

ŠTÚDIUM KVALITATÍVNYCH VLASTNOSTÍ SILICE *TANACETUM VULGARE* L.

VAVERKOVÁ Š., MIKULÁŠOVÁ M.¹, HABÁN M.², SLOBODA P.

Univerzita Komenského v Bratislave, Farmaceutická fakulta, Katedra farmakognózie a botaniky
¹STU Bratislava, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra biochémie a mikrobiológie
²SPU Nitra, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Katedra agrobiológie a herbológie

SÚHRN

Štúdium kvalitatívnych vlastností silice *Tanacetum vulgare* L.

V práci sa sledovali kvalitatívne vlastnosti silice získanej z kvetných úborov druhu *Tanacetum vulgare* L. Zloženie silice sa hodnotilo u rastlín z troch rôznych lokalít, ktoré sa líšili nadmorskou výškou, teplotným gradientom, ako i pôdnoklimatickými podmienkami. Za použitia plynovej chromatografie (GC/MS) sa oddelilo 49 zložiek silice, z ktorých 35 bolo identifikovaných. Zastúpenie obsahových látok v silici sa líšilo v závislosti od lokality. V najjužnejšie položenej lokalite s pomerne veľkým slnečným svitom bol obsah β -tujón v silici najvyšší, kým smerom k severnejším oblastiam sa obsah silice znižoval a zvyšoval sa obsah gáfru. V najsevernejšie položenej oblasti možno pozorovať zvýšený počet chemovarov gáfrovo-cineolového typu. Záverom treba povedať, že odlišné klimatické a agrotechnické podmienky, geografický pôvod a adaptácia genotypov *Tanacetum vulgare* k rastovým podmienkam, môžu byť príčinou zistených chemotypov v sledovaných lokalitách.

K l ú č o v é s l o v á: *Tanacetum vulgare* L. – silica – chemotyp

Čes. slov. Farm., 2006; 55, 181–185

SUMMARY

A Study of Qualitative Properties of the Essential Oil of *Tanacetum vulgare* L.

The study examined the qualitative properties of the essential oil obtained from the flower heads of the species *Tanacetum vulgare* L. The composition of the essential oil was evaluated in plants from various localities, which differed in the altitude, temperature gradient, as well as soil-climate conditions. With the use of gas chromatography (GC/MS), 49 constituents of the essential oil were separated, out of which 35 was identified. The shares of the constituents in the essential oil differed in dependence on the locality. In the lowest-lying locality with a relatively large sunshine, the content of β -tujons in the essential oil was the highest, whereas in the regions lying towards the north the content of the essential oil was decreased and the content of camphor was increased. In the northernmost region an increased number of chemovars of the camphor-cineole type was observed. In conclusion, it must be said that different climatic and agrotechnical conditions, geographical origin and adaptation of the genotypes of *Tanacetum vulgare* to the growth conditions can be the causes of the found chemotypes in the localities under examination.

K e y w o r d s: *Tanacetum vulgare* L. – essential oil – chemotype

Čes. slov. Farm., 2006; 55, 181–185

Má

Úvod

Rastlinný druh *Tanacetum vulgare* v svojej rozmanitosti je rastlina, u ktorej sa v plnej miere prejavila interakcia medzi morfológickou a genetickou variabilitou, čo má sekundárne za následok i variabilitu obsahových látok. Jedna skupina druhov rodu *Tanacetum* obsahuje prírodné pyretríny a látky s atraktívnymi účinkami, na ktoré sa v súčasnej dobe kladú vysoké požiadavky¹⁻³, kým ďalšie druhy možno zaradiť medzi siličné s vysokým obsahom terpenov a zaujímavými biologickými účinkami^{4,5}.

Zloženie silice a jej variácie u rôznych chemotypov *Tanacetum vulgare* L. sa podrobnejšie študovalo u rôznych populácií divo rastúcich druhov v Nemecku, Fínsku, Maďarsku, Poľsku, Francúzku, Taliansku, v Indii i v Austrálii. Vo všetkých štúdiách autori uvádzajú prítomnosť viacerých chemotypov v ich krajinách. Jednotlivé chemotypy sú pomenované podľa hlavnej obsahovej látky ako: gáfrovy, tujónový, borneolový, chrysantenyl acetátový, cineolový a artemisia-ketónový^{5,6}.

