

УДК 633.8:54.061:543.544.3

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КОРНЕЙ ДВУХ ВИДОВ *OPLOPANAX* (*ARALIACEAE*)

© *Е.С. Жестовская*^{1*}, *С.В. Василевский*¹, *А.В. Аксенов*¹, *В.Ф. Таранченко*¹, *А.Н. Ставрианиди*²,
*О.А. Шпигун*²

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 (Россия)

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследован качественный и количественный состав корней заманихи (*Oplopanax*) двух видов. Извлечение компонентов из исследуемых объектов осуществляли путем экстрагирования сухого измельченного сырья 70% этанолом. Для анализа полярных соединений экстракты дополнительно дериватизировали, получая соответствующие триметилсилильные производные. Идентификацию компонентов проводили с использованием коммерческих (NIST17, Wiley14) и собственной пользовательской библиотек масс-спектров. Процентное содержание найденных компонентов вычисляли, используя площади соответствующих хроматографических пиков.

В результате исследований обнаружено 130 соединений различных классов: терпены и их производные, спирты, альдегиды, полиины, полиены, различные кислоты и их производные, фенолы, стеролы, лигнаны, витамины, нуклеозиды, гликозиды и сахара. Установлено, что качественный и количественный состав экстрактов корней варьируется даже в пределах одного вида. Выявлено наличие 26 общих для двух видов *Oplopanax* соединений, включающих 12 кислот, 3 полиина, 6 терпенов и по одному представителю из класса полиенов, альдегидов, лигнанов, гликозидов и стеролов. В результате проведенного сравнительного анализа установлено, что 4 соединения из класса полиинов (ацетат фалькариндиола, ацетат оплопандиола, оплопантриол А и оплопантриол В) встречаются только в корнях *O. horridus*.

Ключевые слова: *Oplopanax horridus*, *Oplopanax elatus*, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

Введение

Род Заманиха (*Oplopanax*) принадлежит семейству Аралиевых (*Araliaceae*) и включает в себя три вида: заманиха высокая (*Oplopanax elatus* (Nakai) Nakai), заманиха ошестиненная (*Oplopanax horridus* (Sm.) Miq) и заманиха японская (*Oplopanax japonicus* Nakai).

Заманиха высокая (*Oplopanax elatus* syn. *Echinopanax elatus* Nakai) в основном распространена в Рос-

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

Василевский Сергей Валерьевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией,
e-mail: vasilovs73@yandex.ru

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

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

Ставрианиди Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии,
e-mail: stavrianiidi.andrey@analyt.chem.msu.ru

Шпигун Олег Алексеевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор кафедры аналитической химии,
e-mail: shpigun@analyt.chem.msu.ru

сии, к югу от Приморья. За пределами России произрастает в северной части Корейского полуострова, а также в умеренных регионах Северного Китая [1–3]. Из-за неконтролируемого сбора заманиха высокая находится под угрозой вымирания и внесена в Красную книгу РФ [4]. Благодаря схожей адаптагенной активности с женьшенем, заманиха высокая в большинстве стран используется для лечения синдрома хронической усталости [5]. В китайской традиционной медицине применяется для лечения таких заболеваний, как невралгия, артериальная гипотензия, шизофрения, сердечно-сосудистые заболевания, сахарный диабет и ревматизм. А также обладает противогрибковым, противомикробным и обезболивающим действиями [6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

В Корее заманиха высокая находит применение при лечении астении, депрессивного синдрома [7], кашля, желудочно-кишечных расстройств и ран [8].

Oplopanax horridus (Sm.) Miq. (Araliaceae) (syn. *Fatsia horrida* (Sm.) Benth. & Hook.; *Echinopanax horridus* (Sm.) Decne. & Planch; *Panax horridum* (Sm.)), известная как Devil's Club, представляет собой листовый кустарник, расположенный вдоль северной части тихоокеанского побережья Северной Америки [9, 10]. Заманиха ошестиненная является самой важной религиозной и лекарственной травой для многих коренных племен Северной Америки [11, 12]. Корни этого растения с давних времен используются для лечения артрита, заболеваний пищеварительного тракта, лихорадки, перхоти, заболеваний органов дыхания, головных болей и рака [13–16]. В настоящее время применяется и продается как женьшенеподобное лекарственное средство [17].

Вид *Oplopanax japonicus Nakai* локализуется исключительно в Японии [18] и используется при производстве средств для ухода за кожей [19].

По сравнению с другими широко исследованными растениями семейства Аралиевых, такими как женьшень, элеутерококк и аралия, относительно мало известно о химическом составе и биологической активности растений рода Заманиха. На сегодняшний день из различных частей растений рода Заманиха выделено и идентифицировано 123 соединения [1], результаты исследований обобщены в таблице 1.

Как следует из данных таблицы 1, для каждого вида заманихи характерно наличие определенного компонентного состава, что может обеспечивать различные терапевтические эффекты. *O. elatus* и *O. horridus* за счет наличия широкого спектра биологически активных соединений различных классов представляют собой более перспективные объекты для фармацевтической промышленности, чем вид *O. japonicus*. При этом, по мнению авторов [1], наиболее выраженной биологической активностью обладает эфирное масло корней этих растений.

В литературе отсутствуют работы, посвященные сравнительному анализу компонентов, содержащихся в корнях заманихи разных видов, и редко встречаются данные по исследованию качественного и количественного состава эфирного масла различных ее частей [22–26].

Так, авторы [22] исследовали химический состав эфирных масел корней *O. elatus* с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) и метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Всего было идентифицировано 19 соединений. Отмечены различия в составе эфирных масел, полученных методами СФЭ и паровой дистилляции (ПД). При использовании ПД эфирное масло характеризовалось высоким содержанием альдегидов, терпенов и сложных эфиров, в то время как при СФЭ оно насыщено енолами и альдегидами.

