

О.Л. Сайбель ¹, Т.Д. Даргаева ¹, Г.М. Латыпова ², Е.Г. Галкин ³ИЗУЧЕНИЕ ЛИПОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРАВЫ И КОРНЕЙ ЦИКОРИЯ
ОБЫКНОВЕННОГО *CICHORIUM INTYBUS* L.¹ ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений», Москва, Россия² ГБОУ ВПО «Башкирский государственный медицинский университет», Уфа, Россия³ ФГБУН «Уфимский институт химии РАН», Уфа, Россия

Проведено изучение липофильных фракций травы и корней цикория обыкновенного методом газовой хроматографии с хромато-масс-спектрометрическим детектированием. В результате проведенного исследования в траве установлено наличие 14 соединений: производные высших жирных спиртов, фитол, изофитол, 3,7,11,15-тетраметил-1,6,10,14-гексатетраен-3-ол, генэйкозан, полиен, впервые идентифицирован D-лимонен. В корнях цикория обыкновенного определено 12 веществ – производных линолевой кислоты, впервые идентифицированы α-гурьонен, β-ватиренен, α-амирин и бетулин.

Ключевые слова: *Cichorium intybus* L., липофильные соединения, хромато-масс-спектрометрия

INVESTIGATION OF LIPOPHILIC COMPOUNDS OF HERBS AND ROOTS
OF *CICHORIUM INTYBUS* L.O.L. Saybel ¹, T.D. Dargayeva ¹, G.M. Latypova ², E.G. Galkin ²¹ All-Russian Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Moscow, Russia² Bashkir State Medical University, Ufa, Russia³ Ufa Institute of Chemistry RAS, Ufa, Russia

Cichorium intybus L., a perennial herbaceous plant of Asteraceae family, is widely distributed in the flora of Russia. Aboveground and underground parts of this plant are used in scientific and traditional medicine as hypoglycemic, antioxidant, hepatoprotective remedy. In this experiment lipophilic fractions of the herb and roots of chicory by method of gas chromatography with mass spectrometry detection was investigated. As a result of the research in the grass we revealed the presence of 14 compounds: derivatives of higher fatty alcohols, vital, isophytol, 3,7,11,15-tetramethyl-1,6,10,14-hexametre-3-ol, heneicosane, polien, first identified D-limonene. In the roots of chicory ordinary identified 12 substances – derivatives of linoleic acid, first identified α-gorunen, β-veteranen, α-amyrin and betulin.

Key words: *Cichorium intybus* L., lipophilic compounds, chromat-mass-spectroscopy

Цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) – многолетнее травянистое растение семейства астровых (Asteraceae) широко распространено во флоре РФ. Надземная и подземная части данного растения используются в научной и народной медицине в качестве гипогликемического, антиоксидантного, гепатопротекторного средства [6, 7, 9]. Разносторонняя фармакологическая активность цикория обыкновенного обусловлена составом биологически активных веществ, оказывающих влияние на различные нарушения функционирования органов и систем организма человека. В связи с этим, целесообразным направлением исследования представляется изучение химического состава данного растения с целью обоснования его применения в лечебных и профилактических целях, а также введения в номенклатуру официального лекарственного растительного сырья.

По данным литературы, корни цикория обыкновенного содержат углеводы: инулин (до 49 %), левулеза (10–20 %), фруктоза (4,5–9,5 %), пентозаны, горькие глюкозиды (интибин до 0,20 %), белковые, смолистые и другие биологически активные вещества. Цветки цикория обыкновенного содержат глюкозид цикориин. В млечном соке стеблей и листьев цикория обыкновенного имеются горькие вещества лактуцин и лактукопикрин [3, 4]. Однако на данный момент отсутствуют сведения об изучении

в траве и корнях цикория обыкновенного веществ липофильного характера. Интерес к данной группе БАВ обусловлен, прежде всего, тем, что липиды являются основным компонентом биологических мембран, служат главной формой запаса энергии и углерода, могут быть предшественниками других важных соединений (простагландины, тромбоксаны, лейкотриены). Обладают свойствами специфических регуляторов внутриклеточных метаболических превращений, участвуют в осуществлении межклеточных взаимодействий, проведении нервного импульса, мышечном сокращении. Эти соединения обеспечивают энергетические потребности клетки, создавая резерв энергии, накапливающейся в ходе биохимических реакций. Они также выполняют важную роль водо- и термозащитного барьера, отвечают за механическую плотность клеток. Ряд липидных соединений являются витаминами и гормонами.

