



УДК: 615.07:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗЮЗНИКА ЕВРОПЕЙСКОГО

И.Н. ВЛАДИМИРОВА
В.А. ГЕОРГИЯНЦ

*Национальный
фармацевтический
университет,
г. Харьков, Украина*

e-mail: inna.vladimirova@bk.ru

Изучен качественный состав и количественное содержание летучей фракции травы зюзника европейского, произрастающего на территории Украины. В исследуемом объекте обнаружены 58 веществ, 36 из которых идентифицированы.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, зюзник европейский, химический состав.

Зюзник европейский (*Lycopus europaeus* L.) семейства яснотковые (Lamiaceae) – многолетнее растение с четырехгранным, в верхней части разветвленным стеблем. Листья супротивные, продолговато-ланцетные, пильчатые; верхние – сидячие, нижние – с черешками. Если он растет в воде, то погруженные в воду листья – перисторассеченные. Мелкие, белые, воронковидной формы цветки имеют 4-раздельный венчик с пурпурными крапинками (в зеве и на губе). Зюзник встречается в Центральной, Южной и Восточной Европе по канавам, берегам водоемов, распространяясь с помощью тонких подземных побегов [1, 2].

В качестве лекарственного растительного сырья используют надземную часть зюзника, которую собирают во время цветения, связывают в пучки и сушат в проветриваемом помещении [3].

Основными действующими веществами являются дубильные вещества, гликозиды, немного смол и эфирного масла. Одно из действующих веществ (предположительно производное кофейной кислоты – литоспермовая кислота) обуславливает применение зюзника при относительно легких формах гиперфункции щитовидной железы. Это вещество, вероятно, снижает возбудимость щитовидной железы и одновременно оказывает противодействие избытку ее гормона [3, 4, 5].

В народной медицине препараты растения используют как успокаивающее, кровоостанавливающее и болеутоляющее средство при неврозах, истерии, возбудимости сердечной мышцы, бессоннице, головных болях, зобе, маточных кровотечениях, болях в области желудка. Препараты зюзника эффективны в гинекологической практике при гормональных нарушениях, связанных с гипертиреозом; нарушениях менструального цикла, мастопатии [6, 7].

Цель. Исходя из вышеизложенного, с целью расширения сведений о химическом составе было проведено исследование биологически активных соединений травы зюзника европейского.

Материалы и методы. Для исследования была использована сухая трава, заготовленная во время цветения (без одревесневших частей побегов) на территории Харьковской области. Сушка травы осуществлялась воздушным способом в тени до остаточной влажности не более 12 %.

Методика количественного определения: навеску исследуемого образца (50-100 мг, точная навеска) помещали в виалу на 2 мл, добавляли 1 мл хлористого метилена и внутренний стандарт (тридекан), из расчета 50 мкг на навеску, с последующим определением полученной концентрации внутреннего стандарта, которая используется для окончательных расчетов. Экстракцию проводили в течение 24 ч, после чего растворитель количественно переносили в виалу на 2 мл и упаривали до объема 50 мкл. Ввод пробы (1 мкл) в хроматографическую колонку проводили без деления потока, что позволяет ввести пробу без потерь на разделение и существенно (в 10-20 раз) увеличивает чувствительность метода хроматографирования.

Исследование проводили при следующих хроматографических условиях:

- хроматограф Agilent Technologies 6890 с масс-хроматографическим детектором 5973;
- хроматографическая колонка – капиллярная с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 30 м;

- скорость газа-носителя (гелия) – 1,2 мл/мин;

- температура нагревателя введения пробы – 250 °С;

- температура термостата программируется от 50 °С до 320 °С со скоростью 4 °С/мин;

- скорость введения пробы 1,2 мл/мин в течение 0,2 мин.

Расчет содержания компонентов (мг/кг) проводили по формуле:



$$C = K_1 \cdot K_2 \cdot 1000$$

$$\text{где } K_1 = \frac{П_1}{П_2}$$

$$K_2 = \frac{50}{M}$$

П₁ – площадь пика исследуемого вещества;

50 – масса внутреннего стандарта, введенного в образец, мкг;

П₂ – площадь пика стандарта.

M – масса навески образца, мг.

Для идентификации компонентов использовалась библиотека масс-спектров Niso5 и WILLEY 2007, с общим количеством спектров более 470 тыс., совместно с программами для идентификации AMDIS и NIST.