Таблица 1. Результаты исследований компонентного состава растений рода Заманиха

Вид растения	Класс соединения	Количество идентифицированных соединений	Метод анализа	Литература
<i>Oplopanax elatus</i>	тритерпены	38	ВЭЖХ*, ЯМР, ТСХ	[1, 20]
	сесквитерпены	42	ГХ-МС	
	монотерпены	5		
	полиины	3		
	фенилпропаноиды	10	ВЭЖХ, ЯМР	
	лигнаны	10		
	антрахиноны	5	ВЭЖХ, ТСХ	
	флавоноиды	2		
	другие (жирные кислоты, стероиды, стероидные гликозиды, сахара)	9	ГХ-МС, ВЭЖХ	
<i>Oplopanax horridus</i>	тритерпены	19	ВЭЖХ, ЯМР, ТСХ	[1, 21]
	сесквитерпены	45	ГХ-МС	
	монотерпены	5		
	полиины	7		
	фенилпропаноиды	10	ВЭЖХ, ЯМР	
<i>Oplopanax japonicus</i>	тритерпены	19	ВЭЖХ, ЯМР	[1]
	сесквитерпены	2	ГХ-МС	

Примечание: * ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография с различными способами детектирования; ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием; ТСХ – тонкослойная хроматография.

В работе [24] при изучении химического состава корня и стебля *O. horridus* было идентифицировано 41 соединение. Среди обнаруженных соединений 36 относились к классу сесквитерпенов, 3 представляли собой терпены, 2 – сопряженные полиены. Основными компонентами стебля являлись транс-неролидол (54.5%), бициклогермакрен (10.4%) и τ -кадиол (9.6%), корня – транс-неролидол (54.6%) и τ -кадиол (16.9%).

В аналогичной работе [25] в эфирном масле корней заманихи ошестиненной было найдено 48 соединений, включая транс-неролидол (52.5%), τ -кадиол (21.6%) и фалькаринол (3.6%).

Таким образом, имеющиеся литературные данные не дают полной картины о сходстве и различиях компонентного состава двух видов заманихи. В связи с этим необходимо получение дополнительных данных об их качественном и количественном составе.

Цель настоящей работы – проведение сравнительного анализа компонентного состава корней *Oplopanax* двух видов (*O. elatus* и *O. horridus*) из разных мест произрастания.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Объектами исследования являлись корни двух видов заманихи: *заманиха высокая* (*Oplopanax elatus* (Nakai) Nakai) и *заманиха ошестиненная* (*Oplopanax horridus* (Sm.) Miq.). Видовую принадлежность определял кандидат биологических наук по специальности «Ботаника», сотрудник Научного центра «Сигнал», путем сопоставления коммерческих образцов с гербарным материалом. Информация об исследуемых образцах представлена в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика образцов сырья растений рода *Oplopanax*

Об-разец	Вид	Место и дата сбора
№1	<i>O. elatus</i>	Приморский край, Хасанский р-н, заповедник «Кедровая падь» верховья-1-го Золотого ключа, хвойно-широколиственный лес на каменистом склоне, 08.08.1984. Образец хранится в гербарии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, код: MW0107581
№2	<i>O. elatus</i>	Елово-пихтовый лес, окрестности с. Богородское, Ульчский р-он, Хабаровский край. 15.09.2014
№3	<i>O. elatus</i>	Коммерческий образец ООО «Беловодье». Хабаровский край, 14.09.2016
№4	<i>O. elatus</i>	Коммерческий образец ООО «Сибирский травник». Алтайский край, 24.10.2014
№5	<i>O. elatus</i>	Коммерческий образец ООО «Старославь». Амурская область, 25.11.2018
№6	<i>O. horridus</i>	Около 2 миль к западу от Скайдегейтского озера, остров Морсби, провинция Британская Колумбия, Канада, 09.08.1964. Образец хранится в гербарии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, код: MW0577851
№7	<i>O. horridus</i>	Склоны горы Робертс, г. Джуно, Аляска, США, 23.09.2012

Подготовка образцов для газохроматографического анализа. Часть корня измельчали с использованием лабораторной мельницы (ИКА, Германия) до величины частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 3 мм. В вials вместимостью 4 мл помещали по 0.05 г каждого измельченного образца и вносили по 1 мл 70% этилового спирта, тщательно перемешивали. Извлечение компонентов проводили в течение 15 мин при 50 °С в ультразвуковой ванне (Branson, США), после чего центрифугировали со скоростью 4500 об/мин в течение 10 мин при помощи центрифуги (Hermle, Германия). Надосадочный слой отбирали и пропускали через 0.45 мкм фильтр CHROMAFIL Xtra (Macherey-Nagel, Германия).

Полученный этанольный экстракт делили на две части. Одну часть объемом 50 мкл помещали в 2 мл виалу, упаривали досуха в токе азота и дериватизировали 50 мкл смеси *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамид : ацетонитрил (1 : 3) в течение 30 мин при 75 °С, затем переносили в 2 мл стеклянную виалу со вставкой вместимостью 0.2 мл. Оставшуюся часть экстракта переносили в другую 2 мл виалу. Полученные пробы анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Проведение газохроматографического анализа. Анализ проводили с использованием газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Agilent 7890B/5977B («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 (NIST17, Wiley14) и собственную пользовательскую библиотеки масс-спектров. Процентное содержание найденных компонентов вычисляли по площадям соответствующих хроматографических пиков. Среднее значение и стандартное отклонение рассчитывали в программе Excel 2016 по 3 образцам для каждого из исследуемых объектов.

