

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА LYCOPUS, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Гаврилова Т.Л.¹, Щепетова Е.В.², Абдурахманова Н.М.², Ковалев В.Б.²

¹ГАОУ АО СПО «Колледж арт-фэшн индустрии», Астрахань, Россия (414056, Астрахань, пер. Смоляной, д.4);

²ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», Астрахань, Россия (414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1) e-mail: schepetova75@yandex.ru

В статье представлены данные по изучению химического состава эфирных масел, выделенных из наземной части дикорастущих растений Астраханской области – зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) и зюзника высокого (*Lycopus exaltatus* L.). Из растительного сырья исследуемых растений в период вегетации и в фазу цветения методом перегонки с водяным паром получены образцы эфирных масел, представляющие собой легкоподвижные жидкости светло-желтого цвета. Выход эфирного масла из зюзника высокого составил 0,7–0,9%, а из зюзника европейского — 0,5–0,7% в пересчете на воздушно-сухое сырье соответственно в период вегетации и цветения растений. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен химический состав эфирных масел. В образце эфирного масла зюзника европейского идентифицирован 31 компонент. Основными являются α -терпинеол (9,06%), карифиллен оксид (10,30%), метиловый эфир изоэвгенола (9,43%). В эфирном масле зюзника высокого идентифицировано 12 компонентов, среди которых преобладающими являются 2,4-декадиеналь (51,72%), 2,4-гексадиен-1-ол (5,05%), α -лимонен диэпоксид (1,61%).

Ключевые слова: зюзник высокий, зюзник европейский, эфирное масло, хромато-масс-спектрометрия

STUDY THE CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL REPRESENTATIVES OF LYCOPUS GENUS GROWING IN ASTRAKHAN REGION

Gavrilova T.L.¹, Schepetova E. V.¹, Imasheva N. M.¹, Kovalev V.B.¹

¹ «College art fashion», lane Resin, 4, 414056, Russia, Astrakhan;

² Astrakhan State University», Shaumyana sq.1, 414000, Russia, Astrakhan, e-mail: schepetova75@yandex.ru

The paper shows the results of studying chemical composition of the essential oils, which were obtained from the ground part of wild plants - *Lycopus europaeus* L. and *Lycopus exaltatus* L. The samples of essential oil were obtained from the raw materials of *Lycopus europaeus* L. and *Lycopus exaltatus* L. in the grow and bloom period by steam distillation. These samples are an easily movable liquid of light yellow color. The runout of essential oil in the raw material of *Lycopus exaltatus* L. was 0,9% and 0,7%; in the raw material of *Lycopus europaeus* L. – 0,7% and 0,5% (in terms of dry raw materials) in the grow and bloom period respectively. In the sample of essential oil of *Lycopus europaeus* L. was founded about 31 components by the method of gas chromatography-mass spectrometry. Among them are identified the following compounds: α -terpineol (9,06%), caryophyllene oxide (10,30%), methyl isoeugenol (9.43%). The main substances of the essential oil of *Lycopus exaltatus* L. are 2,4-decadienal (51,72%), 2,4-hexadiene-1-ol (5,05%), α -limonene diepoxide (1.61%) among 12 identified components.

Keywords: *Lycopus exaltatus* L., *Lycopus europaeus* L., essential oil, chromatography-mass spectrometry

В настоящее время при профилактике и лечении многих заболеваний к фармацевтическим препаратам предъявляют определенные требования: специфичность, максимальную эффективность и отсутствие побочных эффектов. Им удовлетворяют многокомпонентные формы, содержащие биологически активные вещества из лекарственного растительного сырья. Изучение фитохимических особенностей дикорастущих растений, создание на их основе лекарственных препаратов, отвечающих необходимым требованиям, представляют практический интерес.

Зюзник высокий (*Lycopus exaltatus L.*) и зюзник европейский (*Lycopus europaeus L.*) – дикорастущие многолетние травянистые растения семейства яснотковых, произрастают в умеренном климате многих стран Европы, в европейской части России, в Средней Азии, на Кавказе, в Западной и Восточной Сибири. В Астраханской области крупные популяции данных видов растений преобладают на увлажненных лугах дельты и поймы реки Волги, а также единично встречаются как сорные растения в огородах [2, 4].