Результаты и их обсуждение. Анализ хроматограммы, приведенной на рисунке, свидетельствует о четком разделении многих компонентов исследуемой фракции.

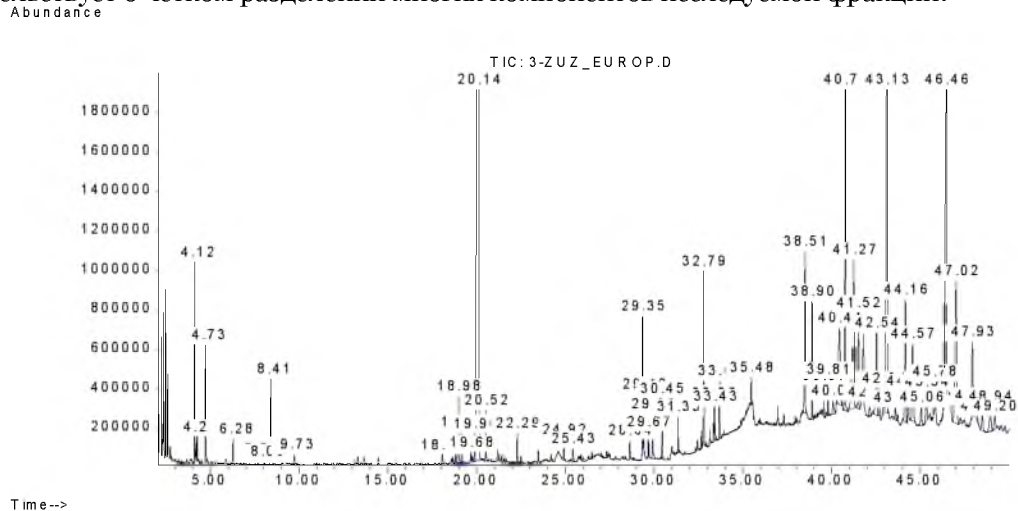


Рис. Хроматограмма исследуемой фракции из травы зюзника европейского

В результате исследования установлено 58 соединений, из которых идентифицировано 36 (табл.). Были определены альдегиды и ацетали (гексаналь, цис-2-гептеналь, транс-2-гептеналь, 2,4-гептадиеналь, цис-2,4-декадиеналь, транс-2,4-декадиеналь), производные карбоновых кислот (триэтилформиат), терпеноиды (α -пинен, β -туйон, анетол), производные гетероциклических соединений (пиррол-2,5-дион), высшие алифатические углеводороды (тетрадекан, гептакозан, октакозан, нонакозан, тритриаконтан, тетратриаконтан, гексатриаконтан), олефины (додецен-1, дигидроактинидиолид, транс-неофитадиен, цис,транс-неофитадиен, цис-неофитадиен), монотерпеновый лактон (лолиолид), кетоны (гексагидрофарнезиллацетон), жирные кислоты и их производные (этилпальмиат, этилстеариат), дитерпеновые спирты (фитол), фенольные соединения – флавоны (цирзимаритин), стерины (стерин с МВ=394, стерин с МВ=412), фитостерины (кемпестерол, γ -ситостерол), тритерпеновые сапонины производные олеанана (β -амирин).

Таблица

Результаты масс-спектрометрического определения

№ п/п	Время удерживания	Название вещества	Содержание, мг/кг
1	2	3	4
1	4,12	не идентифицировано	20,0
2	4,25	гексаналь	2,3
3	4,73	не идентифицировано	12,8
4	6,28	триэтоксиформиат	2,7
5	7,7	α -пинен	0,8
6	8,04	цис-2-гептеналь	0,5
7	8,41	транс-2-гептеналь	14,0
8	9,72	2,4-гептадиеналь	1,7
9	13,65	β -туйон	1,3
10	18,06	пиррол-2,5-дион	2,0