Обсуждение результатов

В результате исследования экстрактов корней заманихи высокой и заманихи ошетиненной методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием было идентифицировано 130 соединений различных классов: терпены и их производные, спирты, альдегиды, полиины, полиены, различные кислоты и их производные, фенолы, стеролы, лигнаны, витамины, нуклеозиды, гликозиды и сахара. Результаты качественного и количественного анализа по каждому из образцов представлены в таблице 3.

На первом этапе проводили сравнительный анализ компонентного состава образцов №2, 3, 4, 5 и 7. В связи с длительным сроком хранения гербарных образцов №1 и 6 их состав рассматривался отдельно.

Анализ данных показал, что составы корней растений даже одного вида, произрастающих в различных регионах, отличаются. Так, в экстракте корней *O. elatus* Алтайского края (образец №4) отмечается высокое содержание различных кислот (23.1%). В то время как в экстрактах корней *O. elatus* из Хабаровского края (образцы №2 и №3) их содержание в несколько раз меньше (5.8 и 6.3% соответственно).

Таблица 3. Компонентный состав корней растений рода Заманиха

№ п/п	Идентифицированное соединение	Среднее содержание компонентов, %*						
		<i>O. elatus</i>					<i>O. horridus</i>	
		№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Терпены и их производные								
1	Копаен	–	0.23	0.04	–	–	–	–
2	β-элемен	–	0.14	0.08	–	–	–	–
3	Кариофиллен	–	0.12	0.09	–	–	–	–
4	Камфен	–	–	–	–	0.10	–	–
5	α-калакорен	–	–	0.05	0.06	–	–	–
6	δ-кадинен	0.23	2.94	2.40	0.28	0.23	0.05	0.08
7	α-кадинен	–	–	0.20	0.25	0.15	–	–
8	γ-кадинен	–	–	0.06	0.08	0.36	–	–
9	Гермакрен D	–	0.21	0.03	–	0.08	–	–
10	Аромадендрен	–	0.25	0.08	–	0.11	–	0.65
11	<i>цис</i> -муурола-4(14),5-диен	0.06	–	–	–	0.03	–	–
12	γ-мууролен	–	–	0.08	–	–	–	0.01
13	α-мууролен	–	0.10	0.12	–	0.15	–	0.05
14	Цедрол	–	–	–	–	0.09	–	–
15	Глобулол	–	–	–	–	0.08	–	–
16	Кубенен	–	–	0.09	–	0.11	–	0.02
17	Гумулен	–	0.27	0.11	–	–	–	0.70
18	Кубенол	–	–	2.46	0.55	2.29	–	0.23
19	Гваяол	–	0.41	0.62	–	0.18	–	–
20	Бисаболол	–	–	0.32	0.27	0.20	–	0.24
21	Розифолиол	–	0.37	0.48	0.75	0.37	–	–
22	Виридифлорол	–	–	0.28	–	–	–	0.25
23	Спагуленол	0.97	1.44	0.69	1.91	1.42	0.24	1.82
24	Эпикубенол	1.58	2.38	2.09	4.88	1.59	–	0.50
25	Кубебол	–	0.45	0.91	0.33	0.35	–	–
26	Эпикубебол	–	0.95	0.18	0.89	0.11	–	–
27	Элемол	–	–	0.09	–	–	–	–
28	τ-кадинол	3.63	11.40	7.63	2.91	5.23	2.45	1.30
29	α-кадинол	–	0.48	0.22	1.38	1.08	–	0.37
30	β-эвдесмол	0.09	1.04	1.00	–	0.73	–	1.15
31	Ханамуол	0.65	–	0.13	1.3	–	–	–