Rozdiely v kvalite a obsahu silice boli pozorované viacerými autormi⁷⁻⁹. Zistilo sa, že oba parametre preuka-

zujú heterogénnu distribúciu, ktorá naznačuje genetické rozdiely. Rozdiely v prchavých zložkách vratiča orientované na genetické a morfológické rozdiely genotypov preštudovali Keskitalo et al. ¹⁰. Zo študovaných vratičových genotypov, 15 patrí k „čistej chemickej odrode“ s viac ako 40 % hlavnej obsahovej látky a 5 patrí k zmiešaným chemotypom. Najčastejšie sa vyskytoval monoterpen gáfor s ďalšími zložkami ako kamfén, 1,8-cineol a pinokamfón. V 13 genotypoch koncentrácia gáfru presiahla 18,5 %. Ostatné chemotypy boli bohaté na trans-tujón, artemisia-ketón, 1,8-cineol a davanón D. Sesquiterpény sú charakteristickou obsahovou látkou *Anthemideae*, ktoré sa používajú na chemosystematické účely ^{10, 11}. Ukázalo sa, že rozdielnosť v obsahu sterolov a triterpénov v listoch je veľmi malá v rozličných populáciách, rovnako ako rozdielnosť sterolov v kvetných úboroch. Triterpénové zloženie kvetných úborov naznačuje prítomnosť „amyrínového“ a „taraxasterolového“ typu. Výsledky ukázali, že celkový obsah týchto látok je veľmi stály.

Ukázalo sa, že *Tanacetum vulgare* preukazuje pozoruhodnú intrašpecifickú variáciu v terpenových zložkách silice, čo naznačuje, že druhy sú charakterizované abnormálne vysokou intrašpecifickou variabilitou celého terpenoidného spektra ^{12, 13}. Rôzne germakranolidy, eudesmanolidy a ich modifikované formy sa izolovali z rozličných chemotypov tejto rastliny. Všetky spomenuté zložky majú α -metylen- γ -laktónový skelet. Prítomnosť sesquiterpénov, ktoré majú túto črtu, je charakteristická práve pre rod *Tanacetum*.

POKUSNÁ ČASŤ

Materiál a metódy

Pokusným materiálom bolo súkvetie druhu *Tanacetum vulgare* L. produkovaného na lokalite Iža, Nitra a Kvačany, ktoré ležia v rôznych klimatických oblastiach. Analýzy boli robené u troch vzoriek z každej lokality v troch opakovaniach.

1. Stanovenie obsahu silice v droge

Silica vo *Flos tanacetii* sa stanovila podľa SFK 1 ¹⁷. Obsah silice sa vyjadril v % (V/m) 2. Identifikácia zložiek silice metódou kapilárnej GC/MS chromatografie.

3. Prístroje a podmienky analýzy

Použité prístroje a zariadenia na analýzu vzoriek:

- plynový chromatograf *Hewlett Packard 6890*
- hmotnostný spektrometer *Hewlett Packard 5973*
- mikrostriekačka, celkový objem 1 μ m

Podmienky analýzy GC/MS:

