

УДК 547.9:582.284.5

ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ ИВАН-ЧАЯ УЗКОЛИСТНОГО

© Т.П. Кукина^{*1}, Т.С. Фролова^{1,2}, О.И. Сальникова¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова,
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия),
e-mail: kukina@nioch.ncs.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2,
Новосибирск, 630090 (Россия)

Проведен хроматомасс-спектрометрический анализ липофильных кислот иван-чая узколистного (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.). Впервые обнаружены 36 алифатических и 5 тритерпеновых кислот.

Ключевые слова: иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.), хроматомасс-спектрометрия, липофильные кислоты.

Введение

Иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.) – широко распространенное по всему миру растение. Хорошо известно его пищевое и лекарственное применение. Иван-чай является сидеральной культурой, идеально пригодной для фиторекультивации почв. Тем не менее поиск литературных источников и интернет-ресурсов с информацией о химическом составе экстрактивных веществ этого растения не приводит к сколько-нибудь значимым результатам. Причина заключается в том, что выделение иван-чая в отдельный род из рода кипреев на основании морфологических признаков [1, 2] не признано частью ботаников [3], а фитохимики и фармацевты чаще используют прежнее название кипрей узколистный (*Epilobium angustifolium* L.). Сведений о составе *Epilobium angustifolium* существенно больше, но они касаются по большей части полярных водо- и спирторастворимых компонентов. Так, для иван-чая идентифицированы фенолокислоты (производные бензойной и коричной кислот) [4], гликозидированные и свободные флавоноиды [5–7].

В то же время в литературе имеется немало данных об использовании растений, выращенных на рекультивированных землях, в качестве лекарственного сырья. Эти данные свидетельствуют, что предпочтительнее использовать липофильные компоненты БАВ, так как они менее загрязнены поллютантами [8]. Про иван-чай известно, что он практически не накапливает тяжелых металлов [9, 10] и радионуклидов [11]. Так, коэффициент накопления радионуклидов иван-чаем, выращенным в зоне, подвергшейся воздействию Чернобыльской катастрофы, в 1,3 раза ниже, чем у энотеры, принадлежащей к тому же семейству, в 5,2 раза ниже, чем у донника белого, в 22 раза ниже, чем у чабреца [9]. Тем не менее использование только липофильных компонентов более надежно гарантирует безопасность полученного препарата. Состав липофильных компонентов иван-чая практически не изучен, хотя имеется ряд сведений о составе монотерпенов [12], алифатических кислот [13–14], токоферолов [14], стероидов [15, 16] и тритерпеноидов [17]. В составе липофильных компонентов иван-чая обнаружены 3-гексен-1-ол, 3-гуйен, α -пинен, камфен, бензальдегид, Δ^3 -карен, 4-этил-1,2-диметилбензол, лимонен,

Кукина Татьяна Петровна – старший научный сотрудник, доцент, кандидат химических наук, тел.: (383) 30-75-44, e-mail: kukina@nioch.ncs.ru

Фролова Татьяна Сергеевна – инженер второй категории, аспирант, тел.: (383) 30-75-44, e-mail: frolova@bionet.ncs.ru

Сальникова Ольга Иосифовна – ведущий инженер, e-mail: olga@nioch.ncs.ru

бензоацетоальдегид, фелландрен, линалоол, камфара, терпинеол, линалилпропиат, эвгенол [12], β -ситостерин и его эфиры [15, 16], пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая [13, 14], урсоловая, олеаноловая, маслиновая и 2- α -гидроксиурсоловая (коросоловая) кислоты [17], однако количественные дан-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ные приведены без детализации. При этом алифатические кислоты изучались только для генеративных органов растения. Обнаружение в составе сырья иван-чая разнообразных тритерпеновых кислот представляет интерес из-за широкого спектра их физиологической активности. Наиболее распространенные тритерпеновые кислоты урсанового и олеананового ряда – урсоловая и олеаноловая. Они и родственные им соединения обладают выраженной биологической активностью в разнообразных медико-биологических тестах [18–29]. Активность их различается, в ряде тестов олеаноловая кислота превосходит урсоловую [30]. В то же время выявлены активные свойства алифатических кислот, в том числе противораковые [31–36].