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
32	Оплонон	0.05	0.72	0.09	1.76	0.30	0.13	0.52
33	Аксенол	–	0.45	0.18	0.50	0.19	–	–
34	Булнезол	–	1.05	0.83	–	0.13	–	–
35	β-фарнезен	–	0.38	0.16	–	0.11	–	–
Спирты								
36	Кониферилловый спирт	0.08	–	0.06	0.08	0.17	0.06	0.25
37	Синапиловый спирт	0.04	–	–	0.05	0.02	0.03	–
38	Гептиловый спирт	–	–	0.02	0.01	–	–	–
Альдегиды								
39	Октаналь	0.06	0.04	0.10	0.11	0.12	–	0.05
40	Гексаналь	–	–	0.16	–	–	–	0.02
41	Гептаналь	–	0.36	0.17	–	–	–	–
42	2-деценаль	–	–	0.06	–	0.06	–	0.08
43	Нонаналь	–	0.01	0.15	0.47	0.03	–	–
44	Деканаль	–	–	0.23	0.40	–	–	–
Полиены								
45	Фалькаринол	0.03	1.17	1.29	0.10	0.43	0.02	0.20
46	Фалькариндиол	0.41	10.49	10.80	3.15	10.20	0.69	0.64
47	Оплоландиол	1.00	14.15	15.11	4.50	14.91	1.10	1.34
48	Ацетат фалькариндиола	–	–	–	–	–	0.02	0.15
49	Ацетат оплоландиола	–	–	–	–	–	0.03	0.23
50	Оплоантриол А	–	–	–	–	–	0.03	0.81
51	Оплоантриол В	–	–	–	–	–	0.01	0.78
52	Панаксидол	–	0.07	0.04	0.13	–	–	–
Полиены								
53	транс-неролидол	1.12	19.23	6.40	1.56	8.12	1.17	1.84
Кислоты								
54	Гексановая кислота	0.02	–	0.11	0.08	0.15	0.07	0.01
55	Гидроксимасляная кислота	0.03	0.02	–	–	–	0.01	–
56	4-аминомасляная кислота	–	–	–	–	0.08	–	–
57	β-гидроксипропионовая кислота	0.09	–	–	–	–	0.04	–
58	Гептановая кислота	0.04	0.10	0.06	0.08	0.03	0.01	–
59	Октановая кислота	0.21	0.40	0.35	0.67	0.10	0.11	0.02
60	Фосфорная кислота	2.11	–	–	–	0.35	0.36	–
61	Никотиновая кислота	0.02	–	–	–	–	0.02	–
62	Янтарная кислота	0.22	0.09	0.13	0.67	0.04	0.70	0.11
63	Щавелевая кислота	–	–	–	0.13	–	–	–
64	Фумаровая кислота	0.11	0.02	0.02	0.06	0.04	0.15	0.03
65	Нонановая кислота	0.05	0.02	0.02	0.07	–	0.02	–
66	Глицериновая кислота	0.41	–	–	–	0.06	0.33	–
67	2-гидроксипропановая кислота	–	–	0.02	0.14	0.03	–	0.01
68	3-гидроксипропановая кислота	–	–	0.04	0.14	0.02	–	–
69	2-гидроксигептановая кислота	0.13	–	0.02	0.05	–	0.05	–
70	Глутаровая кислота	0.04	–	–	–	–	0.03	–
71	Аспартовая кислота	0.02	–	–	–	–	–	–
72	2-гидроксиоктановая кислота	0.05	–	–	–	–	0.06	–
73	Яблочная кислота	4.70	0.07	0.05	1.27	0.41	5.68	1.03
74	Адипиновая кислота	0.07	–	–	–	–	–	–
75	Тетроновая кислота	0.21	–	–	–	0.06	1.96	–
76	Гидроксиглутаровая кислота	0.03	–	–	–	–	0.02	–
77	7-гидроксиоктановая кислота	0.13	–	–	–	–	0.07	–
78	Пробковая кислота	0.23	–	–	0.06	–	0.08	–
79	Ванилиновая кислота	0.11	–	0.43	0.15	–	0.04	–
80	Азелаиновая кислота	1.52	–	0.07	0.32	–	0.57	–
81	Шикимовая кислота	0.22	–	–	0.17	0.05	0.41	–
82	Протокатеховая кислота	0.76	–	–	0.33	0.07	0.58	–
83	Хинная кислота	10.73	0.19	2.01	3.73	1.41	9.02	1.46
84	Глюконовая кислота	0.31	–	–	–	0.09	0.43	–
85	Феруловая кислота	0.11	0.03	0.17	0.26	0.18	0.10	0.03
86	Кофейная кислота	–	–	–	–	–	0.09	0.06

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
87	5-О-кумароил-D-хинная кислота	0.08	–	–	0.12	–	0.41	–
88	<i>cis</i> -5-О-ферулоилхинная кислота	0.13	–	–	0.15	0.06	0.04	0.09
89	Хлорогеновая кислота	5.23	1.86	1.42	10.24	6.14	10.02	4.17
90	9-деценная кислота	–	–	0.14	0.30	–	–	–
91	Пальмитиновая кислота	1.13	1.12	0.32	0.65	0.11	0.90	0.10
92	Додекановая кислота	0.03	–	–	–	–	–	–
93	Пентадекановая кислота	0.08	–	–	–	–	0.03	–
94	Маргариновая кислота	0.03	–	–	–	–	0.02	–
95	Линолевая кислота	0.12	0.33	0.20	1.21	0.05	0.11	0.09
96	Линоленовая кислота	–	–	–	–	–	–	0.10
97	Олеиновая кислота	1.38	0.57	0.34	1.14	0.07	0.51	0.20
98	Стеариновая кислота	0.34	0.66	0.06	0.22	0.13	0.20	0.21
99	Эйкозановая кислота	0.12	0.23	0.08	0.14	–	0.06	–
100	Бегеновая кислота	0.31	–	0.19	0.33	–	0.08	–
101	Лигноцериновая кислота	0.07	0.05	0.07	0.21	0.02	0.07	0.07
Аминокислоты								
102	Аланин	–	–	–	–	0.30	–	–
103	Валин	–	–	–	–	0.02	–	–
104	Лейцин	–	–	–	–	0.02	–	–
105	Изолейцин	–	–	–	–	0.04	–	–
106	Пролин	–	–	–	–	0.03	–	–
107	Серин	–	–	–	–	0.06	–	–
108	Треонин	–	–	–	–	0.04	–	–
109	Глутамин	–	–	–	–	0.14	–	–
110	Тирозин	–	–	–	–	0.08	–	–
Производные жирных кислот								
111	2-монопальмитин	0.05	–	0.09	0.14	–	0.03	–
112	2-моноолеин	0.07	–	–	0.06	–	0.02	0.07
113	1-моностеарин	–	–	0.04	–	–	–	–
114	Этиловый эфир линолевой кислоты	–	–	–	0.02	–	–	–
Фенолы								
115	Пирокатехин	0.71	–	–	–	–	0.65	1.49
116	Гидрохинон	0.06	–	0.13	0.80	–	0.03	0.69
Стероиды								
117	β-ситостерол	0.07	0.63	0.36	0.63	0.09	0.03	0.22
118	Стигмаста-3,5-диен-7-он	0.05	–	–	–	–	0.02	–
119	Стигмастерол	–	–	0.13	0.18	–	–	0.07
120	Ситогенон	–	–	0.11	0.13	–	–	–
121	Тремилон	–	–	0.07	0.04	0.04	–	–
122	Стигмастан-3,6-дион	–	–	0.05	0.14	–	–	–
123	Изофукостерол	–	–	–	–	–	–	0.12
Лигнаны								
124	Сезамин	–	0.30	0.19	0.64	0.25	–	0.17
125	Азаринин	–	–	–	0.01	–	–	–
Витамины								
126	Витамин Е	–	–	–	0.22	–	–	–
Нуклеозиды								
127	Аденозин	0.10	–	–	0.12	0.07	0.14	–
Гликозиды								
128	Элеутерозид В	0.08	0.06	0.09	1.09	0.43	0.03	0.15
Сахара								
129	Моносахара	32.23	6.42	15.07	25.31	6.55	46.22	39.23
130	Дисахара	24.05	15.74	20.99	30.78	32.67	13.17	35.89