Окончание табл. 1

1	2	3	4
11	18,98	додецен-1	11,7
12	19,17	не идентифицировано	4,5
13	19,68	анетол	1,7
14	19,89	цис-2,4-декадиеналь	4,1
15	20,14	вн-ст	611,9
16	20,51	транс-2,4-декадиеналь	7,3
17	22,29	тетрадекан	3,9
18	24,91	дигидроактинидиолид	2,8
19	25,43	не идентифицировано	2,8
20	28,63	лолиолид	3,1
21	29,34	транс-неофитадиен	15,5
22	29,42	гексагидрофарнезилацетон	5,2
23	29,66	цис,транс-неофитадиен	2,7
24	29,91	цис-неофитадиен	6,4
25	30,45	не идентифицировано	6,2
26	31,35	этилпальмитат	3,7
27	32,79	фитол	21,0
28	33,36	этиллинолеат	3,9
29	33,43	этилолеат	3,6
30	33,68	не идентифицировано	7,6
31	35,48	не идентифицировано	3,3
32	38,51	не идентифицировано	29,1
33	38,89	гептакозан	1,4
34	39,57	не идентифицировано	3,4
35	39,8	октакозан	4,3
36	40,08	не идентифицировано	3,9
37	40,44	не идентифицировано	34,9
38	40,77	нонакозан	70,0
39	41,26	цирзимаритин (4,5'-дигидрокси-6,7-диметоксифлавоны)	63,3
40	41,51	не идентифицировано	17,3
41	42,14	стерин с МВ=394	3,3
42	42,54	не идентифицировано	24,9
43	42,93	не идентифицировано	5,5
44	43,13	тритриаконтан	157,0
45	43,59	не идентифицировано	3,0
46	44,15	не идентифицировано	30,5
47	44,31	не идентифицировано	6,8
48	44,56	тетратриаконтан	22,4
49	45,05	не идентифицировано	5,1
50	45,34	кемпестерол	8,0
51	45,77	стерин с МВ=412	7,2
52	46,46	гексатриаконтан	126,8
53	47,02	γ-ситостерол	57,5
54	47,93	β-амирин	25,9
55	48,18	не идентифицировано	5,5
56	48,49	не идентифицировано	5,1
57	48,94	не идентифицировано	9,8
58	49,19	не идентифицировано	5,3

Среди идентифицированных соединений в преобладающих количествах содержатся (мг/кг): высшие алифатические углеводороды – 397,8; фитостеролы – 65,6; флавоны цирзимаритин – 63,3.

Выводы. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о широком разнообразии биологически активных соединений различных химических групп. Известно, что ценность каждого отдельного растения зависит именно от содержания и характера действующих веществ и их сочетания. Таким образом, следует отметить перспективность дальнейшего изучения травы зюзника европейского с целью создания на его основе лекарственных средств.



Литература

1. Волкова, Е.В. Род 1300. Зюзник – *Lycopus L.* // Флора СССР. В 30 т / Начато при руководстве и под главной редакцией акад. В. Л. Комарова; Ред. тома Б. К. Шишкин. М. – Л., 1954. – Т. XXI. – С.595-596.
2. Губанов, И.А. и др. 1097. *Lycopus europaeus L.* – Зюзник европейский // Иллюстрированный определитель растений Средней России. М.: Т-во науч. изд. КМК, Ин-т технолог. иссл., 2004. – Т. 3. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные) – С. 130.
3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Rutaceae – Elaeagnaceae. – Л., 1988. – 357 с.
4. Алефиров, А.Н., Сивак К.В. Антитиреоидный эффект экстрактов *Lycopus europaeus L.* (Lamiaceae) у крыс с экспериментальным тиреотоксикозом / Растительные ресурсы. – 2009.- Т. 45, вып. 2. – С. 117-122.
5. Копейка, В.И. Семейный справочник лекарственных растений. М.: БАО, 2009. – 113 с.
6. Кьосев, П.А. Полный справочник лекарственных растений. М.: ЭКСМО, 2005. – 992 с.
7. Соколов, С.Я., Замотаев И.П. Справочник по лекарственным растениям (Фитотерапия). Изд. 3-е, стереотипное. М.: Металлургия, 1990. – 428 с.

MASS-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS OF GYPSYWORT EUROPEAN

**I.N. VLADIMIROVA
V.A. GEORGIYANTS**

*National University of Pharmacy,
Kharkov, Ukraine*

e-mail: inna.vladimirova@bk.ru

The qualitative composition and quantitative contents of Gypsywort grass, growing in Ukraine, were studied. At all 58 substances were discovered in the object, which were studied, 36 from which are identified.

Key words: mass-spectrometry, Gypsywort, chemical composition.