Настои из травы зюзника европейского по рекомендациям народной медицины применяют в качестве противовоспалительного, общеукрепляющего, болеутоляющего средства, для лечения базедовой болезни, снижения повышенного артериального давления и устранения тахикардии. Экстракты из травы зюзника высокого используют для лечения малярии, поноса, болей в желудке, маточных кровотечений и неврозов.

Научный интерес к изучению растительного сырья зюзника европейского и зюзника высокого растет. Шелухина с соавт. [6] исследовали химический состав травы зюзника европейского. Выделили фенольные соединения и идентифицировали с помощью методов ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, УФ-спектроскопии, ВЭЖХ-МС: этиловый эфир кофейной кислоты, протокатеховый альдегид, 5,3',4'-тригидрокси-6,7-диметоксифлавонол, апигенин, этиловый эфир апигенин-7-глюкуронида, лютеолин, метиловый эфир лютеолин-7-глюкуронида, этиловый эфир лютеолин-7-глюкуронида, кофейную кислоту, розмариновую кислоту, метиловый эфир розмариновой кислоты. Сумма фенольных соединений в пересчете на розмариновую кислоту и абсолютно сухой экстракт зюзника европейского составила 3,5%. Алефиоров с соавт. [1] после изучения ряда исследований по влиянию извлечений из травы зюзника европейского на щитовидную железу и тканевой метаболизм йода на экспериментальных животных (морских свинок и др.) подтвердили наличие у экстрактов из травы зюзника европейского антигипертиреоидной активности на модели экспериментального тиреотоксикоза у крыс, что выражалось в нормализации состояния и поведения животных, уровня тиреоидных гормонов в сыворотке крови. Оказалось, что водное извлечение травы зюзника проявляло наиболее выраженный лечебный эффект, сопоставимый с действием тиразола. Изучение фармакологической активности растительного сырья зюзника европейского Алефиоровым с соавт. показало антитиреоидное действие экстрактов из травы этого растения, что открывает возможности использования препаратов на основе зюзника европейского при лечении диффузного токсического зоба как альтернативы при непереносимости гормональных антитиреоидных средств. На кафедре органической, неорганической и фармацевтической химии Астраханского государственного университета мы ранее в ходе фитохимических исследований наземной части зюзника европейского и зюзника высокого [2, 3], в водных экстрактах растительного сырья этих

растений при проведении качественных реакций обнаружили гидролизуемые и конденсируемые дубильные вещества. Содержание танина в листьях зюзника высокого (*Lycopus exaltatus* L.) и зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) составило 0,01% и 1,6% соответственно. Определение суммы флавоноидов в пересчете на лютеолин-7-гликозид в водно-спиртовых (60%) экстрактах зюзника высокого показало в стеблях 7,2 мг, в листьях — 11,7 мг; в экстрактах зюзника европейского в стеблях 5,3 мг, в листьях 8,5 мг на 100 г сухого сырья. Сумма флавоноидов в пересчете на рутин в стеблях и листьях составила: 6,8 и 12,2 мг на 100 г сухого сырья соответственно для зюзника высокого; 5,3 и 6,25 мг на 100 г сухого сырья соответственно для зюзника европейского. В водном извлечении из травы зюзника высокого определили сумму тритерпеновых сапонинов – 3,8% в пересчете на олеаноловую кислоту.

Зюзник европейский и зюзник высокий – растения, обладающие сходными приятными ароматическими запахами, усиливающимися при растирании как свежего, так и высушенного сырья, сохраняющимися в течение времени хранения (2 года), что указывает на содержание эфирного масла в разных частях этих растений. Согласно литературным данным выход эфирного масла из сырья зюзника европейского, произрастающего в условиях Узбекистана [4], составил 0,2%. В эфирном масле были идентифицированы: лимонен, терпинен, линалоол ацетат, линалоол, борнил ацетат, геранил ацетат, нерол, гераниол, п-цимен, γ -терпинен, α -пинен камфен, терпинолен и др. Исследования зюзника европейского, произрастающего в Северной части Сербии [8], показали выход эфирного масла 0,5%. При этом в составе масла были идентифицированы следующие компоненты: копаен, геранил ацетат, селинен, кадиен, ледол, гексадиенол, борнеол, терпинеол, деканаль, гераниол, фурфурол, гексанол, бензальдегид, нонадиеналь, изоцитраль, лавандуллол, ноналол и др. При дальнейшем изучении образца эфирного масла зюзника европейского северной части Сербии обнаружена антимикробная активность компонентов масла в отношении *E.coli* и *K.pneumoniae*. Сведения о составе эфирного масла зюзника высокого в литературе не представлены, так как не изучена и фармакологическая активность эфирного масла этого растения.