* Стандартные отклонения результатов измерений содержания компонентов в корнях заманихи не превышали 15%.

Всего в составе корней растений рода Заманиха было идентифицировано 37 кислот, среди них 12 присутствовали во всех пяти образцах: октановая, янтарная, фумаровая, яблочная, хинная, феруловая, хлорогеновая, пальмитиновая, линолевая, олеиновая, стеариновая и лигноцериновая. Отмечено, что присутствие в экстракте корней кофейной кислоты характерно только для вида *O. horridus* (образец №7). Аминокислоты удалось обнаружить только в образце №5.

Среди 35 идентифицированных соединений класса терпенов и их производных 31 являются компонентами образца №3, и только шесть (δ -кадинен, спатуленол, эпикубенол, τ -кадиол, α -кадиол и оплопанон) встречаются в каждом из пяти рассматриваемых образцов. Стоит отметить, что камфен, цедрол и глобулол содержатся только в образце №5, а элемол – в образце №3.

Аналогичная тенденция наблюдается и с альдегидами. Наибольшее число соединений данного класса отмечается в образце №3.

Содержание полиинов в корнях заманихи варьируется в относительно широком диапазоне от 4.2% (образец №7) до 27.2% (образец №3). Это, по-видимому, связано с условиями окружающей среды, так как известно, что полиины являются фитоолексинами и синтезируются растениями в ответ на микробное воздействие, состояние болезни или абиотический стресс (например, УФ-излучение, соли металлов, детергенты) [27]. Всего обнаружено 8 соединений данного класса, при этом 3 из них (фалькаринол, фалькариндиол и оплопандиол) являются общими для двух видов *Oplopanax*, а еще 4 (ацетат фалькариндиола, ацетат оплопандиола, оплопантриол А и оплопантриол В) встречаются только в корнях *O. horridus*. Высокое содержание полиинов (25.5–27.2%) в образцах №2, 3 и 5 (*O. elatus*) может свидетельствовать об их терапевтической ценности, так как данные соединения являются основными биологически активными веществами растений рода *Oplopanax* [28, 29].

Компонентный состав корней изучаемых образцов богат моно- и дисахарами. При этом у *O. horridus* их содержание несколько выше (75.1%), чем у *O. elatus* (22.1–56.1%).

Содержание спиртов и стеролов в исследуемых образцах невелико (до 1%) и в пределах двух видов варьируется незначительно. Аналогичная картина характерна для фенолов, гликозидов, нуклеозидов и лигнанов.

Дополнительно был исследован компонентный состав гербарных образцов №1 и 6. Анализ полученных данных показал, что наблюдается тенденция к снижению содержания и разнообразия терпенов, альдегидов, стеролов и лигнанов по сравнению с рассмотренными выше образцами. В то же время в составе исследуемых образцов №1 и 6 идентифицировано 11 новых кислот (β -гидроксипропионовая, никотиновая, глутаровая, аспартовая, 2-гидроксиоктановая, адипиновая, гидроксиглутаровая, 7-гидроксиоктановая, додекановая, пентадекановая, маргариновая), при этом общее содержание соединений данного класса увеличилось до 31.7–33.5%. Отмеченные изменения, по-видимому, обусловлены длительным сроком хранения образцов, что связано с летучестью отдельных компонентов и склонностью к окислению под действием кислорода воздуха [30, 31].

Тем не менее срок хранения не оказал значительного влияния на наличие общих для двух видов заманихи соединений. Так, в составе гербарных образцов №1 (*O. elatus*) и №6 (*O. horridus*) было обнаружено 22 из 26 определенных ранее компонентов, в том числе и три полиина (фалькаринол, фалькариндиол и оплопандиол). Необходимо отметить, что в образце №6, так же как и в образце №7, дополнительно было идентифицировано четыре специфических соединения (оплопантриол А, оплопантриол В, ацетат фалькариндиола и ацетат оплопандиола), характерных только для корней вида *O. horridus*.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ показал, что, несмотря на явные различия, в корнях заманихи обнаружено 26 общих для двух видов соединений, содержание которых варьируется. Помимо 12 указанных ранее кислот, 6 терпенов и 3 полиинов, к таковым можно отнести октаналь, транс-неролидол, сезамин, элеутерозид В и β -ситостерол. Одновременное присутствие данных соединений в экстракте указывает на наличие в нем растения рода Заманиха. В то же время такие полиины, как оплопантриол А, оплопантриол В, ацетат фалькариндиола и ацетат оплопандиола удалось обнаружить только в корнях *O. horridus*.

Выводы

В результате проведенных исследований методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием установлен качественный и количественный состав корней заманихи двух видов – *O. elatus* и *O. horridus*. Идентифицировано 130 соединений, среди которых терпены и их производные, спирты, альдегиды, полиины, полиены, различные кислоты и их производные, фенолы, стеролы, лигнаны, витамины, нуклеозиды, гликозиды и сахара.