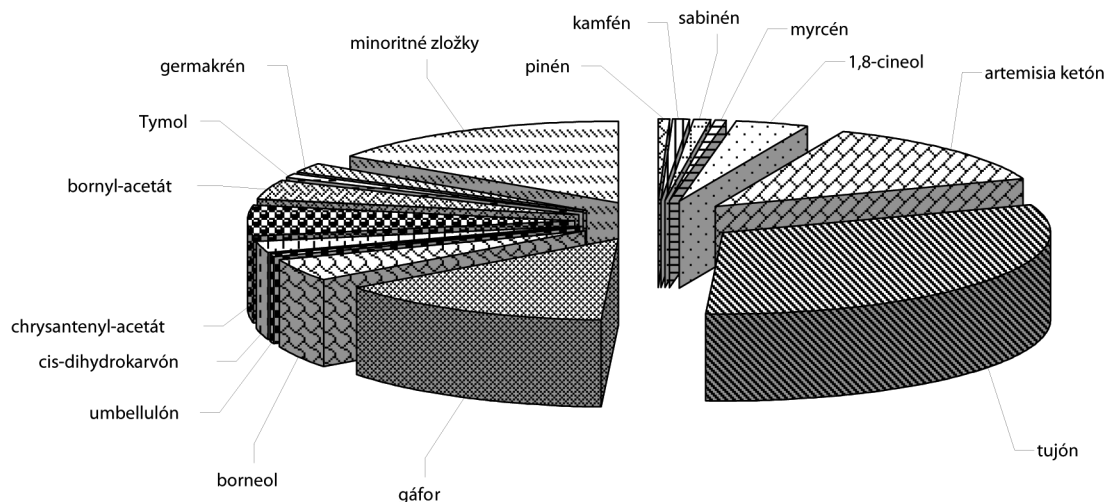
- kapilárna kolóna *Agilent 19091 J – 413HP – 5* (rozмеры: 0,32 mm x 30 m, hrúbka: 0,25 μ m).
- teplota kolóny: počiatočná teplota 35 °C, maximálna teplota 350 °C
- teplotný gradient: 5 °C/min na teplotu 250 °C
- prietok: 1,9 ml/min, velocity: 31 cm/sek
- teplota injektora: 250 °C, teplota detektora: 250 °C
- nosný plyn: hélium, tlak: 58,4 kPa.
- MS detektor: hmotnostne selektívny detektor, hmotnostné spektrá: v oblasti 33,0–300,0, teplota: 150–230 °C.

Vzorky boli dávkované mikrostriekačkou s celkovým objemom 1 μ m.

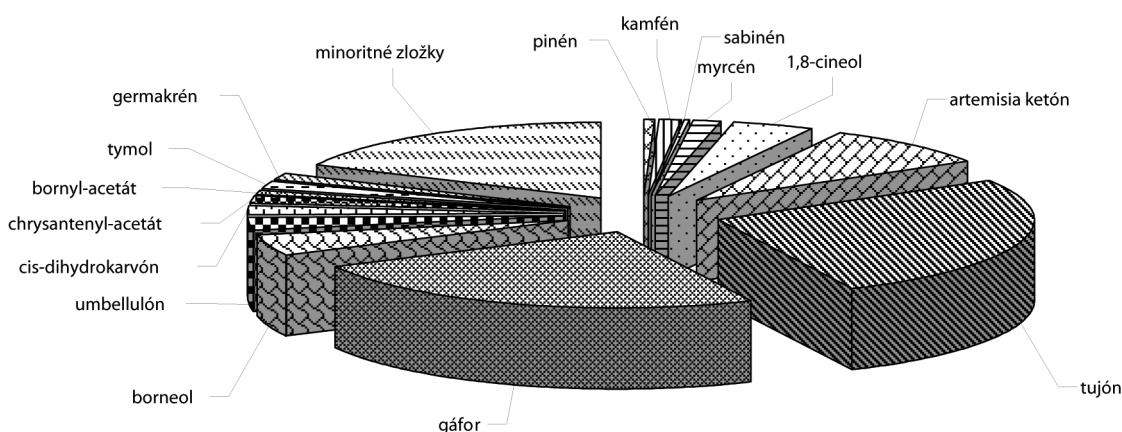
Identifikácia obsahových látok analyzovanej silice bola robená porovnávaním ich relatívnych retenčných časov, retenčných indexov a hmotnostných spektier každej látky s autentickými látkami z aktuálnej knižnice hmotnostných spektier – *Wiley 275 (2001)*. Identifikovali sme 34 zložiek silice s retenčnými indexami v rozsahu: 909–1583. Na stanovenie kvantity zložiek silice sme použili počítačový integrátor, ktorý registruje elučné časy, integruje plochy pod elučnými vlnami a vyhodnotí percentuálne zastúpenie obsahových látok v analyzovanej vzorke.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

