

УДК 54.061:543.51+544.544.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© *Е.С. Жестовская*^{1*}, *А.М. Антохин*¹, *В.Ф. Таранченко*¹, *С.В. Василевский*¹, *А.В. Аксенов*¹,
*Ю.Б. Аксенов*¹, *Л.Ю. Ласкина*¹, *И.А. Родин*², *О.А. Шпигун*²

¹Научный центр «Сигнал», ул. Большая Оленья, 8, Москва, 107014 (Россия),
e-mail: zhestovskaya@gmail.com

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 (Россия)

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследован компонентный состав экстрактов 14 видов лекарственного растительного сырья с целью выявления соединений-маркеров, характерных для конкретного вида растения. Извлечение компонентов из исследуемых объектов осуществляли путем экстрагирования сухого измельченного сырья этанолом. Для анализа полярных соединений экстракты дополнительно дериватизировали, получая соответствующие триметилсилильные производные. Идентификацию компонентов проводили с использованием коммерческих (NIST11, Wiley14) и собственной пользовательской библиотек масс-спектров. Для лимонника китайского (*Schisandra chinensis*), гинкго двулопастного (*Ginkgo biloba*), заманихи высокой (*Oplopanax elatus*), заманихи ошестиненной (*Oplopanax horridus*), ферулы джунгарской (*Ferula soongarica*), горянки коротконожковой (*Epimedium brevicornu*), горянки корейской (*Epimedium koreanu*), жгун-корня Моннье (*Cnidium Monnieri*) и якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris*) найден ряд соединений, обладающих видовой специфичностью. Показана возможность практического применения выявленных соединений-маркеров для установления подлинности и контроля качества многокомпонентных растительных сборов и биологически активных пищевых добавок на примере анализа БАД «Вертера эндомикс», «REDTEST» и «Devil's club». По результатам анализа экстрактов женьшеня (*Panax ginseng*), аралии маньчжурской (*Aralia mandshurica*), родиолы розовой (*Rhodiola rosea*), эврикомы длиннолистной (*Eurycoma longifolia*) и элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus*) не удалось выявить соединений-маркеров.

Ключевые слова: лекарственные растения, соединения-маркеры, растительные лекарственные средства, БАД, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

Введение

С каждым годом увеличивается потребительский спрос на лекарственные препараты и биологически активные пищевые добавки (БАД) растительного происхождения. В настоящее время одними из востребованных являются препараты: влияющие на репродуктивную систему (на основе таких растений, как эврикома длиннолистная, горянка коротконожковая и корейская, жгун-корень Моннье и якорцы стелющиеся); предупреждающие и снимающие умственное и физическое утомление, повышающие работоспособность

Жестовская Елизавета Сергеевна – младший научный сотрудник, e-mail: zhestovskaya@gmail.com

Антохин Андрей Михайлович – заместитель директора по научной работе, кандидат технических наук, доцент, e-mail: antohin_08@mail.ru

Таранченко Виктор Федорович – начальник отдела, кандидат химических наук, доцент, e-mail: victaran@rambler.ru

Окончание на С. 150

(на основе лимонника китайского, заманихи, женьшеня, аралии маньчжурской, элеутерококка колючего, родиолы розовой и гинкго билоба); оказывающие стимулирующее действие на иммунную систему (на основе корней ферулы джунгарской). Как следствие, возможность подделки таких препаратов все больше привлекает внимание российской фармацевтической общественности.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Современная нормативная документация не в полной мере соответствует требованиям определения подлинности и качества лекарственных растительных препаратов и БАД. Так, в России стандартизация лекарственных препаратов и БАД на основе лимонника китайского проводится по содержанию схизандрола А [1, 2]. Однако имеет место подмена сырья *Schisandra chinensis* на плоды менее ценных видов растений рода *Shisandra*, таких как *S. Sphenanther* или даже на другие виды растений, содержащих схизандрол А, например, *Vitis spp.* и *Kadsura longipendunculata* [3]. Еще одним примером служат листья гинкго двулопастного, входящего в европейскую, американскую и российскую фармакопеи [4, 5]. В РФ на основе субстанций из листьев гинкго двулопастного применяются такие препараты, как танакан, билобил, гонкор форте, гинкор гель и т.д. Несмотря на это, до сих пор не решены вопросы стандартизации сырья и препаратов на основе гинкго [6], хотя определенный опыт в этом отношении имеется [7].

Существующие фармакопейные методики не всегда можно применить для контроля качества многокомпонентных лекарственных средств и БАД без соответствующей доработки. К тому же ряд растений, обладающих выраженной биологической активностью и используемых при создании БАД, не входит в государственную фармакопею (ГФ) (например, заманиха, горянка, ферула джунгарская, жгун-корень Моннье). В связи с этим актуальной задачей является поиск новых подходов к разработке методик надежной идентификации определенных видов растительного сырья, в том числе в составе многокомпонентных растительных сборов и БАД.