Выявлено наличие 26 общих для двух видов соединений, обладающих вариабельностью: 12 кислот, 3 полиина, 6 терпенов, 1 полиен, 1 альдегид, 1 лигнан, 1 гликозид и 1 стерол. Проведенный сравнительный анализ позволил установить наличие специфических соединений, таких как оплопантриол А, оплопантриол В, ацетат фалькариндиола и ацетат оплопандиола, присутствующих только в корнях заманихи вида *O. horridus*.

Авторы выражают благодарность сотрудникам гербария МГУ имени М.В. Ломоносова за предоставленные для исследования образцы растительных материалов.

Список литературы

- Huang W.H., Zhang Q.W., Yuan C.S. et al. Chemical constituents of the plants from the genus *Oplopanax* // *Chemistry & Biodiversity*. 2014. Vol. 11. Pp. 181–196. DOI: 10.1002/cbdv.201200306.
- Kholina A.B., Nakonechnaya O.V., Koren O.G. et al. Genetic variation of *Oplopanax elatus* (Nakai) Nakai (Araliaceae) // *Russian Journal of Genetics*. 2010. Vol. 46. N5. Pp. 555–561. DOI: 10.1134/S1022795410050078.
- Yang J.C., Hwang H.S., Lee H.J., et al. Distribution of vascular plants along the altitudinal gradient of Gyebangsan (Mt.) in Korea // *Journal of Asia-Pacific Biodiversity*. 2014. Vol. 7. N1. Pp. 40–71. DOI: 10.1016/j.japb.2014.03.008.
- Красная книга РСФСР. Растения. М., 1988. 591 с.
- Semalty A., Semalty M., Panda V.S., Asrani K.H., Ashar H.D. Herbal drugs in chronic fatigue syndrome: an overview // *Schweizerische Zeitschrift für Ganzheitsmedizin*. 2012. Vol. 24. Pp. 155–168. DOI: 10.1159/000339011.
- Academy of Traditional Chinese Medicine and Traditional Chinese Herb of Ji-lin Province. *Changbaishan Plant Materia Medica*. People's Medical Publishing House of Ji-lin Changchun, 1982. 785 p.
- Lee S.W., Kim Y.M., Kim W.W., Chung J.M. Genetic variation of ISSR markers in the natural populations of a rare and endangered tree species, *Oplopanax elatus* in Korea // *Forensic Science*. 2002. Vol. 91. Pp. 565–573.
- Kwon H.S., Kim D.H., Shin H.K., Yu C.Y. Fourteen-day repeated dose oral toxicity study of the EtOH extracts isolated from *Oplopanax elatus* in Sprague-Dawley rat // *Korean Journal of Food Science and Technology*. 2007. Vol. 39. N4. Pp. 470–475.
- Xiang Q., Lowry P.P. *Araliaceae* // *Flora of China*. 2007. Vol. 13. P. 435.
- The Flora of China Editorial Committee of Chinese Academy of Sciences, *Flora of the People's Republic of China*. Science Press. Peking, 1985. Vol. 54. P. 16.
- Bloxton J.D. Notes on Economic Plants: Bioactive constituents of Alaskan devil's root (*Araliaceae*) // *Economic Botany*. 2002. Vol. 56. N3. Pp. 285–289.
- Artiukova E.V., Goncharov A.A., Kozyrenko M.M., Reunova G.D., Zhuravlev I.N. Phylogenetic relationships of the Far Eastern *Araliaceae* inferred from ITS sequences of nuclear rDNA // *Genetika*. 2005. Vol. 41. N6. Pp. 800–810.
- Wang C.Z., Aung H.H., Mehendale S.R., Shoyama Y., Yuan C.S. High performance liquid chromatographic analysis and anticancer potential of *Oplopanax horridus*: Comparison of stem and berry extracts // *Fitoterapia*. 2010. Vol. 81. N2. Pp. 132–139. DOI: 10.1016/j.fitote.2009.08.003.
- Inui T. *Phytochemical and biochemometric evaluation of the Alaskan anti-TB ethnobotanical: Oplopanax Horridus*: dissertation of doctor of philosophy in pharmacognosy. Chicago, 2008. 172 p.
- Cheung S.S., Tai J., Hasman D., Ou D., Warnock G.L. Inhibition of human pancreatic cancer cell proliferation by Devil's Club *Oplopanax horridus* and its polyacetylene bioactive compound // *Nutrition and Cancer*. 2015. Vol. 67. N6. Pp. 954–964. DOI: 10.1080/01635581.2015.1055367.
- Calway T., Du G.J., Wang C.Z., Huang W.H., Zhao J., Li S.P., Yuan C.S. Chemical and pharmacological studies of *Oplopanax horridus*, a North American botanical // *Journal of Natural Medicines*. 2012. Vol. 66. N2. Pp. 249–256. DOI: 10.1007/s11418-011-0602-2.
- Lantz T.C., Swerhun K., Turner N.J. Devil's Club (*Oplopanax horridus*): An Ethnobotanical Review // *Herbalgram*. 2004. Vol. 62. Pp. 33–48.
- Ohwi J., Meyer F.G., Walker, E.H. *Flora of Japan*. Washington, 1965. P. 666.
- Patent 2003128570A (JP). Skin care preparation for improving skin lineae atrophicae such as striae gravidarum / K. Noda, T. Fujikawa, K.K. Ecredia / 2003.
- Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Wen-Zhi Y., De-An G. *Oplopanax elatus* (Nakai) Nakai: chemistry, traditional use and pharmacology // *Chinese Journal of Natural Medicines*. 2014. Vol. 12. N10. Pp. 721–729. DOI: 10.1016/S1875-5364(14)60111-4.
- Calway T. Du G.J., Wang C.Z., Huang W.H., Zhao J., Li S.P., Yuan C.S. Chemical and pharmacological studies of *Oplopanax horridus*, a North American botanical // *Journal of Natural Medicines*. 2012. Vol. 66. N2. Pp. 249–256. DOI: 10.1007/s11418-011-0602-2.
- Wu X., Yan M.M., Liu W.H. Supercritical fluid extraction and analysis of the volatile constituents in *Oplopanax elatus* Nakai // *Changchunzhongyiyaxue Xuebao*. 2007. Vol. 23. N2. Pp. 28–29.
- Zhang H.G., Liu S.Y., Fu A.H., Shaomin X.U. Chemical constituents of essential oil in stem of *Oplopanax elatus* and their antifungal action // *Chinese Pharmaceutical Journal*. 1999. N6. Pp. 369–371.