Цель нашей работы – анализ липофильных кислот иван-чая и определение частей растения, наиболее пригодных для препаративной наработки того или иного БАВ. Попутно решалась задача оптимизации сроков сбора сырья. Признано, что для хемотаксономии кипрейных важен состав кислых компонентов экстрактивных веществ [14], поэтому на первом этапе работа заключалась в установлении состава алифатических и тритерпеновых кислот, которыми, как известно, богато сырье иван-чая.

Экспериментальная часть

Характеристика сырья. Сырье иван-чая (ИЧ) было заготовлено 30 июня 2008 г., 15 июля и 20 сентября 2009 г., 30 июня и 18 сентября 2010 г. на территории ЦСБС СО РАН Новосибирска, а также 15 сентября 2008 г. в районе деревни Падун Черепановского района НСО. В ходе исследования сырье фракционировали на стебли, листья и цветочные побеги с цветками. В сырье сбора 2009 г. дополнительно выделены фракции цветков, плодов и цветочных побегов.

Экстракция сырья. Воздушно-сухое сырье размолото на электрической мельнице и просеяно через сито с отверстиями размером 2 мм. Экстракция проводилась ступенчато в проточном перколяторе. Навеска сырья загружалась в перколятор, заливалась порцией экстрагента, нагретого до 50 °С, настаивалась в течение 1–1,5 ч, экстракт сливался через нижний кран. Сырье заливали растворителем с таким расчётом, чтобы слой растворителя над сырьём был 1,5–2,0 см. При этом гидромодуль (соотношение растворитель : сырье) составляет 1,5–2. Процесс повторяли 3–4 раза. Порции экстракта выпаривались на роторном испарителе досуха для определения массового выхода экстрактивных веществ. Экстракты, богатые липофильными компонентами, были получены путем применения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Выделение свободных кислот. Навеска исследуемого экстракта растворялась в метил-трет-бутиловом эфире до получения раствора с концентрацией 1–5%. Раствор помещали в делительную воронку объемом 200–300 мл и экстрагировали 2% водным раствором едкого натра с добавлением 10% по объему этанола (3×50 мл). Объединенный водный слой, содержащий натриевые соли кислых компонентов, подкисляли 10% водным раствором соляной кислоты до pH=2 и экстрагировали в делительной воронке метил-трет-бутиловым эфиром (3×50 мл). Объединенные эфирные вытяжки отмывали в делительной воронке дистиллированной водой до нейтральной реакции (pH=7) по универсальному индикатору, сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе при пониженном (20–30 мм рт.ст.) давлении, обусловленном применением водоструйного насоса. Выход свободных кислот сведен в таблицу 1.

Выделение неомыляемых веществ экстрактов. Освобожденные от свободных кислот экстракты отмывали от остатков водно-щелочного экстрагента дистиллированной водой на делительной воронке до нейтральной реакции. Эфирные растворы сушили над безводным сульфатом натрия в течение 2 ч, отфильтрованные от осушителя растворы вакуумировали. После удаления растворителя образцы экстрактов растворяли в омыляющей смеси, содержащей 15% едкого натра, 10% дистиллированной воды и 75% этилового спирта по весу, из расчета 10-кратного количества омыляющей смеси по отношению к взятой навеске. Смесь кипятили на магнитной мешалке с подогревом при интенсивном перемешивании в колбе, снабженной обратным холодильником с водяным охлаждением, в течение 1,5 ч. После окончания реакции (контроль вели по ТСХ до исчезновения фракции сложных эфиров) реакционную смесь разбавляли водой в 4 раза и экстрагировали в делительной воронке свежеперегранным метил-трет-бутиловым эфиром (4×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки отмывали на делительной воронке дистиллированной водой (4×100 мл), сушили над безводным сульфатом натрия и вакуумировали. Выход неомыляемых веществ из экстрактов, освобожденных от свободных кислот, приведен в таблице 1.

Омыление экстракта. Экстракты, полученные из образцов сырья, количество которого не позволяло получить более 1 г экстракта, делили путем общепринятой процедуры омыления без предварительного отделения свободных кислот на суммарные кислые компоненты и суммарные неомыляемые вещества аналогично предыдущему пункту. Выход неомыляемых веществ из экстрактов изучаемых образцов сырья приведен в таблице 1.