Целью данного исследования явилось сравнительное изучение химического состава эфирных масел представителей двух видов рода *Lycopus* – зюзника высокого (*Lycopus exaltatus* L.) и зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.), произрастающих на территории Астраханской области.

Материал и методы исследования

Для получения образцов эфирных масел растительное сырье собирали в естественных местах произрастания данных растений: вегетативные и цветущие побеги зюзника высокого

(*Lycopus exaltatus* L.) в поселке Ильинка, зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) по берегам реки Волги в окрестностях г. Астрахани с конца июня по сентябрь. Эфирное масло получали из воздушно-сухого сырья методом перегонки с водяным паром. Время перегонки составило 5 ч. Выход эфирного масла определяли в процентах в пересчете на воздушно-сухое сырье.

Качественный и количественный состав образцов эфирного масла зюзника высокого и зюзника европейского проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с масс-селективным детектором Shimadzu QP 2010. Для идентификации компонентов использовали библиотеку масс-спектров NIST 05.

Образец эфирного масла растворяли в бензоле до концентрации 0,1% по объему. Для хроматографирования использовали колонку-MDN-1 (метилсиликон, твердосвязанный) 30 м, диаметр 0,25 мм. Режим хроматографирования: инжектор – 180 °С; детектор – 200 °С; интерфейс – 210 °С; газ-носитель – гелий (99,99999%), 1 мл/мин при делении потока 20:1; термостат – 60 °С 1 мин, 2 град/мин. – до 70 °С, 5 град/мин. – до 90 °С, 10 град/мин. – до 180 °С, 20 град/мин. – до 280 °С, далее изотерма 1 мин. Количественное содержание компонентов эфирного масла вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Идентификацию компонентов проводили путем сравнения значений линейных индексов удерживания [5], времен удерживания и полных масс-спектров компонентов с библиотекой хромато-масс-спектрометрических данных чистых летучих веществ растительного происхождения.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные образцы эфирного масла представляют собой легкоподвижные жидкости желтого цвета с характерным приятным запахом. Эфирное масло зюзника европейского обладает ярко выраженным цветочным запахом с легким ароматом ментола и бергамота. Эфирное масло зюзника высокого проявляет слабый цветочный запах. Содержание эфирного масла в растительном сырье зюзника высокого (*Lycopus exaltatus* L.) и зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) составило 0,9% и 0,7% соответственно в период цветения растений; 0,7% и 0,5% на 100 г воздушно-сухого сырья соответственно в вегетационный период. В ходе определения химического состава образцов в эфирном масле зюзника европейского идентифицировано и определено процентное содержание 31 компонента, в эфирном масле зюзника высокого 12 компонентов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла зюзника европейского и зюзника высокого

№	Компоненты	Содержание, %	
		Зюзник европейский	Зюзник высокий
1	Виниловый спирт карбинол	1.59	-
2	Бензиловый спирт	1.52	-
3	Фенилэтиловый спирт	2.62	-
4	Транс-пинокарвеол	1.14	-
5	Цис-вербенол	2.61	-
6	Мирценол	0.34	-
7	4-Терпинеол	3.65	0.52
8	α -Терпинеол	9.06	0.48
9	бенихинал	2.72	-
10	Карвон	2.13	-
11	Пеларгоновая кислота	1.08	-
12	Изоэвгенол	3.00	-
13	Дамасценон	0.44	-
14	Жасмон	0.83	-
15	Копаен	1.95	-
16	Метиловый эфир изоэвгенола	9.43	-
17	Кариофиллен	2.51	-
18	Геранил ацетон	0.56	-
19	α -Кариофиллен	0.48	-
20	β -Фарнезен	0.78	-
21	β -Ионон эпоксид	0.39	-
22	Изоциклоцитраль	1.39	-
23	α -Селинен	3.48	-
24	виридифлорол	1.32	-
25	Z- α - транс-бергамотол	0.98	-
26	Z- α - транс-бисаболен эпоксид	0.62	-
27	Кариофиллен оксид	10.30	-
28	Леден оксид	0.60	-
29	3,7,11,15-тетраметил,2,6,10,14-гексадекатетраен-1-ол, ацетат	1.56	-
30	Ледол	2.24	1.05
31	Патчулан	0.75	0.56
32	Воски	-	14.11
33	2,4-Гексадиен-1-ол	-	5.05
34	2-Деценаль	-	1.08
35	2,4-Декадиеналь	-	51.72
36	α -Лимонен диэпоксид	-	1.61
37	2-гептен-1-ол	-	0.35
38	3,4-диметил-2-гексанон	-	0.35
39	6,10-диметил,5,9-додекадиен-2-он	-	0.33
40	Не идентифицированные	27.93	22.79