Для определения подлинности состава в зарубежных фармакопеях наиболее популярно использование индикаторных соединений (маркеров). В России же такой подход к анализу растительных лекарственных средств встречается редко [8–12].

Маркером может выступать как вещество, характерное для конкретного семейства [13] или вида растения [14], так и содержание определенного соединения в растении [15]. В некоторых случаях маркерным соединением может являться не само биологически активное вещество, а его предшественник, метаболит или производное, полученные путем дериватизации, гидролиза и т.д.

При выборе маркера следует учитывать следующие аспекты: возможные соединения-маркеры должны переходить в продукты переработки лекарственного растительного сырья, с тем чтобы их можно было определить в готовом фитопрепарате; содержание таких соединений в сырье может быть незначительным (до нескольких мкг/кг); не обязательно должны обладать биологической активностью. В процессе их поиска и анализа нет необходимости использовать дорогостоящие стандартные образцы для последующего их количественного определения, так как присутствие маркера – это качественный показатель. Для достоверной идентификации достаточно наличия соответствующего масс-спектра в библиотеке.

Цель настоящей работы – на основании исследований компонентного состава растительного сырья выявить специфичные вещества-маркеры, позволяющие идентифицировать конкретный вид растения в составе многокомпонентных растительных лекарственных средств и БАД.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы лекарственного растительно-

Василевский Сергей Валерьевич – заведующий лабораторией, кандидат химических наук, доцент, e-mail: vasilevs73@yandex.ru

Аксенов Алексей Вадимович – заведующий лабораторией, кандидат технических наук, доцент, e-mail: aksenov_av@list.ru

Аксенова Юлия Борисовна – научный сотрудник, e-mail: julia095@inbox.ru

Ласкина Любовь Юрьевна – научный сотрудник, e-mail: laskina_lybov59@mail.ru

Родин Игорь Александрович – заместитель декана по инновационной деятельности, доктор химических наук, e-mail: igorrodin@yandex.ru

Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, член-корр. РАН, доктор химических наук, e-mail: shpiguno@yandex.ru

го сырья: корни и корневища элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus* Maxim.), заманихи высокой (*Oplapanax elatus* (Nakai) Nakai), заманихи ошетиной (*Oplapanax horridus* (Sm.) Miq.), женьшеня (*Panax ginseng* C.A.Mey., syn.: *Panax schinseng* T.Nees), аралии маньчжурской (*Aralia mandshurica* Rupr. et Maxim. syn.: *Aralia elata* (Miq.) Seem.), родиолы розовой (*Rhodiola rosea* L.), ферулы джунгарской (*Ferula soongarica* Pall.), эврикомы длиннолистной (*Eurycoma longifolia* Jack); листья горянки коротконожковой (*Epimedium brevicornu* Maxim.), горянки корейской (*Epimedium koreanu* Nakai), гинкго двулопастного (*Ginkgo biloba* L.); плоды лимонника ки-

майского (*Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.) и жгун-корня Моннье (*Cnidium Monnieri* L.); трава якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris* L.).

Извлечение компонентов из исследуемых объектов проводили путем экстрагирования сухого измельченного сырья этанолом в течение 15 мин в ультразвуковой ванне при 50 °С. Полученный этанольный экстракт пропускали через 0.45 мкм фильтр CHROMAFIL Xtra (Macherey-Nagel, Германия). Для дополнительной очистки от мешающих соединений к 1 мл экстракта добавляли 9 мл деионизированной воды, 1 г хлорида натрия и 3 мл смеси диэтилового и *трет*-бутилметилового эфиров (9 : 1), перемешивали на ротационном миксере и выдерживали в ультразвуковой ванне 15 мин. После центрифугировали 10 мин при 4500 об/мин. и отбирали органический слой. К оставшемуся водному слою добавляли еще 3 мл смеси эфиров и повторяли процедуру. Два органических слоя объединяли, высушивали досуха в токе азота и перерастворяли в 0.5 мл метанола.

Для анализа полярных соединений проводили дериватизацию с получением соответствующих триметилсилильных (ТМС) производных. В качестве дериватирующего реагента использовали N,O-бис(триметилсилил)ацетамид («Sigma-Aldrich», Германия). Анализ проводили с использованием газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890A/5975C («Agilent Technologies», США), оснащенного кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм. Хроматографирование осуществляли в режиме программирования температуры термостата колонки: начальный изотермический участок 40 °С (1 мин), подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 270 °С, подъем температуры со скоростью 40 °С/мин до 300 °С, конечный изотермический участок при 300 °С в течение 30 мин. Температура испарителя 280 °С, температура интерфейса 300 °С, скорость потока газа-носителя (гелий) составляла 1 мл/мин. Масс-спектры регистрировали в режиме электронной ионизации в диапазоне 40–1050 а.е.м.

Идентификацию компонентов проводили используя коммерческие (NIST11, Wiley14) и собственную пользовательскую библиотеку масс-спектров.

Обсуждение результатов

В настоящей работе методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) были исследованы экстракты 14 видов лекарственного растительного сырья.