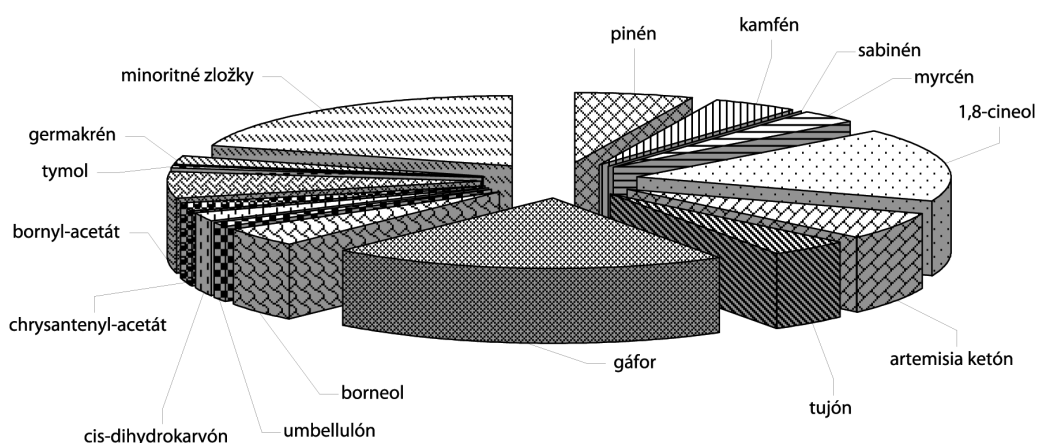
Obsah silice v kvetných úboroch druhu *Tanacetum vulgare* L. na rôznych lokalitách sa pohyboval v rozpätí od 2,31 % do 1,24 %. Prostredníctvom GC/MS chromatografie sa oddelilo 49 látok, z ktorých 33 bolo identifikovaných: santolinatrién, α -pinén, kamfén, sabinén, β -pinén, myrcén, yomogi alkohol, D-karén, p-cymén, 1,8-cineol, γ -terpinén, artemisia ketón, cis-sabinén hydrát, artemisia alkohol, α -tujón, β -tujón, trans sabinol, gáfor,



Obr. 1. Obsahové látky v silici z kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Iža



Obr. 2. Obsahové látky v silici z kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Nitra

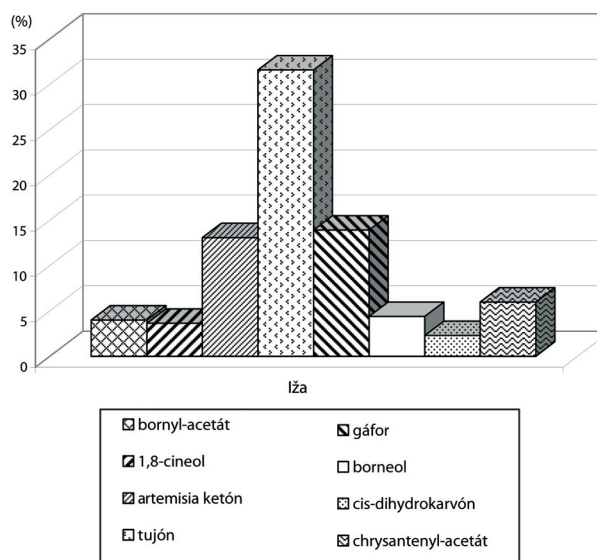


Obr. 3. Obsahové látky v silici z kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Kvačany

pinokarvón, borneol, umbellulón, terpín-4-ol, α -terpineol, cis dihydrokarvón, trans dihydrokarvón, chrysantenyl acetát, bornyl acetát, izobornyl acetát, tymol, dihydrokarveol acetát, chrysantenón, spatulenol, karyofylén oxid a germakrén.