Таблица 1. Выход кислых фракций и неомыляемых веществ из МТБЭ-экстрактов (% от веса воздушно-сухого сырья)

Образец сырья	Свободные кислоты	Связанные кислоты	Суммарные кислоты	Неомыляемый остаток (НО)
Листья июль	1,1	1,5	2,6	2,2
Стебли июль	0,6	0,2	0,8	0,3
Листья сентябрь	1,5	1,5	3,0	2,6
Стебли сентябрь	1,0	0,3	1,3	0,3
Генеративные побеги с цветами*			0,8	1,0
Генеративные побеги *			0,45	1,3
Цветы	0,9	0,8	1,7	0,7
Плоды *			1,0	1,3

* разделение на свободные и связанные кислоты не проводилось.

Выделение связанных кислот. Реакционные смеси после отделения неомыляемых веществ подкисляли 10% соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали свежеперегранным метил-трет-бутиловым эфиром в делительной воронке (3×100 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали дистиллированной водой и сушили над безводным сульфатом натрия. Профильтрованный от осушителя раствор вакуумировали на ротационном испарителе до полного удаления растворителя. Выход кислых компонентов в процентах от веса воздушно-сухого сырья приведен в таблице 1.

Исчерпывающее метилирование кислот диазометаном. Навеску кислот растворяли в свежеперегранным диэтиловом эфире с добавкой метанола и добавляли порциями эфирный раствор диазометана. Контроль за реакцией осуществляли визуально по изменению окраски раствора и прекращению выделения пузырьков азота. Окончание реакции определяли по ТСХ реакционной смеси: добавление раствора диазометана прекращали, когда на ТС-хроматограмме полностью исчезало пятно неметилированных кислот. Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки Sorbfil в системе гексан : МТБЭ 1 : 1. Пластинки опрыскивали смесью ванилин – серная кислота – этанол 1 : 10 : 90 и для полного проявления нагревали до 100 °С. Полученные метиловые эфиры анализировали при помощи хроматомасс-спектрометрии свежеприготовленными.

Хроматомасс-спектрометрия. Хроматомасс-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G 1800 А, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% — дифенил, 95% — диметилсилоксан). Газ-носитель — гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин. при 50 °С, далее повышение температуры со скоростью 4° в мин до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С.

Обсуждение результатов

Анализируя выход экстрактивных веществ из образцов сырья, а также кислых и нейтральных компонентов, полученных при омылении метил-трет-бутиловых экстрактов, представленных в таблице 1, обнаруживаем следующие факты. Метил-трет-бутиловым эфиром экстрагируется от 1,1 до 5,6 % (без учета потерь при фракционировании) липофильных веществ. При этом наибольшее количество экстрактивных веществ экстрагируется из листьев, наименьшее – из стеблей. Кислые компоненты в свободном виде составляют от 0,6 до 1,50%, в связанном виде – 0,2–1,5% от веса исследованного сырья. Все кислые фракции метилировали и передавали в группу ХМС лаборатории физических методов исследования НИОХ СО РАН. Таблицы 2–4 иллюстрируют качественный и усредненный количественный состав фракций свободных и связанных кислот вегетативных и генеративных органов иван-чая узколистного из сырья, собранного в 2008–2010 гг.

Таблица 2. Кислоты, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в вегетативных органах иван-чая сбора 2008–2010 г. (июль) (% от веса фракции)

Кислота	Листья (свободные)	Листья (связанные)	Стебли (свободные)	Стебли (связанные)
1	2	3	4	5
Каприновая C ₁₀ *	0,12	0,36	0,10	0,11
Лауриновая C ₁₂ *	0,23	2,09	0,18	0,72
Миристиновая C ₁₄ *	1,59	10,4	0,54	2,77
Пентадекановая C ₁₅ *	0,38	0,26	0,58	0,71