24. Garneau F.X., Collin G., Gagnon H., Jean F.I., Strobl H., Pichette A. The essential oil composition of devil's club, *Oplopanax horridus* J. E. Smith Miq. // *Flavour and Fragrance Journal*. 2006. Vol. 21. Pp. 792–794. DOI: 10.1002/ffj.1716.
25. Shao L. Bao M.H., Ouyang D.S., Wang C.Z., Yuan C.S., Zhou H.H., Huang W.H. Unstable simple volatiles and gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of essential oil from the roots bark of *Oplopanax Horridus* extracted by supercritical fluid extraction // *Molecules*. 2014. Vol. 19. Pp. 19708–19717. DOI: 10.3390/molecules191219708.
26. Li M., Dou D., Smith D.C. Studies on chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Oplopanax horridus* by GC-MS // *Zhongguo Xiandai Zhongyao*. 2009. Vol. 11. Pp. 24–26.
27. Коновалов Д.А. Природные полиацетиленовые соединения // *Фармация и фармакология*. 2014. Т. 2. №4(5). С. 23–47. DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-4(5).
28. Chan W.-K., Tan L., Chan K.-G., Lee L.-H., Goh B.-H. Nerolidol: A sesquiterpene alcohol with multi-faceted pharmacological and biological activities // *Molecules*. 2016. Vol. 21. Pp. 529–568. DOI: 10.3390/molecules21050529.
29. V Meng L.-Z., Huang W.-H., Wang C.-Z., Yuan C.-S., Li S.-P. Anticancer activities of polyynes from the root bark of *Oplopanax horridus* and their acetylated derivatives // *Molecules*. 2014. Vol. 19. Pp. 6142–6162. DOI: 10.3390/molecules19056142.
30. Королюк Е.А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Химический состав эфирного масла представителей рода *Galatella* Cass. (*Asteraceae* Dumort.) из Западной Сибири // *Химия растительного сырья*. 2002. №1. С. 5–18.
31. Ткачев А.В., Королюк Е.А., Юсубов М.С., Гурьев А.М. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения // *Химия растительного сырья*. 2002. №1. С. 19–30.

Поступила в редакцию 2 марта 2019 г.

После переработки 9 июня 2019 г.

Принята к публикации 13 сентября 2019 г.

Для цитирования: Жестовская Е.С., Василевский С.В., Аксенов А.В., Таранченко В.Ф., Ставрианиди А.Н., Шпигун О.А. Компонентный состав корней двух видов *Oplopanax* (*Araliaceae*) // *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С. 233–242. DOI: 10.14258/jcprm.2019045219.

Zhestovskaya Ye.S.^{1}, Vasilevskiy S.V.¹, Aksenov A.V.¹, Taranchenko V.F.¹, Stavrianiidi A.N.², Shpigun O.A.² COMPONENT COMPOSITION OF ROOT IN TWO SPECIES *OPLOPANAX* (*ARALIACEAE*)*

¹ FSUE Scientific Center "Signal", ul. Bol'shaya Olen'ya, 8, Moscow, 107014 (Russia),
e-mail: zhestovskayae@gmail.com

² Lomonosov Moscow State University, Leninskiye gory, 1, Moscow, 119991 (Russia)

The qualitative and quantitative composition of two species of *Oplopanax* root was studied by gas chromatography with mass spectrometric detection. Extraction of components from the investigated objects was carried out by extraction of dry ground raw material with 70% 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 (NIST17, Wiley14) and own custom mass-spectrometer libraries. The percentage of components found was calculated using the areas of the corresponding chromatographic peaks. Found in these samples were 130 compounds of various classes: terpenes and their derivatives, alcohols, aldehydes, polyynes, polyenes, various acids and their derivatives, phenols, sterols, lignans, vitamins, nucleosides, glycosides and sugars. It has been established that the qualitative and quantitative composition of root extracts varies even within the same species. The presence of 26 compounds common to the two species of *Oplopanax*, including 12 acids, 3 polyynes, 6 terpenes and one representative each from the class polyenes, aldehydes, lignans, glycosides and sterols, was revealed. As a result of the comparative analysis, it was established that 4 compounds from the class of polyynes (faltarindiol acetate, oplopanediol acetate, oplopantriol A and oplopantriol B) are found only in the roots of *O. horridus*.

Keywords: *Oplopanax horridus*, *Oplopanax elatus*, gas chromatography, mass-spectrometry.

* Corresponding author.