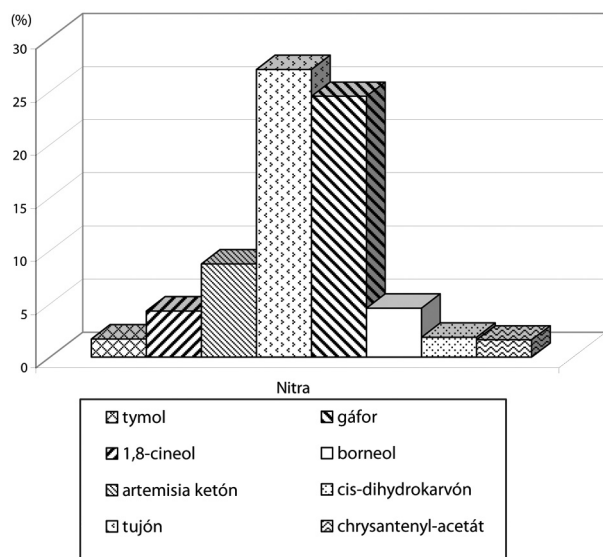
Vo všetkých skúmaných vzorkách silice z lokality Iža sa identifikovali v stopových množstvách prítomnosť α -pinénu, myrcénu, umbellulónu a tymolu. Zistilo sa, že obsah cis – dihydrokarvónu a borneolu je v týchto vzorkách rozdielny. Artemisia ketón, β -tujón a gáfor mali čiastočne zvýšený obsah. Celkové zastúpenie jednotlivých zložiek silice v sledovaných vzorkách z rovnakej lokality sa výrazne neodlišovalo. (obr. 1). Silica kvetných úborov druhu *Tanacetum vulgare* L. z lokality Iža obsahuje nasledovné hlavné obsahové látky zoradené podľa množstiev: β -tujón (31,60 %), gáfor (13,94 %), artemisia ketón (13,09 %), chrysantenyl acetát (5,96 %), borneol (4,40 %), bornyl acetát (3,98 %), 1,8-cineol (3,64 %) a cis dihydrokarvón (2,30 %) (obr. 4). Podobne zvýšený obsah β -tujónu pozorovali vo vzorkách silice aj iní autori^{8,15}.

Vo vybraných vzorkách silice na lokalite Nitra bola prítomnosť jednotlivých obsahových látok rovnaká ako na predchádzajúcej lokalite (obr. 2), avšak proporcionálne zastúpenie hlavných zložiek bolo odlišné. Hlavnými komponentami silice kvetných úborov *Tanacetum vulgare* na lokalite Nitra sú: β -tujón (27,08 %), gáfor

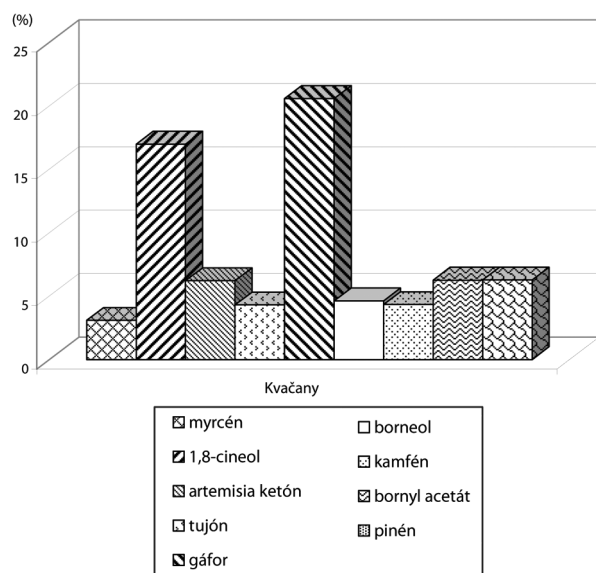


Obr. 4. Hlavné obsahové látky v silici kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Iža

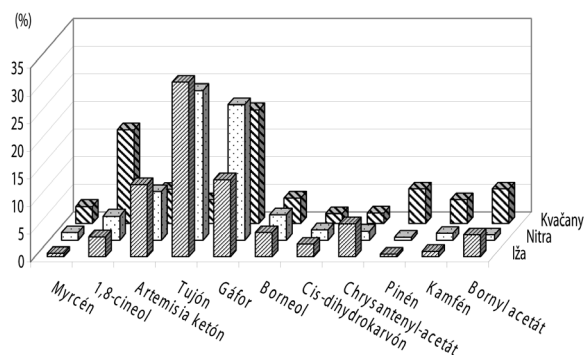
(24,55 %), artemisia ketón (8,78 %), borneol (4,62 %), a 1,8-cineol (4,35 %) (obr. 5). U viaceru skúmaných genotypov v stredoeurpskej oblasti bol tujónovo-gáfro-vý chemotyp zastúpený najpočetnejšie¹⁶). Hlavnými



