид В (альфа-)	22,19±0,44	0,44±0,01
34.	Гексатиепан	23,94±0,46	0,52±0,01
35.	Тетрадеканоат (изопропил-)	25,13±0,53	0,52±0,01
36.	<i>n</i> -Гептадеканол-1	26,27±0,70	0,27±0,01
37.	Октадеканал	28,88±0,75	0,35±0,01
38.	Циклическая восьмиатомная сера	30,05±0,54	2,27±0,04
39.	Пентакозан (<i>n</i> -)	30,28±0,77	0,31±0,01
40.	Фитол	30,48±0,52	5,49±0,09

диаллил дисульфид (15,21%), что согласуется с результатами исследований других авторов [14]. Из 16 идентифицированных серосодержащих соединений в наибольшем количестве обнаружены диаллил дисульфид (15,21%); аллилметил трисульфид (12,61%); 1,3-дитиан (7,70%).

Исследователи из Сербии определили в качестве преобладающих в эфирном масле черемши дисульфиды, трисульфиды и тетрасульфиды [15]. Ди-2-пропенилдисульфид (24,8%), (Е)-1-пропенилдисульфид (16,65%), ди-2-пропенилтрисульфид (16,48%) и метил-2-пропенилтрисульфид (14,16%) идентифицированы в качестве основных летучих соединений в листьях *A. ursinum*. Как следует из результатов данного исследования, преобладающими компонентами в исследуемом эфирном масле являются дисульфиды и трисульфиды.

A. Ivanova с соавторами исследовали летучие компоненты свежих цветков и листьев одного и того же растения черемши болгарского происхождения методом ГХ-МС. Среди кислородсодержащих соединений в цветках были обнаружены 3-гидрокси-2-бутанон и 1-деценаль, а в листьях – 2-гексеналь, 2-гексенол, 1-тетрадеканаль, 1-гексадеканаль, 1-октадеценол, фитол и его изомер. Суммарное содержание сероорганических соединений колебалось от 52,1% до 68,7%, причем в цветках оно было выше. Самым распространенным летучим веществом в цветках был (Е) метил-2-пропенилдисульфид (11,1%), за ним следовали метил-2-пропенилтрисульфид (10,6%), диметилтрисульфид (9,7%), 3,4-дигидро-3-винил-1,2-дитиин (6,0%) и 2-винил-4Н-1,3-дитиин (5,0%). Наиболее распространенным летучим веществом в листьях был метил-2-пропенилтрисульфид (7,1%), за ним следовал ди-2-пропенилдисульфид (6,0%). Среди 17 и 18 соединений серы, выявленных в цветках и листьях *A. ursinum* соответственно, 2-пропенил-, пропиленсульфид, 2-винил-1,3-дитиин,

3,4-дигидро-3-винил-1, 2-дитиин и ди-2-пропилтрисульфид впервые обнаружены у *A. ursinum* [16]. По данным табл. 1, в эфирном масле исследуемого сырья содержание метил-2-пропенил-дисульфида составило 0,45%.

В образцах из Польши обнаружены метил-2-пропенилдисульфид (16,05%) и диметилтрисульфид (12,07%) (экотип Roztocze); фитол (17,03%) и н-гексановая кислота (16,57%) (экотип Дукла); фитолацетат (16,40%) и (Е)-В-ионон (13,33%) (экотип Бещады) [17]. В исследуемом в данной работе эфирном масле содержание диметилтрисульфида составило 1,81%, а фитола – 5,49%.

Одной из целей исследования лука медвежьего из Сливенской области Болгарии было изучение компонентов эфирного масла [18]. Выход масла составил 0,37%, а основными его компонентами оказались дисульфиды (44%), трисульфиды (41%) и тетрасульфиды (5%). В масле преобладали соединения серы (аллилполисульфиды).

Согласно данным Т.К. Kovačević с соавторами, основной профиль летучих компонентов луковиц растения составляли 28 (поли)сульфидов, а его листьев – 18 (поли)сульфидов [19]. Сравнивая результаты собственных исследований с ранее опубликованными данными, авторы приходят к выводу, что качественный состав и количественное содержание отдельных соединений в эфирном масле черемши зависят от типа почвы, географического положения и части используемого растения. Это предположение подтверждается результатами представленных в работе исследований и данными других авторов [19].

ВЫВОДЫ

Впервые получено эфирное масло из листьев лука медвежьего, произрастающего в районе Кавказских Минеральных Вод,