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
Пентадеценовая C _{15:1} *	0,10	0,22	0,16	1,72
Пальмитиновая C ₁₆	15,27	23,18	27,80	25,64
Пальмитолеиновая C _{16:1} *	0,36	0,51	0,40	0,72
Маргариновая C ₁₇ *	0,20	0,44	0,84	0,75
Стеариновая C ₁₈	1,73	4,50	2,98	3,47
Олеиновая C _{18:1}	Следы	0,46	1,62	1,50
Линолевая C _{18:2}	5,55	13,25	14,0	24,83
Линоленовая C _{18:3}	10,55	24,86	13,61	14,58
Линоленовая C _{18:3} *	0,24		1,60	
Нонадекановая C ₁₉ *	Следы		0,30	0,45
Арахидиновая C ₂₀ *	1,71	5,75	4,02	8,94
Генэйкозановая C ₂₁ *	0,12	0,36	0,88	0,77
Бегеновая C ₂₂ *	1,00	1,56	1,02	2,14
Трикозановая C ₂₃ *	0,22	0,23	0,26	0,67
Тетракозановая C ₂₄ *	1,61	2,03	0,62	0,82
2-Гидрокситрикозановая*				0,26
Пентакозановая C ₂₅ *	0,10	1,2	0,18	0,51
2-Гидрокситетракозановая*		0,31		0,58
Гексакозановая C ₂₆ *	0,86	1,71	1,64	1,31
Гептакозановая C ₂₇ *	Следы	0,81	0,14	0,47
2-Гидроксигексакозановая*		0,64		
Октакозановая C ₂₈ *	0,58	1,82	2,88	2,02
Нонакозановая C ₂₉ *	Следы	0,47	Следы	0,34
2-Гидроксиоктакозановая*		0,55		
Триаконтановая C ₃₀ *	0,17	0,96	1,62	1,25
2-Гидрокситриаконтановая*		0,26		
Олеаноловая	10,00		2,92	
Урсоловая	37,00		17,6	
Урсеновая*	1,09		0,38	
Олеанононовая*	0,34		0,12	
Ацетилурсоловая*	0,18		0,58	
Помоловая*	5,36		7,22	

* Идентифицировано в сырье иван-чая узколистного впервые.

Таблица 3. Кислоты, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в вегетативных органах иван-чая сбора 2008–2010 гг. (сентябрь) (% от веса фракции)

Вещество/образец	Листья (свободные)	Листья (связанные)	Стебли (свободные)	Стебли (связанные)
1	2	3	4	5
Каприновая C ₁₀ *	0,13	0,18	0,15	0,10
Лауриновая C ₁₂ *	0,28	0,45	0,23	0,92
Миристиновая C ₁₄ *	0,92	9,80	0,22	3,89
Пентадекановая C ₁₅ *	0,86	0,42	0,16	1,73
Пентадеценовая C _{15:1} *	0,66	0,11	0,12	1,41
Пальмитиновая C ₁₆	6,47	25,30	16,11	33,7
Пальмитолеиновая C _{16:1} *	0,62	0,42	0,24	0,28
Маргариновая C ₁₇ *	0,14	0,67	0,23	1,44
Стеариновая C ₁₈	1,51	5,96	5,44	6,04
Олеиновая C _{18:1}	0,4	0,47	1,12	0,88
Линолевая C _{18:2}	1,03	9,37	7,11	6,14
Линоленовая C _{18:3}	2,00	16,81	9,33	8,24
Нонадекановая C ₁₉ *	0,40	0,48	0,47	0,46
Арахидиновая C ₂₀ *	1,05	6,49	2,37	5,12
Эйкозандиовая C ₂₀ *				0,87
Генэйкозановая C ₂₁ *		0,72	0,84	0,82
Бегеновая C ₂₂ *	0,75	2,02	0,17	1,95
Докозандиовая C ₂₂ *				0,45

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5
Трикозановая C ₂₃ *	0,24	0,93	0,37	0,65
Тетракозановая C ₂₄ *	2,56	2,68	2,69	1,95
Пентакозановая C ₂₅ *	0,20	1,23	0,34	0,24
Гексакозановая C ₂₆ *	3,80	3,22	4,73	3,10
Гептакозановая C ₂₇ *		1,47	0,43	0,60
Октакозановая C ₂₈ *	2,92	3,14	5,41	5,93
Нонакозановая C ₂₉ *		0,82	0,27	0,16
Триаконтановая C ₃₀ *	0,71	1,29	1,16	4,91
Олеаноловая	8,33		3,54	
Урсоловая	44,11		10,22	
Урсоновая*	0,20		2,51	
Олеаноновая*	0,10		1,91	
Ацетилурсоловая*	0,33		0,26	
Ацетилолеаноловая*	0,14		0,12	
Помоловая*	10,39		13,33	

* Идентифицировано в сырье иван-чая узколистного впервые.