Так, установлено, что плоды лимонника китайского содержат в своем составе большой набор органических кислот и их эфиров (46.74%), сахара (40.13%), терпены (5.07%), лигнаны (4.49%), фитостероиды (1.66%), флавоноиды (1.35%), витамины (0.06%) и полиены (0.04%). При этом наличие в составе соединений из класса лигнанов является специфичным признаком данного растения. Для плодов лимонника китайского характерно не только высокое содержание схизандрола А (2.08%) и схизандрола В (0.89%), но и присутствие в составе схизандрина В (0.45%), схизандрина С (0.15%) и схизандрина А (0.06%). Совместное использование выявленных соединений-маркеров позволит отличить подмену сырья лимонника китайского от менее ценных видов растений рода *Shisandra*.

По результатам анализа этанольного экстракта листьев гинкго билоба выявлено значительное содержание сахаров (69.63 %), присутствие которых затрудняет идентификацию. После проведения стадии дополнительной переэкстракции в составе экстракта обнаружены органические кислоты (янтарная кислота, глицериновая кислота, фумаровая кислота, яблочная кислота, треоновая кислота, 4-гидроксibenзойная кислота, изованилиновая кислота, шикимовая кислота, хинная кислота галловая кислота, глюконовая кислота), на долю которых приходится 25.50%, флавоноиды (каемпферол, кверцетин, рамнетин, мирицетин) – 3.51%, витамины (Е и В3) – 0.07% и пирокатехин – 0.06%. Кроме того, компонентный состав листьев гинкго билоба содержит ряд специфичных соединений, приведенных в таблице 1. Гинкго билоба уникально тем, что содержит билобалиды с гинкголидами. Других растений, где были бы эти терпены, в природе просто нет. В то же время содержание гинкголевых кислот – важный показатель, характеризующий качество и безопасность сухих экстрактов из листьев гинкго двулопастного. Данные соединения являются сильными аллергенами и проявляют генотоксичные свойства, их содержание не должно превышать 5 мг/кг.

Таблица 1. Специфичные соединения, идентифицированные в экстракте листьев гинкго билоба

Название соединения	Индекс удерживания, RI (для ТМС-производных)	Содержание, %
<i>Гинкголы</i>		
3-Тридецилфенол	2296	0.06
3-(8-пентадецил)фенол	2492	0.06
3-пентадецилфенол	2493	0.03
3-(4Z,7Z)-4,7-гептадекадиенилфенол	2678	0.02
3-(10-гептадеценил)фенол	2698	0.02
<i>Гинкголевые кислоты</i>		
Гинкголевая кислота (C13:0)	2666	0.09
Гинкголевая кислота (C15:1)	2862	0.13
Гинкголевая кислота (C15:0)	2868	0.07
Гинкголевая кислота (C17:2)	3044	0.07
Гинкголевая кислота (C17:1)	3066	0.38
<i>Терпеновые трилактоны</i>		
Билобалид	2465	0.21
Гинкголид А	3181	0.07
Гинкголид J	3200	0.05
Гинкголид В	3254	0.03
Гинкголид С	3277	0.03

Исходя из результатов, полученных методом ГХ-МС, в качестве маркерных соединений для гинкго билоба были выбраны 5 соединений из ряда терпеновых трилактонов и 3 наиболее представительных соединения из ряда гинкголевых кислот.

Экстракт из корней растений рода *Заманиха* имеет сложный химический состав: в него входит большое количество соединений из класса органических кислот и их эфиров (2-гидроксипропановая кислота, щавелевая кислота, 3-гидроксипропановая кислота, гептановая кислота, октановая кислота, яблочная кислота, янтарная кислота, феруловая кислота, хлорогеновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, кофейная кислота, линолевая кислота, этиловый эфир линолевой кислоты, 2-монопальмитин), терпены (γ -кадинен, δ -кадинен, спатуленол, элемол, гвайол, эпикубенол, τ -кадиол, α -кадиол, булнезол, α -бисаболол), фитостероиды (стигмастерол, ситостерол, тремилон, ситостенон, стигмастан-3,6-дион), лигнаны (азаринин, сезамин), *транс*-неролидол, витамин Е, гептанол, элеутерозид В, сахара. Основными компонентами, содержащимися в корнях *O.elatus*, являются *транс*-неролидол (7.38%), τ -кадиол (10.13%), фалькариндиол (21.30%) и оплопандиол (44.94%), а в корнях *O.horridus*: *транс*-неролидол (4.26%), τ -кадиол (1.74%), фалькариндиол (7.28%), оплопандиол (15.37%), оплопантриол А (13.59%), оплопантриол В (14.99%), фалькариндиол ацетат (4.52%) и оплопандиол ацетат (4.52%). Исследование экстрактов корней растений рода *Заманиха* позволило установить специфические соединения, относящиеся к классу полиины, с помощью которых можно не только подтвердить наличие в препарате растений рода *Заманиха*, но так же установить его вид. Так, в корнях *заманихи* высокой содержится только три соединения исследуемого класса – фалькаринол, фалькариндиол и оплопандиол, в то время как *заманиха* ошестиненная содержит семь представителей класса полиинов: фалькаринол, фалькариндиол, оплопандиол, оплопантриол А, оплопантриол В, ацетат фалькариндиола и ацетат оплопандиола (рис. 1).