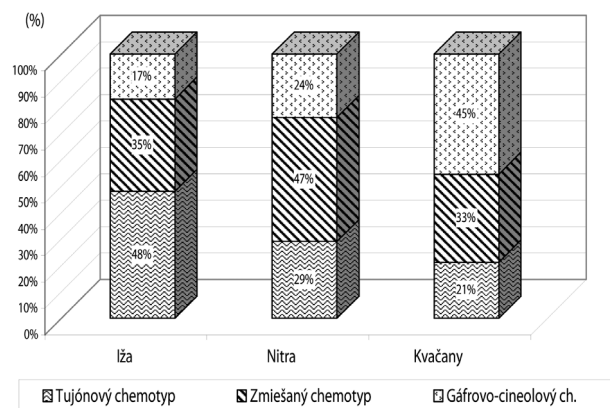
Obr. 5. Hlavné obsahové látky v silici kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Nitra



Obr. 6. Hlavné obsahové látky v silici kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalite Kvačany



Obr. 7. Porovnanie hlavných obsahových látok v silici z kvetného úboru druhu *Tanacetum vulgare* L. v lokalitách Iža, Nitra a Kvačany



Obr. 8. Percentuálny výskyt jednotlivých chemotypov v troch roznych lokalitách: Iža, Nitra a Kvačany

obsahovými látkami silice zoradené podľa množstva na lokalite Kvačany boli: gáfor (20,57 %), 1,8-cineol (16,97 %), α -pinén (6,27 %), bornyl acetát (6,25 %), artemisia ketón (6,21 %), borneol (4,62 %), kamfén (4,33 %), β -tujón (4,31 %) a myrcén (3,09 %). Gáfor a 1,8-cineol predstavujú favoritné obsahové látky v silici tejto oblasti. Množstvá ostatných zložiek sú menšie ako 7 % (obr. 3, 6).

Pri porovnaní vzoriek z troch vybraných lokalít sa zistilo, že oblasti lokalizované južnejšie, kde je intenzita slnečného svitu vyššia, obsahujú vyšší obsah tujónu v silici (31,60 %), kým vo vzorkách z lokalít severnejšie položených bol pozorovaný vyšší obsah 1,8-cineolu a gáfru (obr. 7). Výskyt jednotlivých chemotypov (v %) na troch lokalitách – Iža, Nitra a Kvačany je znázornený na obrázku 8.

ZÁVER

Záverom možno konštatovať, že odlišné klimatické a agrotechnické podmienky, geografický pôvod a adaptácia genotypov *Tanacetum* L. k rastovým podmienkam, môžu byť príčinou vzniku rôznych chemotypov druhu *Tanacetum vulgare* L. v sledovaných lokalitách.

LITERATÚRA

1. Chiasson, H., Belanger, A., Bostanian, N. et al.: Econ. Entomol., 2001; 94, 167-171.
2. Henry III., C.W., Shamsi, S. A., Warner, I. M.: Jour. of chromatography, 1999; 83, 103-104.
3. Pole, A. Ya., Ovodova, R. G., Shashkov, A. S., Ovodov, Yu. S.: Carbohydrate Polymers, 2002; 49, 337-344.
4. Holopainen, M., Hiltunen, R., Lokki, J. et al.: Hereditas, 1997; 106, 205-208.
5. Németh, É. Z., Héthelyi, É., Bernáth, J.: J. of Herbs, Spices and Medicinal Plants, 1994; 2, 85-92.
6. Nano, G. M., Bicchi, C., Frattini, C., Gallino, M.: Planta Med., 1979; 35, 270-274.