Таблица 4. Кислоты, идентифицированные при помощи ХМС-анализа в генеративных органах иван-чая сбора 2008–2010 г. (июль) (% от веса фракции)

Вещество/образец	Генеративные побеги с цветками	Генеративные побеги	Цветки (свободные)	Цветки (связанные)	Плоды
Каприновая C ₁₀ *	0,18	0,11	0,44	0,24	0,12
3-Гидроксидекановая	0,27		0,16	0,92	
Лауриновая C ₁₂ *	0,25	0,34	0,76	0,57	0,44
3-Гидроксидодекановая	0,57		2,52	13,27	1,2
Миристиновая C ₁₄ *	2,68	3,66	1,80	3,87	2,73
9-Гидроксиундекановая	Следы		0,33		
Пентадекановая C ₁₅ *	0,42	1,08	0,30	0,46	1,16
Пальмитиновая C ₁₆	36,14	38,57	20,69	34,12	36,92
Пальмитолеиновая C _{16:1} *					0,48
Маргариновая C ₁₇ *	0,75	1,18	0,49	0,69	1,24
Стеариновая C ₁₈	5,72	4,16	4,08	6,32	2,01
Олеиновая C _{18:1}	1,24	1,45	0,93	0,73	2,54
Линолевая C _{18:2}	2,93	8,73	5,02	3,76	14,2
Линоленовая C _{18:3}	3,79	8,20	6,72	4,38	14,05
γ-Линоленовая C _{18:3} *		1,83			2,99
16-Гидрокси-гексадекановая*	0,10		0,33		
Гексадекандиовая кислота*	0,21		1,10		
Арахидиновая C ₂₀ *	4,78	4,97	4,59	6,31	3,64
11,14-Эйкозодиеновая*			0,69		
9,11,13,15-октакозантетраеновая*			0,81		
Гадолеиновая*	0,38		1,39	7,78	
11-Эйкозеновая*	0,21		3,13		
Генэйкозановая C ₂₁ *	1,75	0,78	0,93		1,05
Бегеновая C ₂₂ *	2,27	1,1	1,89	3,82	1,03
Трикозановая C ₂₃ *	1,03	0,37	0,59	0,42	0,34
Тетракозановая C ₂₄ *	1,68	0,49	3,15	3,08	0,43
Пентакозановая C ₂₅ *	0,33	0,20	0,30		
Гексакозановая C ₂₆ *	1,59	0,66	1,72	1,61	
Гептакозановая C ₂₇ *	0,24	Следы	0,13		
Октакозановая C ₂₈ *	1,69	1,05	1,17	1,32	
Нонакозановая C ₂₉ *	0,28	Следы	Следы		
Триаконтановая C ₃₀ *	1,09	0,72	0,62	0,42	
Олеаноловая	2,29	0,95	1,62		0,79
Урсоловая	5,04	4,43	7,98		5,25
Урсоновая*	0,38		0,28		Следы
Олеаноновая*	0,11				Следы
Помоловая*	0,72	2,8	3,17		0,73

Из таблиц следует, что применение высокотемпературных условий хромато-масс-спектрометрического анализа кислых компонентов приводит к идентификации более широкого спектра соединений. Впервые в сырье иван-чая узколистного выявлено более 40 кислот, в том числе высокоактивные тритерпеновые компоненты урсонная, олеанонная, ацетилурсонная, ацетилолеанонная, помоловая кислоты, а также каприновая, лауриновая, миристиновая, пентадекановая, пентадеценная, пальмитолеиновая, маргариновая, γ -линоленовая, нонадекановая, арахидоновая, геникозановая, бегеновая, трикозановая, тетракозановая, пентакозановая, гексакозановая, гептакозановая, октакозановая, нонакозановая, триаконтановая, 2-гидрокситрикозановая, 2-гидрокситетракозановая, 2-гидроксигексакозановая, 2-гидроксиоктакозановая, 2-гидрокситриаконтановая, гексадекандиовая, октадекандиовая, эйкозандиовая, 11,14-эйкозодиеновая, докозандиовая, 3-гидроксидекановая, 3-гидроксидодекановая, 9-гидроксиундекановая, 9, 11, 13, 15-октакозановая, гадолеиновая, 11-эйкозеновая.