в количестве $0,56 \pm 0,02$ об. %. Установлены качественный состав и полуколичественное содержание его компонентов. Проведенные исследования позволили установить профиль эфирного масла в изучаемом растительном материале, в котором преобладают серосодержащие соединения. Результаты работы показали целесообразность дальнейшего изучения противомикробных и антиоксидантных свойств эфирного масла листьев лука медвежьего с точки зрения разработки новых лечебных и профилактических средств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sobolewska D., Podolak I., Makowska-Wąs J. (2015). *Allium ursinum: botanical, phytochemical and pharmacological overview* // *Phytochem. Rev.*, 14, 81–97.
2. Krivokapic M., Bradic J., Petkovic A., Popovic M. (2018). *Phytochemical and pharmacological properties of Allium ursinum* // *Experimental and Applied Biomedical Research (EABR)*, 22(4), 357–362.
3. Piatkowska E., Kopec A., Leszczynska T. *Basic chemical composition, content of micro and macro elements and antioxidant activity of different varieties of garlic's leaves polish origin* // *ZYWNOSC – Nauka Technol. Jakosc* 2015, 98, 181–192.
4. Lachowicz S., Oszmianski J., Wisniewski R. *Determination of triterpenoids, carotenoids, chlorophylls, and antioxidant capacity in Allium ursinum L. at different times of harvesting and anatomical parts* // *Eur. Food Res. Technol.* 2018, 244, 1269–1280.
5. Boericke W. *New Manual of Homoeopathic Materia Medica and Repertory* // B. Jain Publishers, 2002.
6. Aliev A.M., Murtazaliev R.A., Vagabova F.A., Guseynova Z.Z., Ramazanov B.A., Islamova F.I., ... Bussmann R.W. (2023). *Ethnobotany of Dagestan* // *Ethnobotany Research and Applications*, 26, 1–63.
7. Sendl A., Elbl G., Steinke B. et al. (1992). *Comparative pharmacological investigations of Allium ursinum and Allium sativum* // *Planta Med.* 58, 1–7.
8. Rankovic M., Krivokapic M., Bradic J., Petkovic A., Zivkovic V., Sretenovic J., Jeremic N., Bolevich S., Kartashova M., Jeremic J. et al. *New Insight Into the Cardioprotective Effects of Allium ursinum L. Extract against Myocardial Ischemia-Reperfusion Injury* // *Front. Physiol.* 2021, 12, 690696.
9. Sobolewska D., Galanty A., Michalik M. (2012). *Preliminary evaluation of cytotoxic activity of Allium ursinum extracts* // *Czas. Aptek.* 12, 41–44.
10. Stajner D., Popović B.M., Canadanović-Brunet J. et al. (2008). *Antioxidant and scavenger activities of Allium ursinum* // *Fitoterapia.* 79, 303–5.
11. Copra-Janicijevic A., Muradic S., Huseinovic S., Tahirovic I., Toromanovic J., Sapcanin A., Sofic E. (2008). *Isolation of essential oils of Allium ursinum L. from Bosnia* // *Planta Medica*, 74(09), P142. <https://doi.org/s-0028-1084950>
12. Stupar A., Vidović S., Vladić J., Radusin T., Mišan A. *A Sustainable Approach for Enhancing Stability and Bioactivity of Allium ursinum Extract for Food Additive Applications* // *Separations.* 2024, 11, 81.
13. Stupar A., Kevrešan Ž., Bajić A., Tomić J., Radusin T., Travičić V., Mastilović J. (2024). *Enhanced Preservation of Bioactives in Wild Garlic (Allium ursinum L.) through Advanced Primary Processing* // *Horticulturae*, 10(4), 316. <https://doi.org/10.3390/horticulturae10040316>
14. Пухов А.А. *Эфирные масла с антимикробными и противовирусными свойствами для медицинской практики* // *Поликлиника.* 2022; (1): 76–79. Режим доступа: <http://www.poliklin.ru/imagearticle/202201/76-79.pdf>.
15. *Государственная фармакопея РФ XIV издания.* – Москва, 2018. URL: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>

16. Keusgen M. *Health and Alliums in Allium Crop Science: Recent Advances*; Rabinowitch H.D., Currah L., Eds.; CAB International: Wallingford, Oxon, U. K., 2002; pp. 357–378.
17. Schmitt B., Schulz H., Storsberg J., Keusgen M. (2005). *Chemical characterization of Allium ursinum L. depending on harvesting time // Journal of agricultural and food chemistry*, 53(18), 7288–7294.
18. Godevac D., Vujisic L., Mojovic M., Ignjatovic A., Spasojevic I., Vajs V. (2008) *Evaluation of antioxidant capacity of Allium ursinum L. volatile oil and its effect on membrane fluidity // Food Chemistry*, 107, 1692–1700.
19. Ivanova A., Mikhova B., Najdenski H., Tsvetkova I., Kostova I. (2009). *Chemical composition and antimicrobial activity of wild garlic Allium ursinum of Bulgarian origin // Natural product communications*, 4(8), 1934578X0900400808.
20. Blazewicz-Wozniak M., Kesik T., Michowska A.E. 2011. *Flowering of bear garlic (Allium ursinum L.) cultivated in the field at varied nitrogen nutrition and mulching // Acta Sci. Pol. – Hortorum Cultus*, 10 (3): 133–144.
21. Popova A., Mihaylova D., Alexieva I. (2018). *GC-MS chemical composition of volatile oil and mineral element content of Allium ursinum and Nectaroscordum siculum // Pak.J. Bot*, 50(6), 2351–2354.
22. Kovačević T.K., Major N., Franić M., Perković J., Ban D., Goreta Ban S. (2024). *Volatile compounds profile comparison between leaves and bulbs of Allium ursinum L. // Acta Hort.* 1398, 73–82. DOI: 10.17660/ActaHortic.2024.1398.10.

ANALYSIS OF THE COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM THE LEAVES OF ALLIUM URSINUM L., GROWING IN THE NORTH CAUCASUS

A.Yu. Ayrapetova¹, A.M. Aliev², D.A. Konovalov¹

¹ *Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – branch of the Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Pyatigorsk, Russia*

² *Mountain Botanical Garden, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Republic of Dagestan, Makhachkala, Russia*

Bear onion (ramson) is a plant that has a wide range of pharmacological activity due to the presence of a uniquely diverse composition of biologically active components, the main ones of which are essential oil compounds. We studied the chemical composition of the essential oil obtained from the leaves of the bear onion, growing in the Stavropol region in an amount of 0.96 vol. %. Using chromatography – mass spectrometry, 40 oil components were detected, the predominant ones being disulfides and trisulfides. A comparative analysis of our own research with previously published data shows that the qualitative composition and quantitative content of individual compounds in wild garlic essential oil varies depending on the type of soil, geographical location and part of the plant used. This leads to the need to study the essential oil of other parts of the bear's onion growing in this region and the prospects for studying its antimicrobial and antioxidant activity.

Keywords: bear onion, dried leaves, essential oil, chromatography-mass spectrometry method, component composition