Хроматограммы образцов эфирных масел зюзника европейского и зюзника высокого представлены на рисунках 1 и 2.

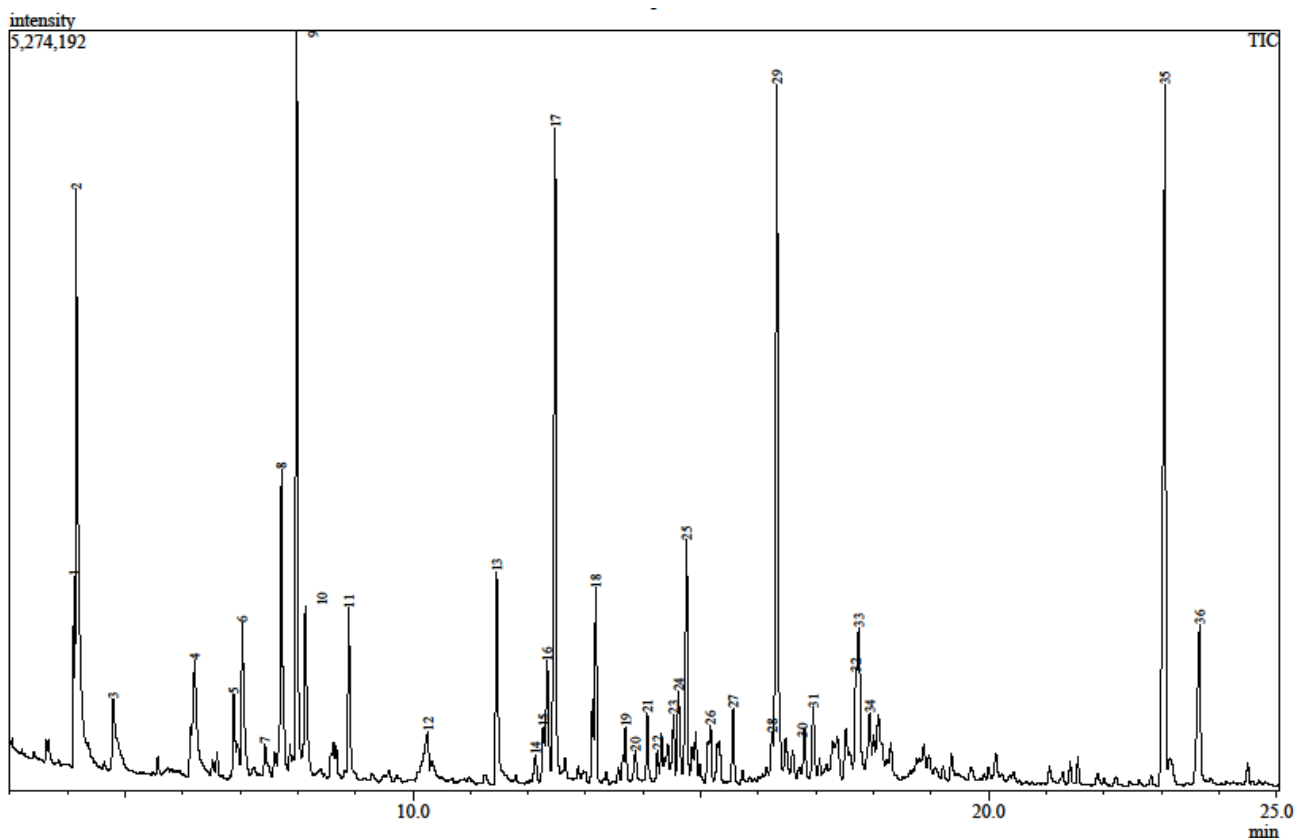


Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла травы зюзника европейского (*Lycopus europaeus L.*)