Выводы

1. Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав липофильных кислот вегетативных и генеративных органов иван-чая узколистного.
2. Впервые идентифицировано в этом виде сырья 36 алифатических и 5 тритерпеновых кислот.
3. Проведен сравнительный анализ кислых компонентов в вегетативных органах в середине и конце периода вегетации.

Список литературы

1. Королёва А.С., Красноборов И.М., Пеньковская Е.Ф. Определитель растений Новосибирской области. Новосибирск, 1973. 368 с.
2. Красноборов И.М., Ломоносова М.Н., Шауло Д.Н. и др. Определитель растений Новосибирской области. Новосибирск, 2000, 492 с.
3. Тахтаджян А.Л. Жизнь растений. Т. 5, ч. 2: Цветковые растения. М., 1980. 512 с.
4. Hiermann A., Radl B., Analysis of aromatic plant acids by capillary zone electrophoresis // J. Chromatog. A. 1998. Vol. 803, N 1. Pp. 311–314.
5. Ducrey, B., Wolfender, J.L., Marston, A., Hostettmann, K., Analysis of flavonolglycosides of thirteen *Epilobium* species (Onagraceae) by LC-UV and thermospray LC-MS // Phytochemistry. 1995. Vol. 38, N 1. Pp. 129–137.
6. Slacanin I., Marston A., Hostettmann K., Delabays N., Darbellay C. Isolation and determination of flavonol glycosides from *Epilobium* species // J. Chromatogr. 1991. Vol. 557, N 1-2. Pp. 391–398.
7. Hiermann A., Phytochemical characterization of *Epilobium angustifolium* L. and its differentiation to other *Epilobium* species by TLC and HPLC // Scientia Pharmaceutica. 1995. Vol. 63, N 2. Pp. 135–144.
8. Шмонов А.М. Возможности использования рекультивированных земель Кузбасса для создания заготовительной базы облепихового сырья // Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи. Новосибирск, 1991. С. 191–189.
9. Полежаева И.В., Полежаева Н. И., Меньяло Л. Н. Исследование минерального комплекса вегетативной части *Chamerion angustifolium* (L.) *Holub* // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 67–70.
10. Полежаева И. В., Полежаева Н. И., Левданский В.А. Сравнительное исследование химического состава кипрея узколистного *Chamerion angustifolium* (L.) *Holub* // Вестник КрасГУ. Серия «Естественные науки». 2005. №2. С. 130–133.
11. Сапегин Л. М., Дайнеко Н. М., Тимофеев С.Ф. Радиоактивное загрязнение растений в Чечерском районе Гомельской области // Растительные ресурсы. 2008. Т. 44, №4. С. 85–91.
12. Полежаева И. В. Изучение экстракции сжиженной углекислотой надземной части *Chamerion angustifolium* (L.) *Holub*. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV Всероссийской конф. Барнаул, 2007. С. 66–70.
13. Hiermann A., Bucar F. Studies of *Epilobium angustifolium* extracts on growth of accessory sexual organs in rats // J. Ethnopharmacol. 1997. Vol. 55. Pp. 179–183.
14. Velasco L., Goffman F.D. Tocopherol and fatty acid composition of twenty-five species of *Onagraceae* Juss // Botan. J. Linnean Soc. 1999. Vol. 129, N4. Pp. 359–366.
15. Juan H., Sametz W., Hiermann A. Anti-inflammatory effects of a substance extracted from *Epilobium angustifolium* // Agents and Actions. 1988. Vol. 23, N1-2. Pp.106–107.
16. Hiermann A., Mayr K. The investigation of active compounds from *Epilobium* species. The occurrence of sitosterol derivatives in *Epilobium angustifolium* L. and *Epilobium parviflorum* Schreb.// Scientia Pharmaceutica. 1985. Vol. 53, N1. Pp. 39–44.
17. Glen A.T., Lawrie W., McLean J., El-Garby Younes M. Triterpenoid constituents of rose-bay willow-gerb // J. Chem. Soc. C. 1967. Vol. 26, N6. Pp. 510–515.