Предложенный подход апробирован при анализе БАД «Вертера эндомикс», приобретенного в интернет-магазине и в составе которого заявлены корни *заманихи* высокой. Результаты анализа показали отсутствие искомым соединений-маркеров, и как следствие, корней *заманихи* высокой в исследуемой БАД. В то время как при исследовании коммерческого экстракта *заманихи* ошестиненной «Devil's Club Liquid Extract» («Herb Pharm») обнаружены все семь характеристичных соединений класса полиины.

Компонентный состав экстракта корней *ферулы джунгарской* представлен 45 соединениями различных классов, в том числе сахара (37.29%), 3-фарнезил-4-гидроксибензойная кислота (34.15%), жирные кислоты (9.46%), даукановые эфиры (7.18%) и сесквитерпеноиды (1.74%). Из числа идентифицированных соединений можно выделить ряд специфичных, которые представлены в таблице 2.

Среди многочисленных видов растений рода *Ferula* большинство содержат в составе экстрактов различные сложные эфиры гидроксиароматических кислот, которые могут выступать в качестве хемотаксономической характеристики вида. Например, обнаруженные в ходе анализа ферутинин и теферин содержатся в корнях не только *Ferula soongarica*, но и *Ferula tenuisecta*. Проведенные исследования показали, что актуально использовать эти соединения не по отдельности, а в сочетании с сесквитерпеноидами (ферутинол, феругинин) и 3-фарнезил-4-гидроксибензойной кислотой в качестве характеристичного набора соединений-маркеров для *ферулы джунгарской*.

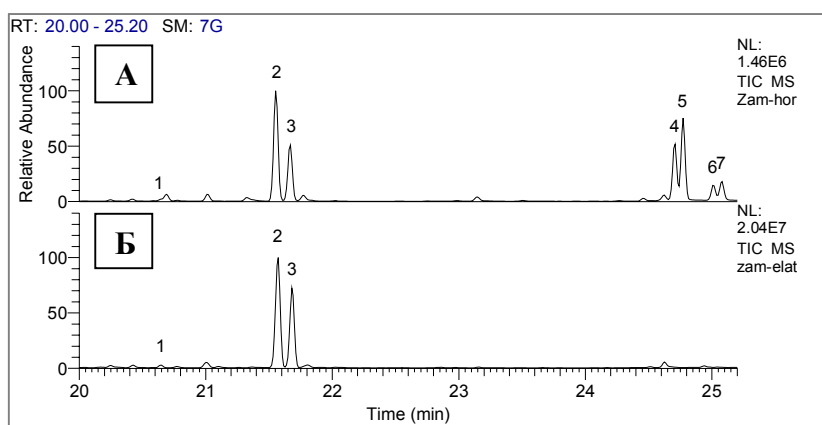


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы экстрактов корней растений рода Заманиха (А – заманиха ошети́нная, Б – заманиха высокая; 1 – фалькаринол, 2 – оплопандиол, 3 – фалькариндиол, 4 – оплопантриол В, 5 – оплопантриол А, 6 – ацетат оплопандиола, 7 – ацетат фалькариндиола)

Таблица 2. Специфические соединения, идентифицированные в экстракте корней ферулы джунгарской

Название соединения	Индекс удерживания, RI	Содержание, %
<i>Производные бензойной кислоты</i>		
3-фарнезил-4-гидроксибензойная кислота	2841*	34.15
<i>Сесквитерпеноиды</i>		
Ферутинол	1917	0.07
Феругинин	2496	1.67
<i>Даукановые эфиры</i>		
Ферутинин	2807	5.20
Дегидроферутинин	2415	0.20
Теферин	2852	1.15
Метилтеферин	2826	0.46

Примечание. *в виде ТМС-производных.

Из всего многообразия компонентов, присутствующих в листьях *Epimedium brevicornis* и *Epimedium koreanum*, удалось установить, что большую часть составляют органические кислоты (2,3-дигидроксипутановая кислота, янтарная кислота, глицериновая кислота, шикимовая кислота, хинная кислота, кумаровая кислота, галловая кислота, метилкофейная кислота, хлорогеновая кислота, эллагаловая кислота, кофейная кислота, пальмитиновая кислота, линолевая кислота, олеиновая кислота) на долю которых приходится 12.8%, флавоноиды 23.41% и сахара 43.96%. Флавоноиды являются важнейшими функционально значимыми соединениями, присутствующими в горянке и обуславливающими ее биологическую активность. На сегодняшний день разработана и аттестована методика измерений содержания икариина, икаритина, икаризиды I, икаризиды II, эпимедина А, эпимедина В и эпимедина С в биологически активных добавках методом ВЭЖХ-МС [16]. По результатам анализа дериватизированного экстракта с использованием метода ГХ-МС идентифицировано 4 соединения из класса флавоноидов (икариин, икаритин, икаризид I и икаризид II) в виде ТМС производных. Данные соединения были предложены в качестве маркерных.