References

1. Huang W.H., Zhang Q.W., Yuan C.S. et al. *Chemistry & Biodiversity*, 2014, vol. 11, pp. 181–196, DOI: 10.1002/cbdv.201200306.
2. Kholina A.B., Nakonechnaya O.V., Koren O.G. et al. *Russian Journal of Genetics*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 555–561, DOI: 10.1134/S1022795410050078.
3. Yang J.C., Hwang H.S., Lee H.J. et al. *Journal of Asia-Pacific Biodiversity*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 40–71, DOI: 10.1016/j.japb.2014.03.008.
4. *Krasnaya kniga RSFSR. Rasteniya*. [Red Book of the RSFSR. Plants]. Moscow, 1988, 591 p. (in Russ.).
5. Semalty A., Semalty M., Panda V.S., Asrani K.H., Ashar H.D. *Schweizerische Zeitschrift für Ganzheitsmedizin*, 2012, vol. 24, pp. 155–168, DOI: 10.1159/000339011.
6. *Academy of Traditional Chinese Medicine and Traditional Chinese Herb of Ji-lin Province. Changbaishan Plant Materia Medica*. People's Medical Publishing House of Ji-lin Changchun, 1982, 785 p.
7. Lee S.W., Kim Y.M., Kim W.W., Chung J.M. *Forensic Science*, 2002, vol. 91, pp. 565–573.
8. Kwon H.S., Kim D.H., Shin H.K., Yu C.Y. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 2007, vol. 39, no. 4, pp. 470–475.
9. Xiang Q., Lowry P.P. *Flora of China*, 2007, vol. 13, p. 435.
10. *The Flora of China Editorial Committee of Chinese Academy of Sciences, Flora of the People's Republic of China*. Science Press. Peking. 1985, vol. 54, p. 16.
11. Bloxton J.D. *Economic Botany*, 2002, vol. 56, no. 3, pp. 285–289.
12. Artiukova E.V., Goncharov A.A., Kozyrenko M.M., Reunova G.D., Zhuravlev I.N. *Genetika*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 800–810.
13. Wang C.Z., Aung H.H., Mehendale S.R., Shoyama Y., Yuan C.S. *Fitoterapia*, 2010, vol. 81, no. 2, pp. 132–139, DOI: 10.1016/j.fitote.2009.08.003.
14. Inui T. *Phytochemical and biochemometric evaluation of the Alaskan anti-TB ethnobotanical: Oplopanax Horridus: dissertation of doctor of philosophy in pharmacognosy*. Chicago, 2008, 172 p.
15. Cheung S.S., Tai J., Hasman D., Ou D., Warnock G.L. *Nutrition and Cancer*, 2015, vol. 67, no. 6, pp. 954–964, DOI: 10.1080/01635581.2015.1055367.
16. Calway T., Du G.J., Wang C.Z., Huang W.H., Zhao J., Li S.P., Yuan C.S. *Journal of Natural Medicines*, 2012, vol. 66, no. 2, pp. 249–256, DOI: 10.1007/s11418-011-0602-2.
17. Lantz T.C., Swerhun K., Turner N.J. *Herbalgram*, 2004, vol. 62, pp. 33–48.
18. Ohwi J., Meyer F.G., Walker, E.H. *Flora of Japan*. Washington, 1965, p. 666.
19. Patent 2003128570A (JP). 2003.
20. Shikov A.N., Pozharitskaya O.N., Makarov V.G., Wen-Zhi Y., De-An G. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 2014, vol. 12, no. 10, pp. 721–729, DOI: 10.1016/S1875-5364(14)60111-4.
21. Calway T. Du G.J., Wang C.Z., Huang W.H., Zhao J., Li S.P., Yuan C.S. *Journal of Natural Medicines*, 2012, vol. 66, no. 2, pp. 249–256, DOI: 10.1007/s11418-011-0602-2.
22. Wu X., Yan M.M., Liu W.H. *Changchunzhongyiyaxue Xuebao*, 2007, vol. 23, no. 2, pp. 28–29.
23. Zhang H.G., Liu S.Y., Fu A.H., Shaomin X.U. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 1999, no. 6, pp. 369–371.
24. Garneau F.X., Collin G., Gagnon H., Jean F.I., Strobl H., Pichette A. *Flavour and Fragrance Journal*, 2006, vol. 21, pp. 792–794, DOI: 10.1002/ffj.1716.
25. Shao L., Bao M.H., Ouyang D.S., Wang C.Z., Yuan C.S., Zhou H.H., Huang W.H. *Molecules*, 2014, vol. 19, pp. 19708–19717, DOI: 10.3390/molecules191219708.
26. Li M., Dou D., Smith D.C. *Zhongguo Xiandai Zhongyao*, 2009, vol. 11, pp. 24–26.
27. Kononov D.A. *Farmatsiya i farmakologiya*, 2014, vol. 2, no. 4(5), pp. 23–47, DOI: 10.19163/2307-9266-2014-2-4(5). (in Russ.).
28. Chan W.-K., Tan L., Chan K.-G., Lee L.-H., Goh B.-H. *Molecules*, 2016, vol. 21, pp. 529–568, DOI: 10.3390/molecules21050529.
29. V Meng L.-Z., Huang W.-H., Wang C.-Z., Yuan C.-S., Li S.-P. *Molecules*, 2014, vol. 19, pp. 6142–6162, DOI: 10.3390/molecules19056142.
30. Korolyuk Ye.A., Pokrovskiy L.M., Tkachev A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 1, pp. 5–18. (in Russ.).
31. Tkachev A.V., Korolyuk Ye.A., Yusubov M.S., Gur'yev A.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 1, pp. 19–30. (in Russ.).

Received March 2, 2019

Revised June 9, 2019

Accepted September 13, 2019

For citing: Zhestovskaya Ye.S., Vasilevskiy S.V., Aksenov A.V., Taranchenko V.F., Stavrianidi A.N., Shpigun O.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 233–242. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045219.