18. Ali M. S., Jahangir M., Shazad ul Hussan S., Choudhary M.I. Inhibition of α -glucosidase by oleanolic acid and its synthetic derivatives // *Phytochemistry*. 2002. Vol. 60, N3. Pp. 295–299.
19. Sultana N., Ata A. Oleanolic acid and related derivatives as medicinally important compounds // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2008. Vol. 23, N6. Pp. 739–756.
20. Sun H., Fang W. S., Wang W. Z., Hu C. Structure-activity relationships of oleanane- and ursane type triterpenoids // *Botanical Studies*. 2006. Vol. 47, Pp. 339–368.
21. Jung S. H., Ha Y. J., Shim E. K., Choi S. Y., Jin J. L., Yun-Choi H. S., Lee J. R. Insulin-mimetic and insulin-sensitizing activities of a pentacyclic triterpenoid insulin receptor activator // *Biochem. J*. 2007. Vol. 403, N2. Pp. 243–250.
22. Liu J. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid // *Journal of Ethnopharmacology*. 1995. Vol. 49, N2-1. Pp. 57–68.
23. Liu J., Sun H., Duan W. Maslinic Acid Reduces Blood Glucose in KK-Ay Mice // *Biol. Pharm. Bull.* 2007. Vol. 30, N11. Pp. 2075–2078.
24. Schmandke H. Ursolic acid and its derivatives with antitumor activity in berries of *Vaccinium* species // *Ernährungs-Umschau*. 2004. Vol. 51, N6. Pp. 235–237.
25. Somova L. O., Nadar A., Rammanan, P., Shode F.O. Cardiovascular, antihyperlipidemic and antioxidant effects of oleanolic and ursolic acids in experimental hypertension // *Phytomedicine*. 2003. Vol. 10, N2-3. Pp. 115–121.
26. Ovesna Z., Kozics K., Slamenova D. Protective effects of ursolic acid and oleanolic acid in leukemic cells // *Mutat. Res.* 2006. Vol. 600, N1-2, Pp. 131–137.
27. Wachter G. A., Valcic S., Flagg M. L., Franzblau S. G., Montenegro G. E., Suarez E., Tommermann B. N. Antituber activity of pentacyclic triterpenoids from plants of Argentina and Chile // *Phytomedicine*. 1999. Vol. 6, N5. Pp. 341–345.
28. Vasconcelos F. C., Gattass C. R., Rumjanek V. M., Maia R. C. Pomolic acid-induced apoptosis in cells from patients with chronic myeloid leukaemia exhibiting different drug resistance profile // *Investigational New Drugs*. 2007. Vol. 25, N6. Pp. 525–533.
29. Miura T., Ueda N., Yamada K., et al. Antidiabetic Effects of Corosolic Acid in KK-Ay Diabetic Mice // *Biol. Pharm. Bull.* 2006. Vol. 29, N3. Pp. 585–587.
30. Yin M.C., Chan K.C. Nonenzymatic Antioxidative and Antiglycative Effects of Oleanolic Acid and Ursolic Acid // *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55, N17. Pp. 7177–7181.
31. Ha Y. L., Grimm N.K., Pariza M.W. Newly recognized anticarcinogenic fatty acids: Identification and quantification in natural and processed cheeses // *J. Agr. Food Chem.* 1989. Vol. 37, N2. Pp. 75–81.
32. Ito H., Kasama K., Nasure S., Shimura K. Antitumor effect of palmitoleic acid on Ehrlich ascites tumor // *Cancer letter*. 1982. Vol. 17, N2. Pp. 197–203.
33. Visonneau S., Cesano A., Tepper S.A. et al. Conjugated linoleic acid suppresses the growth of human breast adenocarcinoma cells in SCID mice // *Anticancer Res.* 1997. Vol. 17, N2A. Pp. 969–973.
34. Yang B., Kallio, H. Composition and physiological effects of sea buckthorn (*Hippophaë*) lipids // *Trends Food Sci. Technol.* 2002. Vol. 13. Pp. 160–167.
35. Zeb A. Important therapeutic uses of sea buckthorn (Hippophae): a review // *J. Biol. Sci.* 2004. Vol. 4, N5. Pp. 687–693.
36. Zeb A. Anticarcinogenic potential of lipids from Hippophae – evidence from the recent literature // *Asian Pac. J. Cancer Prev.* 2006. Vol. 7, N1. Pp. 32–35.

Поступило в редакцию 24 апреля 2013 г.