Лекарственные препараты, действующим веществом которых выступают эссенциальные полиненасыщенные жирные кислоты, с успехом используются при атеросклерозе, гипертонии, остром и хроническом гепатите, патологиях желудочно-кишечного тракта.

Фосфолипидсодержащие препараты оказались средством с многогранной клинической эффективностью, определяемой, прежде всего, выраженным положительным влиянием на липидный обмен.

Включение их в питание спортсменов в комплексе с протеинами и энергетическими добавками стимулирует процесс восстановления мышц и обмена веществ в организме после тяжелой физической нагрузки.

В этой связи **целью** нашего исследования явилось изучение компонентного состава жирорастворимого комплекса, выделенного из травы лекарственного растительного сырья травы и корней цикория обыкновенного.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили образцы лекарственного растительного сырья травы (I) и корней (II) дикорастущего цикория обыкновенного, заготовленного в Башкирии в 2014 г. Получение липофильной фракции осуществляли путем исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета навески сырья (около 10 г) гексаном в соотношении 1:10.

Компонентный состав фракций идентифицировали методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Хромато-масс-спектрограммы регистрировались на приборе фирмы «Agilent Technologies», состоящего из газового хроматографа – «Hewlett-Packard 7890» и масс-селективного детектора «MSD HP-5973N» с квадрупольным анализатором. Программное обеспечение – «ChemStation E 02.00». Идентификацию зарегистрированных масс-спектров компонентов проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST-05 и с использованием методики «SIM» (сканирование индивидуально выбранных диагностических ионов). Относительное содержание компонентов смеси (количественный анализ) вычисляли из соотношений площадей хроматографических пиков (метод простой нормировки). Хромато-масс-спектрограмма образцов записана по полному ионному току.

Условия масс-спектрометрического анализа – энергия ионизирующих электронов 70 эВ, регистрация спектров в диапазоне массовых значений от 39 до 550 Да со скоростью 2,5 скан/сек.

Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, привитая фаза, содержащая 5 % диметилфенилсилокона и 95 % диметилсилокона. Программированный нагрев хроматографической колонки: 60 °С, подъем температуры до 280 °С, скорость подъема 10 °/мин. Температура инжектора – 280 °С (постоянный поток). Скорость газа носителя (гелия) 1 мл/мин.

Идентификацию компонентов проводили по полным масс-спектрам с использованием PBM (Probability Based Matching), входящей в комплект системы, а также интерпретации масс-спектров на основании спектро-структурных корреляций и построения селективных ионных масс-хроматограмм по отдельным характеристическим ионам. Количественное определение осуществляли по площади пиков на масс-хроматограмме и их отношению к полному ионному току (TIC) [1, 2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке данных фиксировали следующие показатели: времена удерживания; величины коли-

чественного вклада в смесь; индекс сходства (Match quality) библиотечного и полученного спектров. Если индекс сходства (Match quality) составлял более 90 %, то это свидетельствовало об очень хорошем совпадении спектров и, в принципе, последующий анализ спектров был не нужен. В остальных случаях обращали внимание на такие показатели, как коэффициент тождественности, различие «идеального совпадения» и коэффициента тождественности, меру чистоты спектра, коэффициент загрязненности, величину надежности, взаимную корреляцию [1, 2, 8].