7. Héthelyi, É., Tétényi, P., Danos, B., Koczka, I.: Herba Hung., 1991; 30, 82-90.
8. Galino, M.: Planta Med., 1988; 54, 182-187.
9. Nano, G. M., Bicchi, C., Frattini, C., Gallino, M.: Planta Med., 1979; 35, 270-274.
10. Keskitalo, M., Pehu, E., Simon, J. E.: Biochemical Systematics and Ecology, 2001; 29, 267-285.
11. Wilkomirski, B., Kucharska, E.: Phytochemistry, 1992; 31, 3915-3916.
12. Appendino, G., Gariboldi, P., Nano, G. M.: Phytochemistry, 1983; 22, 509-512.
13. Ognyanov, I., Todorova, M.: Planta Med., 1983; 48, 181-188.
14. Hendriks, H., van der Elst, D. J. D., van Putten, F. M. S., Bos, R.: J. Essent. Oil Res., 1990; 2, 155-162.
15. Collin, G. J., Deslauriers, H., Pageau, N., Gagnon, M.: J. Essent. Oil Res., 1993; 5, 629-638.
16. Soreng, R. J., Cope, E. A.: Bailey, 1991; 23, 145-165.
17. Slovenský farmaceutický kódex, 1. vydanie (SFK 1), Herba, Bratislava 1997, s. 242.

Došlo 17. 2. 2006.

Prijato ke zveřejnění 10. 4. 2006.

doc. RNDr. Štefánia Vaverková, CSc.
Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, SR
e-mail: vaverkova@fpharm.uniba.sk

ZPRÁVY

● K osemdesiatinám doc. DrPH, PhMr. Juraja Krätšmár-Šmogroviča, CSc.



Dňa 2. júla sme si s radosťou a úctou na Katedre chemickej teórie liečiv Farmaceutickej fakulty UK v Bratislave pripomenuli pekné životné jubileum – osemdesiatiny významného vedeckého pracovníka, vysokoškolského pedagóga a nášho učiteľa docenta DrPH, PhMr. Juraja Krätšmár-Šmogroviča, CSc. a túto vzácnu novinu radi predkladáme aj širokej odbornej farmaceutickej i chemickej verejnosti v Českej a Slovenskej republike.

Celoživotná – takmer 45-ročná – profesionálna dráha jubilanta je spojená s farmáciou, konkrétne s konštituovaním vysokoškolského farmaceutického štúdia, s pregraduálnou výchovou farmaceutov i postgraduálnou vedeckou prípravou odborníkov, s čím úzko súviselo aj založenie jeho vedeckej školy zameranej na koordinačnú a biokoordinačnú chémiu. Začiatok pedagogickej činnosti doc. Šmogroviča možno datovať rokom 1949, keď po skončení farmaceutického štúdia začal pôsobiť ako VŠ učiteľ predmetu anorganická chémia pre vtedajší odbor štúdia farmácie na Lekárskej fakulte UK. Po vzniku samostatnej farmaceutickej fakulty je jeho pedagogicko-výchovné pôsobenie už trvalo spojené so vznikom a budovaním Katedry anorganickej a organickej chémie a osobitne s konštituovaním a ďalším formovaním vysokoškolského farmaceutického vzdelávania na Slovensku na bratislavskej fakulte a počas jej celoštátnej pôsobnosti aj pre ČR. V tomto kontexte treba spomenúť významnú činnosť doc. Šmogroviča v riadiacich orgánoch fakulty a ako mimoriadne dôležitú 9-ročnú prácu vo funkcii prodekanu pre výchovno-vzdelávaciu činnosť a 3-ročnú na úseku vedy a výskumu. V rokoch 1978–1990 bol vedúcim katedry a predtým zástupcom vedúceho pracoviska. Charakteristickou črtou v jeho každodennej práci pedagóga bolo komplexné využívanie aktuálnych vedeckých poznatkov vo výučbe

všeobecnej a anorganickej chémie s preferovaním jej názorných foriem – modelov a počítačovej techniky. Rovnaký tvorivý prístup jubilant uplatňoval aj pri výchove talentovaných študentov, či vedení absolventských, dizertačných a ďalších kvalifikačných prác.