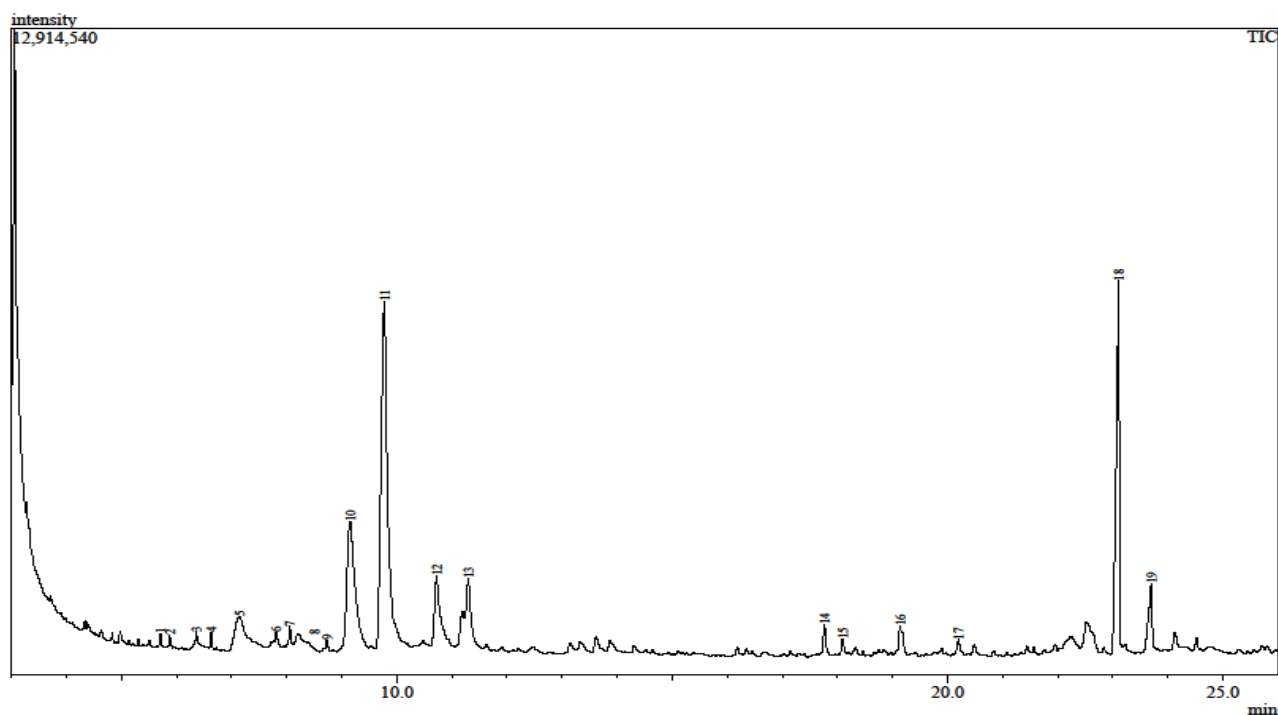


Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла травы зюзника высокого (*Lycopus exaltatus L.*)

Согласно полученным данным преобладающими компонентами эфирного масла зюзника европейского (*Lycopus europaeus L.*) являются терпеноиды: цис-вербенол, виниловый спирт карбинол, фенилэтиловый спирт, бензиловый спирт, транс-пинокарвеол, мирценол, α -терпинеол, 4-терпинеол, бенихинал, карвон, изоэвгенол, дамасценон, жасмон,

метилловый эфир изоэвгенола, геранил ацетон, β -ионон эпоксид, изоциклоцитраль. Встречаются также сесквитерпены: α -кариофиллен, кариофиллен, копаен, α -селинен, патчулан, β -фарнезен. Сесквитерпеноиды эфирного масла зюзника европейского – виридифлорол, Z- α - транс-бисаболен эпоксид, Z- α - транс-бергамотол, кариофиллен оксид, леден оксид, ледол.