При исследовании экстракта плодов жгун-корня Моннье было отмечено присутствие соединений из класса кумарины (остол, императорин); терпены (пинен, камфен, лимонен, цедрен, карен); терпеноиды (борнилацетат); полиены (оцимен и фарнезен); органические кислоты (кумаровая, линолевая, олеиновая, 9-тетрадекановая), ситостерола и сахаров. В качестве специфичного соединения был выбран остол, содержание которого на порядок превышает содержание императорина. Необходимо отметить, что остол также является основным биоактивным компонентом данного растения.

Биологическая активность травы *Tribulus terrestris* обусловлена присутствием в ней стероидных сапонинов. Часть из них (диосцин, протодиосцин, метилпротодиосцин, трибулосапонин В, трибестин и т.д.) уже была предложена для стандартизации препаратов на основе якорцев стелющихся методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим детектированием [17–19]. Все они обладают большой молекулярной массой, что делает их не пригодными для анализа методом ГХ-МС. Используя ме-

тод ГХ-МС, в экстракте якорцев стелющихся удалось идентифицировать 13 аминокислот (аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин, 5-оксопролин, норвалин, серин, гомосерин, треонин, фенилаланин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота) общее содержание которых составляет 20.17%. Кроме того, в экстракте обнаружены жирные кислоты и их эфиры (9.64%), другие органические кислоты (глутаминовая, аскорбиновая, рибоновая, глутаровая, феруловая, 2-пентандионовая) – 18.33%, фитол (2.50%), фитостероиды (2.43%), стероидные сапонины (3.06%) и сахара. Анализ данных показал, что в качестве маркерных могут быть использованы 3-гидрокси спиростан-12-он, спирост-4-ен-3,12-дион и 24-гидрокси спирост-4-ен-3,12-дион.

В качестве апробации проведен анализ БАД «REDTEST», применяющейся в качестве стимулятора выработки собственного тестостерона, в результате которого обнаружены маркеры горянки, жгун-корня Моннье и стероидные сапонины, характерные для травы якорцев стелющихся [20] (рис. 2). Полученные данные соответствуют заявленному производителем составу.

На основе полученных данных установлено, что 9 видов лекарственных растений содержат ряд специфических маркеров, позволяющих однозначно их идентифицировать. Полученные результаты обобщены в таблице 3.

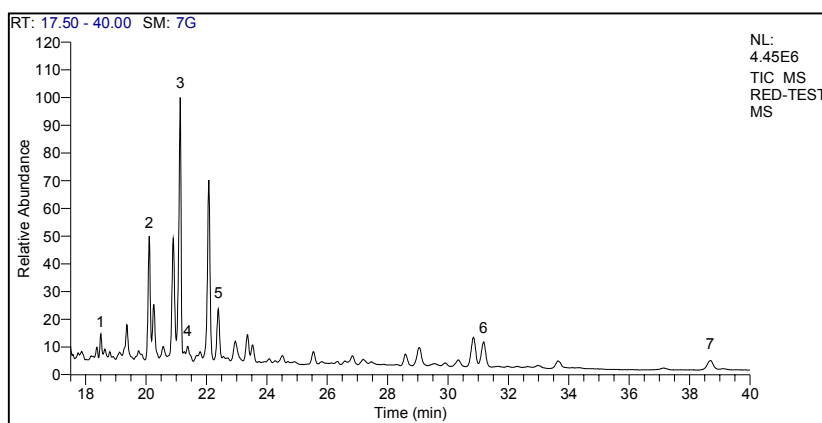


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы БАД «REDTEST» (1 – икаритин, 2 – 3-гидрокси спиростан-12-он, 3 – спирост-4-ен-3,12-дион, 4 – остол, 5 – 24-гидрокси спирост-4-ен-3,12-дион, 6 – икаризид, 7 – икариин)

Таблица 3. Соединения-маркеры некоторых видов лекарственного растительного сырья, выявленные с помощью метода ГХ-МС