Анализ состава липофильных фракций, полученных из образцов травы и корней цикория обыкновенного, показал наличие в них веществ различной химической природы: сесквитерпеновых соединений, насыщенных и ненасыщенных высокомолекулярных жирных кислот, их производных и метиловых эфиров, стеринов, а также различных углеводов.

Анализируя соединения терпеновой природы, учитывали аналитические параметры компонентов эфирных масел, разработанные для идентификации моно- и сесквитерпеновых углеводов. Опираясь на наилучшие значения вышеперечисленных показателей спектров и учитывая результаты масс-спектрометрического изучения процессов диссоциации сесквитерпенов, нам удалось идентифицировать компонентный состав сесквитерпенов, выделенных из образцов I и II.

Анализ полученных данных показал наличие в липофильной фракции травы цикория обыкновенного 14 соединений, в корнях – 12.

Из соединений сесквитерпеновой природы в изучаемых образцах травы цикория обыкновенного впервые определен D-лимонен, корней указанного растения – α -гурьонен, β -ватиренен. Из соединений производных высших жирных спиртов отмечено наличие в траве цикория обыкновенного 13 соединений, в корнях – 7. Содержание высокомолекулярных насыщенных, ненасыщенных жирных кислот и их производных в исследуемых объектах разнится. Так, в траве цикория обыкновенного отмечено наличие фитола и изофитола ($C_{20}H_{39}OH$), принимающих участие в синтезе хлорофилла, витаминов E и K_1 . Из соединений производных ненасыщенных жирных кислот в траве цикория обыкновенного определены 3,7,11,15-тетраметил-1,6,10,14-гексатетраен-3-ол, генэйкозан, полиен ($C_{20}H_{32}$), в корнях – производные линолевой кислоты.

Из производных стеринов в составе корней цикория обыкновенного впервые идентифицированы α -амирин и бетулин.

Известно, что α -амирин, лежащий в основе сапонинов урсанового ряда, проявляет противовоспалительные, отхаркивающие, гепатопротекторные свойства. Бетулин проявляет антиоксидантную, гепатопротекторную, противоопухолевую, противовирусную, иммуностимулирующую и гипохолестеринемическую виды активности [5].

В корнях цикория обыкновенного впервые идентифицировано вещество стероидной природы гоп-22(29)-ен-3-бета-ол.

Таким образом, цикорий обыкновенный является источником липофильных соединений и представля-

ет интерес для дальнейшего углубленного изучения. Сравнительный анализ показал, что качественный состав жирорастворимых веществ корней цикория обыкновенного более разнообразен по сравнению с составом травы исследуемого растения как по содержанию сесквитерпеновых соединений, так и по содержанию высших жирных спиртов.

ВЫВОДЫ

1. Изучен состав липофильных соединений исследуемых образцов травы и корней цикория обыкновенного.

2. Среди производных сесквитерпенов в траве цикория обыкновенного впервые определен D-лимонен, в корнях – α-гурьонен, β-ватиренен.

3. Из производных стеринов в составе корней цикория обыкновенного впервые идентифицированы α-амирин и бетулин.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Зенкевич И.Г. Аналитические параметры компонентов эфирных масел для их хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Кислородсодержащие производные моно- и сесквитерпеновых углеводов // Растительные ресурсы. – 1997. – Т. 33, Вып. 1. – С. 16–26.

Zinkevich IG (1997). Analytical parameters of components of essential oils for their chromatographic and chromat-mass-spectrometric identification. Oxygen-containing derivatives of mono- and sesquiterpenoid hydrocarbons [Analiticheskie parametry komponentov jefirnyh masel dlja ih hromatograficheskoj i hromato-mass-spektrometriceskoj identifikacii. Kislorodsoderzhashhie proizvodnye mono- i seskvitepenovyh uglevodorodov]. *Rastitel'nye resursy*, 33 (1), 16–26.

2. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ, 2003. – 493 с.

Lebedev AT (2003). Mass spectrometry in organic chemistry [Mass-spektrometrija v organicheskoj himii]. 493.