Docent Šmogrovič patril medzi uznávaných vedeckých pracovníkov v koordinačnej chémii medzi našimi i zahraničnými odborníkmi. Po skúsenostiach v oblasti výskumu karboxylátoberylnatých komplexov kreoval vlastnú vedeckú školu a dlhé roky viedol svoj výskumný kolektív, s ktorým sa venoval štúdiu základných koordinačno-chemických otázok vzniku, vlastností a štruktúry biologicky významných karboxylátomednatých komplexných zlúčenín. V ostatnom čase sa sústreďoval na biokoordinačnú chémiu a zaoberal sa štúdiom Cu(II)-komplexov tridentných Schiffových zásad tvorených reakciou vhodných oxozlúčenín s esenciálnymi aminokyselinami, u ktorých bola zistená pozoruhodná antiradikálová a antioxidačná aktivita v korelácii so štruktúrnymi aspektami tejto rozmanitej skupiny mednatých chelátov. Pečať nadobudnutej vedecko-pedagogickej erudície jubilanta získal celý rad jeho nasledovníkov – pedagogických a vedeckých pracovníkov, ktorí boli pod jeho odborným vedením na jednotlivých stupňoch vedeckého a intelektuálneho rastu.

Pri tejto vzácnej príležitosti nie je podstatné prezentovať bohatú vedeckú a odbornú produktivitu jubilanta, aj keď vo vtedajšej univerzitnej databáze z roku 1993 je s jeho menom spojených 294 záznamov, pričom mnohé boli výsledkom spolupráce so zahraničnými vedeckými školami (Rusko, SRN, PR). Omnoho dôležitejšie je konštatovanie, že jeho vedecká škola ďalej žije a čerpá z jeho bohatej myšlienkovvej vedeckej pôvodiny, ktorá je stále vysoko aktuálna. Je tiež potrebné povedať, že jubilant je vedúcim autorom prvej vysokoškolskej učebnice pre farmaceutické fakulty v ČR a SR *Všeobecná a anorganická chémia* (Martin, Osveta, 1994), ktorej druhé upravené vydanie ho v súčasnosti plne zamestnáva. Doc. Šmogrovič bol dlhoročným funkcionárom Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV a tiež spoluorganizátorom pravidelných medzinárodných vedeckých konferencií o koordinačnej chémii, ktoré sú významným podujatím v celosvetovom meradle.

Za mnohostrannú edukačnú, vedeckú a ostatnú odbornú činnosť boli doc. Šmogrovičovi udelené viaceré vyznamenania, ku ktorým patria najmä tieto: Zlatá medaila Univerzity Komenského, Zlatá medaila FaF UK, Pamätná medaila k 50. výročiu založenia Farmaceutickej fakulty UK a k osemdesiatinám Weberova cena Slovenskej farmaceutickej spoločnosti.

Počas celoživotného pôsobenia v službách farmácie docent DrPH, PhMr. Juraj Krätšmár-Šmogrovič, CSc. svojou tvorivou vedecko-pedagogickou prácou profesijne formoval stovky absolventov farmácie v Českej a Slovenskej republike, odborne pripravil desiatky mladých pedagógov a vedeckých pracovníkov predovšetkým vo vednom odbore anorganická chémia, prispel nemalou mierou k rozvoju moderného farmaceutického vysokého školstva, za čo mu patrí naše úprimné poďakovanie. V týchto riadkoch nemalú vďaka vyjadrujú aj frekventanti jeho vedeckej školy, jeho následníci a neskorší kolegovia. Všetci spoločne však vďačíme predovšetkým za to, že doc. Šmogrovič nám všetkým vedel tak priamočiaro a múdro predstaviť svoj svet chémie vo svetle farmácie.

AD MULTOS ANNOS! – slovný pán docent! A naviac: Hodne zdravia, vždy veselú myseľ, by aj v ďalšom decéniu žitie malo pre Vás svoju krásu a skutočný zmysel! Uvádzané slová ocenenia a skutočnej vďaky posielame priamo do Benešova u Prahy.

J. Sokolík, F. Devínsky