Растительное сырье	Маркер	Класс соединений
Лимонник китайский (<i>Schisandra chinensis</i>)	схизандрол А, схизандрол В, схизандрин А, схизандрин В, схизандрин С	лигнаны
Гинкго двулопастной (<i>Ginkgo biloba</i>)	билобалид, гинкголид А, гинкголид В, гинкголид С, гинкголид J	терпеновые трилактоны
Заманиха высокая (<i>Oplopanax elatus</i>)	гинкголевая кислота (C13:0), гинкголевая кислота (C15:1), гинкголевая кислота (C17:1)	производные бензойной кислоты
Заманиха ошестиненная (<i>Oplopanax horridus</i>)	фалькаринол, фалькариндиол, оплопандиол	полиины
Ферула джунгарская (<i>Ferula soongarica</i>)	фалькаринол, фалькариндиол, оплопандиол, оплопантриол А, оплопантриол В, ацетат фалькариндиола, ацетат оплопандиола	полиины
Горянка коротконожковая (<i>Epimedium brevicornu</i>)	ферутинол, феругинин	сесквитерпеноиды
Горянка корейская (<i>Epimedium koreanu</i>)	ферутинин, теферин	даукановые эфиры
Жгун-корень Моннье (<i>Cnidium Monnieri</i>)	3-фарнезил-4-гидроксибензойная кислота	производные бензойной кислоты
Якорцы стелющиеся (<i>Tribulus terrestris</i>)	икариин, икаритин, икаризид I икариизид II	флавоноиды
	остол	кумарины
	3-гидрокси спиростан-12-он, спирост-4-ен-3,12-дион, 24-гидрокси спирост-4-ен-3,12-дион	стероидные сапонины

По результатам исследования женьшеня, аралии маньчжурской, родиолы розовой, эврикомы длиннолистной и элеутерококка колючего не удалось выявить соединений-маркеров. Методом ГХ-МС в составе экстрактов родиолы розовой удалось установить только коричный спирт и салидрозид. Первый является продуктом расщепления розавина, образующимся при неправильной обработке сырья. В свою очередь салидрозид скорее является групповым маркером, так как содержится практически во всех растениях рода *Rhodiola*. Идентифицируемый в экстрактах корней элеутерококка колючего элеутерозид В, также содержится в большинстве представителей семейства Аралиевых. По результатам проведенных исследований методом ГХ-МС стоит отметить схожесть компонентного состава аралии, женьшеня, элеутерококка и заманихи (сем. *Araliaceae*). Все исследуемые представители семейства характеризуются наличием соединений из классов терпены и полиацетилены.

Выводы

1. Изучен качественный состав экстрактов 14 видов лекарственного растительного сырья методом ГХ-МС.
2. Предложен ряд специфических соединений, которые можно использовать при идентификации лимонника китайского (*Schisandra chinensis*), гинкго двулопастного (*Ginkgo biloba*), заманихи высокой (*Oplopanax elatus*), заманихи ошестиненной (*Oplopanax horridus*), ферулы джунгарской (*Ferula soongarica*), горянки коротконожковой (*Epimedium brevicornu*), горянки корейской (*Epimedium koreanu*), жгун-корня Моннье (*Cnidium Monnieri*), якорцев стелющихся (*Tribulus terrestris*) в составе многокомпонентных лекарственных растительных средств и БАД.
3. Показана возможность практического применения выявленных соединений-маркеров для установления подлинности и контроля качества БАД.

Список литературы

1. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. Р 4.1.1672-03, МинЗдрав РФ, М., 2004.
2. Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ: методические рекомендации. МР 2.3.1. 19150-04 М., 2004.
3. Комаров Е.Л., Власов А.М., Эллер К.И. Оценка подлинности растительных экстрактов как сырья для БАД. *Shisandra Chinensis* – лимонник китайский // Рынок БАД. 2005. №5(25). С. 33–35.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации: в 3 т. XIII изд. М., 2015.
5. Crane P. *Ginkgo: the tree that time forgot* // New Haven and London: Yale University Press. 2013. 350 p.
6. Куркина А.В., Калабухова Е.А., Власова Г.И., Демидова Г.А., Авдеева Е.В. Обоснование новых подходов к стандартизации листьев гинкго двулопастного с помощью метода ВЭЖХ // Современные проблемы науки и образования. 2013. №4. С. 352–358.
7. Марченко М.А., Зилфикаров И.Н., Ибрагимов Т.А., Малеев А.Г. Разработка методик стандартизации сухого экстракта и лекарственных препаратов гинкго двулопастного // Фармакогнозия, ботаника. 2017. Т. 5, №3. С. 222–241. DOI: 10.19163/2307-9266-2017-5-3-222-241.
8. Разживин Р.В., Решетняк В.Ю., Кузьменко А.Н., Нестерова О.В., Попков В.А. Применение хромато-масс-спектрометрии для изучения компонентного состава фармакопейных видов лекарственного растительного сырья // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50, №1. С. 67–70.
9. Тутелян В.А., Эллер К.И., Власов А.М. Разработка методов анализа индикаторных компонентов фиточаев и биологически активных добавок // Питание здорового и больного человека: материалы III межрегиональной научно-практической конференции. СПб., 2005. С. 201–202.
10. Эллер К.И., Соловьева О.И. Аналитические подходы к определению действующих веществ и подлинности биологически активных добавок к пище // Биологически активные добавки к пище: XXI век: Тезисы доклада IV Международного симпозиума. СПб., 2000. С. 598.
11. Кузьменко А.Н., Краснюк И.И., Пирогов А.В. Алгоритм выбора веществ-маркеров при газохроматографическом анализе лекарственного растительного сырья // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2014. Т. 55, №4. С. 214–218.
12. Разживин Р.В., Решетняк В.Ю., Кузьменко А.Н., Нестерова О.В., Попков В.А. Возможность применения специфических маркеров определенных видов лекарственного растительного сырья при анализе многокомпонентных растительных сборов и фиточаев // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50, №2. С. 129–132.
13. Хотимченко С.В., Васьковский В.Е. Инозит содержащий сфинголипид из красной водоросли *Gracilaria vermiculosa* // Биоорганическая химия. 2004. Т. 30, №2. С. 190–194.