Основными компонентами эфирного масла зюзника высокого аналогично маслу зюзника европейского являются терпеноиды. Среди них: α - терпинеол, 4- терпинеол 2,4-гексадиен-1-ол, 2-деценаль, 2,4-декадиеналь, α -лимонен диэпоксид, 2-гептен-1-ол, 3,4-диметил-2-гексанон, 6,10-диметил,-5,9-додекадиен-2-он. Сесквитерпен эфирного масла зюзника высокого – патчулан, сесквитерпеноид – ледол, которые обнаружены и в эфирном масле зюзника европейского. В эфирном масле зюзника высокого присутствуют воски.

Учитывая суммарное содержание разных групп терпеноидов в эфирном масле зюзника европейского, в частности спиртов (не менее 22,53%), фенолов (не менее 12,43%), кетонов (не менее 3,96%), альдегидов (не менее 1,39%) и иного, можно предположить, что оно проявляет антисептическое (останавливает рост или убивает бактерии, вирусы, грибки), обезболивающее и противовоспалительное действия, стимулирует иммунную систему.

В эфирном масле зюзника высокого компонентный состав менее разнообразен. Однако в нем высоко содержание производных терпенов: альдегидов (не менее 52,8%) и спиртов (не менее 19,16%). Возможно, для него характерны более высокая по сравнению с эфирным маслом зюзника европейского противомикробная активность, жаропонижающее и противовоспалительное действия и др.

В целом, определение направленности фармакологического и, возможно, токсического эффектов эфирных масел зюзника европейского и зюзника высокого предполагает продолжение исследований.

Выводы

1. Содержание эфирного масла в дикорастущих растениях Астраханской области зюзнике европейском и зюзнике высоком больше при сборе растения в фазу цветения.
2. При определении химического состава эфирных масел методом хромато-масс-спектрометрии в траве зюзника европейского (*Lycopus europaeus L.*) и зюзника высокого (*Lycopus exaltatus L.*) идентифицированы 31 и 12 компонентов соответственно.
3. Зюзник европейский и зюзник высокий представляют интерес как сырье для фармацевтической, парфюмерно-косметической промышленности и ароматерапии.

Список литературы

1. 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.
2. Гаврилова Т.Л., Щепетова Е.В. Фенольные соединения некоторых представителей рода *Lycopus* L. // Тенденции формирования науки нового времени: сб. статей Межд. научно-практ. конф. в 4 ч. Ч. 4 (Уфа, 27–28 дек. 2013 г.). — Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. — С. 6–11.
3. Ионова В.А., Гаврилова Т.Л., Щепетова Е.В., Имашева Н.М. Содержание некоторых биологически активных соединений в наземной части *Lycopus europaeus* L. *Lycopus exaltatus* L. // Естественные науки, 2013. № 1(42). С. 93–99.
4. Плутова Т.П., Шарипов Ш.Н. Фармакогностическое изучение зюзника европейского, произрастающего в Узбекистане // Фармация, 1969. Т.18. № 1. С. 27–30.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Наука, 2008. — 969 с.
6. Шелухина Н.А., Савина А.А., Шейченко В.И., Сокольская Т.А., Быков В.А. Изучение химического состава зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) // Вопросы биологической медицинской и фармацевтической химии, 2010. №11. С. 7–11.
7. Шелухина Н.А. Изучение метаболома зюзника европейского (*Lycopus europaeus* L.) и разработка субстанций тиреотропного действия: Автореф. дис. канд. фарм. наук. — М., 2012. — 18 с.
8. Radulovic, N. Fatty and volatile oils of the gypsywort *lycopus europaeus* L. and the gaussian-like distribution of its wax alkanes/ N. Radulovic, M. Denic, Z. Stojanovic-Radic, D. Skropeta // JAOCS. — 2012. Vol. 89, № 12. — P. 2165–2185.

Рецензенты:

Великородов А.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической, неорганической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», г. Астрахань;

Мажитова М.В., д.б.н., доцент, заведующая кафедрой химии фармацевтического факультета ГБОУ ВПО Астраханский ГМУ Минздрава России, г. Астрахань.