3. Растительные ресурсы России. Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность / отв. ред. А.Л. Буданцев. – СПб.; М.: Товарищество научных изданий КМК, 2009. – Т. 5. Семейство Asteraceae (Compositae). Часть 1. Роды Achillea-Doronicum. – 513 с.

Budantsev AL (Ed. in Chief) (2009). Plant resources of Russia. Wild flowering plants, their component composition and biological activity [Rastitel'nye resursy Rossii. Dikorastushhie cvetkovye rastenija, ih komponentnyj sostav i biologicheskaja aktivnost'], 5 (1), 513.

4. Регистр лекарственных средств России / под ред. Г.Л. Вышковского. – М., 2010. – 1368 с.

Vyskovskiy GL (2010). Register of medicines of Russia [Registr lekarstvennyh sredstv Rossii], 19, 1368.

5. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Лекарства из растительных веществ / Российская академия наук, Сибирское отделение, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова. – Новосибирск: Гео, 2010. – 215 с.

Tolstikova TG, Tolstikov AG, Tolstikov GA (2010). Drugs from plant substances [Lekarstva iz rastitel'nyh veshhestv]. 215.

6. Ahmed B, Al-Howiriny TA, Siddiqui AB (2003). Antihepatotoxic activity of seeds of Cichorium intybus L. *Journal of Ethnopharmacology*, 87 (2-3), 237–240.

7. Ahmed OM, Hozayen WGM, Bastawy M, Hamed MZ (2011). Biochemical effects of Cichorium intybus and Sonchus oleraceus infusions and esculetin on streptozotocin-induced diabetic albino rats. *Journal of American Science*, 7 (12), 1124–1137.

8. Hill HC, Read RI, Robert-Lopes MT (1968). Mass-spectra and molecular structure. Part 1. Correlation Studies and metastable transitions. *J Chem. Sol.* (1), 93–101.

9. Mehmood N, Zubair M, Rizwan K, Rasool N, Shahid M, Ahmad VU (2012). Antioxidant, antimicrobial and phytochemical analysis of Cichorium intybus seeds extract and various organic fractions. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11 (4), 1145–1151.

Сведения об авторах Information about authors

Сайбель Ольга Леонидовна – кандидат фармацевтических наук, руководитель центра химии и фармацевтической технологии Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений» (117216, г. Москва, ул. Грина, 7; тел.: 8 (495) 388-45-63; e-mail: olster@mail.ru)
Saybel Olga Leonidovna – Candidate of Pharmaceutical Science, Head of the Center for Chemistry and Pharmaceutical Technology of the All-Russian Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (117216, Moscow, ul. Grina, 7; tel.: +7 (495) 388-45-63; e-mail: olster@mail.ru)

Даргаева Тамара Дарижаповна – доктор фармацевтических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела стандартизации и сертификации ФГБНУ ВИЛАР (117216, г. Москва, ул. Грина, 7; тел.: 8 (495) 382-73-77)

Dargayeva Tamara Darizhapovna – Doctor of Pharmaceutical Science, Professor, Chief Research Officer of the Department of Standardization and Certification of All-Russian Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants (117216, Moscow, ul. Grina, 7; tel.: +7 (495) 382-73-77)

Латыпова Гузель Минуллоевна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры послевузовского и дополнительного профессионального фармацевтического образования ИДПО ГБОУ ВПО «Башкирский государственный медицинский университет» (450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: 79177525174@yandex.ru)

Latypova Guzel Minulloeva – Candidate of Pharmaceutical Science, Associate Professor of the Department of postgraduate and additional professional pharmaceutical education of Bashkir State Medical University (450000, Ufa, ul. Lenina, 3; e-mail: 79177525174@yandex.ru)

Галкин Евгений Григорьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБНУ «Уфимский институт химии РАН» (450071, г. Уфа, пр. Октября, д. 71)

Galkin Evgeny Grigorievich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of Ufa Institute of Chemistry of RAN (450071, Ufa, pr. Oktyabrya, 71)