14. Dias A.C.P., Tomas-Barberan F.A., Fernandes-Ferreira M., Ferreres F. Unusual flavonoids produced by callus of *Hypericum perforatum* // II Phytochemistry. 1998. Vol. 48, N7. Pp. 1165–1168. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00963-1.
15. Чадин И. Хемосистематика – основа изучения биохимического разнообразия растений // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2001. Вып. 46. №8. С. 23–25.
16. Методика измерений содержания икариина, икаритина, икаризида I, икаризида II, эпимедина А, эпимедина В и эпимедина С в биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением тандемной масс-спектрометрии. (№6.00163/2-28-2016 от 28.03.16).
17. Козлова О.И., Передеряев О.И., Раменская Г.В. Определение методом высокоэффективной хроматографии стероидных сапонинов в биологически активных добавках к пище, содержащих экстракт якорцев стелющихся // Вопросы питания. 2011. Т. 8, №6. С. 67–71.
18. Dinchev D., Janda B., Evstatieva L., Oleszek W., Aslani M.R., Kostova I. Distribution of steroidal saponins in *Tribulus terrestris* from different geographical regions // Phytochemistry. 2008. Vol. 69. Pp. 176–186. DOI: 10.1016/j.phytochem.2007.07.003.
19. Ivanova A., Lazarova I., Mechkarova P., Tchobanov B. HPLC method for screening of steroidal saponins and rutin as biologically active compounds in *Tribulus Terrestris* L. // Biotechnology & Biotechnological Equipment. 2010. Vol. 24, N1. Pp. 129–133. DOI: 10.1080/13102818.2010.10817826.
20. Powers C.N., Setzer W.N. A molecular docking study of phytochemical estrogen mimics from dietary herbal supplements // In Silico Pharmacology. 2015. Vol. 3, issue 1, Article 4. Pp. 1–63. DOI: 10.1186/s40203-015-0008-z.

Поступило в редакцию 15 ноября 2017 г.

После переработки 5 марта 2018 г.

Для цитирования: Жестовская Е.С., Антохин А.М., Таранченко В.Ф., Василевский С.В., Аксенов А.В., Аксенова Ю.Б., Ласкина Л.Ю., Родин И.А., Шпигун О.А. Исследование компонентного состава лекарственного растительного сырья методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 149–157. DOI: 10.14258/jcprm.2018033433.

*Zhestovskaya Ye.S.**, *Antokhin A.M.*, *Taranchenko V.F.*, *Vasilevskiy S.V.*, *Aksenov A.V.*, *Aksenova Yu.B.*, *Laskina L.Yu.*, *Rodin I.A.*, *Shpigun O.A.* STUDY OF COMPONENT COMPOSITION OF MEDICINAL PLANT MATERIALS BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS-SPECTROMETRIC DETECTION

¹Research Center "Signal", Bol'shaya Olen'ya st., 8, Moscow, 107014 (Russia), e-mail: zhestovskaya@gmail.com

²Moscow State University. M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskiye gory, 1-3, (Russia)119991 (Russia)

Component composition of extracts 14 medicinal materials kinds was study by gas chromatography with mass-spectrometric detection for revealing of the marker compounds specific for particular plant species. Extraction of components from the investigated objects was carried out by extraction of dry ground raw material with ethanol. For the analysis of polar compounds, the extracts were further derivatized to give the corresponding trimethylsilyl derivatives. Identification of components was carried out using commercial (NIST11, Wiley14) and own custom mass-spectrometer libraries. A number of compounds with species specificity were found for *Schisandra chinensis*, *Ginkgo biloba*, *Oplopanax elatus*, *Oplopanax horridus*, *Ferula soongarica*, *Epimedium brevicornu*, *Epimedium koreanu*, *Cnidium Monnieri*, *Tribulus terrestris*. The possibility of practical application of identified marker compounds for establishing the authenticity and quality control of multicomponent plant gathering and biologically active food additives on the example of the analysis BAA «Vertera Endo mix», «REDTEST», «Devil's Club» is shown. Based on the analysis of extracts *Panax ginseng*, *Aralia mandshurica*, *Rhodiola rosea*, *Eurycoma longifolia* and *Eleutherococcus senticosus*, it was not possible to identify marker compounds

Keywords: medicinal plants, marker compounds, phytopharmaceuticals, BAA, gas chromatography, mass-spectrometry.

* Corresponding author.

References

1. Rukovodstvo po metodam kontrolya kachestva i bezopasnosti biologicheski aktivnykh dobavok k pishche. R 4.1.1672-03, MinZdrav RF. [Guidance on methods for quality control and safety of biologically active food additives. P 4.1.1672-03, Ministry of Health of the Russian Federation]. Moscow, 2004. (in Russ.).
2. Metodicheskiye rekomendatsii. «Rekomenduyemyye urovni potrebleniya pishchevykh i biologicheski aktivnykh veshchestv», MR 2.3.1. 19150-04. [Methodical recommendations. "Recommended levels of consumption of food and biologically active substances", MP 2.3.1. 19150-04]. Moscow, 2004. (in Russ.).
3. Komarov Ye.L., Vlasov A.M., Eller K.I. *Rynok BAD*, 2005, no. 5(25), pp. 33–35. (in Russ.).
4. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. XIII Edition. In 3 vol. Moscow, 2015. (in Russ.).
5. Crane P. Ginkgo: the tree that time forgot // New Haven and London: Yale University Press. 2013. 350 p.
6. Kurkina A.V., Kalabukhova Ye.A., Vlasova G.I., Demidova G.A., Avdeyeva Ye.V. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 4, pp. 352–358. (in Russ.).
7. Marchenko M.A., Zilfikarov I.N., Ibragimov T.A., Maleyev A.G. *Farmakognosiya, botanika*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 222–241. DOI: 10.19163/2307-9266-2017-5-3-222-241. (in Russ.).
8. Razzhivin R.V., Reshetnyak V.Yu., Kuz'menko A.N., Nesterova O.V., Popkov V.A. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2009, vol. 50, no. 1, pp. 67–70. (in Russ.).
9. Tutelyan V.A., Eller K.I., Vlasov A.M. *Pitaniye zdorovogo i bol'nogo cheloveka: Materialy III mezhregional'noy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Nutrition for a healthy and sick person: Proceedings of the III Interregional Scientific and Practical Conference]. St. Petersburg, 2005, pp. 201–202. (in Russ.).
10. Eller K.I., Solov'yeva O.I. *Biologicheski aktivnyye dobavki k pishche: XXI vek: Tezisy doklada IV Mezhduna-rodnogo simpoziuma*. [Biologically active food additives: XXI century: Abstracts of the IV International Symposium]. St. Petersburg, 2000, pp. 598. (in Russ.).
11. Kuz'menko A.N., Krasnyuk I.I., Pirogov A.V. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2014, vol. 55, no. 4, pp. 214–218. (in Russ.).
12. Razzhivin R.V., Reshetnyak V.YU., Kuz'menko A.N., Nesterova O.V., Popkov V.A. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2009, vol. 50, no. 2, pp. 129–132. (in Russ.).
13. Khotimchenko S.V., Vas'kovskiy V.Ye. *Bioorganicheskaya khimiya*, 2004, vol. 30, no. 2, pp. 190–194. (in Russ.).
14. Dias A.C.P., Tomas-Barberan F.A., Fernandes-Ferreira M., Ferreres F. *II Phytochemistry*, 1998, vol. 48, no. 7, pp. 1165–1168. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00963-1.
15. Chadin I. *Vestnik Instituta biologii Komi NTS UrO RAN*, 2001, issue 46, no. 8, pp. 23–25. (in Russ.).
16. *Metodika izmereniy soderzhaniya ikariina, ikaritina, ikarizida I, ikarizida II, epimedina A, epimedina V i epimedina S v biologicheski aktivnykh dobavkakh metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii s primeneniyyem tandemnoy mass-spektrometrii*. [Method for measuring the content of Icarin, Ikaritin, Ikarizide I, Ikarizide II, epimedine A, epimedine B and epimedine C in biologically active additives by high-performance liquid chromatography using tandem mass spectrometry]. (№6.00163/2-28-2016 or 28.03.16). (in Russ.).
17. Kozlova O.I., Perederyayev O.I., Ramenskaya G.V. *Voprosy pitaniya*, 2011, vol. 8, no. 6, pp. 67–71. (in Russ.).
18. Dinchev D., Janda B., Evstatieva L., Oleszek W., Aslani M.R., Kostova I. *Phytochemistry*, 2008, vol. 69, pp. 176–186. DOI: 10.1016/j.phytochem.2007.07.003.
19. Ivanova A., Lazarova I., Mechkarova P., Tchorbanov B. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2010, vol. 24, no. 1, pp. 129–133. DOI: 10.1080/13102818.2010.10817826.
20. Powers C.N., Setzer W.N. *In Silico Pharmacology*, 2015, vol. 3, issue 1, Article 4, pp. 1–63. DOI: 10.1186/s40203-015-0008-z.

Received November 15, 2017

Revised March 5, 2018

For citing: Zhestovskaya Ye.S., Antokhin A.M., Taranchenko V.F., Vasilevskiy S.V., Aksenov A.V., Aksenova Yu.B., Laskina L.Yu., Rodin I.A., Shpigun O.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 149–157. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018033433.