Kukina T.P.*, Frolova T.S., Salnikova O.I. LIPOPHILIC ACIDS OF FIREWEED

N.N. Vorozhtzov Novosibirskii Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Lavrent'eva ave., 9, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail: kukina@nioch.ncs.ru

Mass-spectrometry chromatographic analysis of fireweed (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.) lipophilic acid constituents has been carried out. 36 aliphatic and 5 triterpenic acids were found out at first time.

Keywords: fireweed, *Chamaenerion angustifolium* (L.), mass-spectrometry chromatographic analysis, lipophilic acid constituents.

References

1. Koroleva A.S., Krasnoborov I.M., Pen'kovskaia E.F. *Opredelitel' rastenii Novosibirskoi oblasti*. [J. Novosibirsk, 1973, 368 p. (in Russ.).
2. Krasnoborov I.M., Lomonosova M.N., Shaulo D.N. *Opredelitel' rastenii Novosibirskoi oblasti*. [To plants of Novosibirsk Region]. Novosibirsk, 2000, 492 p. (in Russ.).
3. Takhtadzhian A.L. *Zhizn' rastenii. T. 5, ch. 2. Tsvetkovye rasteniia*. [Plant life. Volume 5, Part 2. Flowering plants.]. Moscow, 1980, 512 p. (in Russ.).
4. Hiermann A., Radl B. *J. Chromatog. A.*, 1998, vol. 803, no. 1, pp. 311–314.
5. Ducrey, B., Wolfender, J.L., Marston, A., Hostettmann, K. *Phytochemistry*, 1995, vol. 38, no. 1, pp. 129–137.
6. Slacanin I., Marston A., Hostettmann K., Delabays N., Darbellay C. *J. Chromatogr.*, 1991, vol. 557, no. 1-2, pp. 391–398.
7. Hiermann A. *Scientia Pharmaceutica*, 1995, vol. 63, no. 2, pp. 135–144.
8. Shmonov A.M. *Novoe v biologii, khimii i farmakologii oblepikhi*. [New in biology, chemistry and pharmacology of sea buckthorn.]. Novosibirsk, 1991, pp. 191–189. (in Russ.).
9. Polezhaeva I.V., Polezhaeva N.I., Menailo L.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2005, no. 4, pp. 67–70. (in Russ.).
10. Polezhaeva I.V., Polezhaeva N.I., Levdanskiĭ V.A. *Vestnik KrasGU, seriia «Estestvennye nauki»*, 2005, no. 2, pp. 130–133. (in Russ.).
11. Sapegin L.M., Daineko N.M., Timofeev S.F. *Rastitel'nye resursy*, 2008, vol. 44, no. 4, pp. 85–91. (in Russ.).
12. Polezhaeva I.V. *Novye dostizheniia v khimii i khimicheskoi tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: materialy IV vserossiiskoi konferentsii*. [New advances in chemistry and chemical engineering plant materials: Proceedings of IV All-Russian Conference]. Barnaul, 2007, pp. 66–70. (in Russ.).
13. Hiermann A., Bucar F. *J. Ethnopharmacol.*, 1997, vol. 55, pp. 179–183.
14. Velasco L., Goffman F.D. *Botan. J. Linnean Soc.*, 1999, vol. 129, no. 4, pp. 359–366.
15. Juan H., Sametz W., Hiermann A. *Agents and Actions*, 1988, vol. 23, no. 1-2, pp. 106–107.
16. Hiermann A., Mayr K. *Scientia Pharmaceutica*, 1985, vol. 53, no. 1, pp. 39–44.
17. Glen A.T., Lawrie W., McLean J., El-Garby Younes M. *J. Chem. Soc. C.*, 1967, vol. 26, no. 6, pp. 510–515.
18. Ali M. S., Jahangir M., Shazad ul Hussan S., Choudhary M.I. *Phytochemistry*, 2002, vol. 60, no. 3, pp. 295–299.
19. Sultana N., Ata A. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 23, no. 6, pp. 739–756.
20. Sun H., Fang W. S., Wang W. Z., Hu C. *Botanical Studies*, 2006, vol. 47, pp. 339–368.
21. Jung S. H., Ha Y. J., Shim E. K., Choi S. Y., Jin J. L., Yun-Choi H. S., Lee J. R. *Biochem. J.*, 2007, vol. 403, no. 2, pp. 243–250.
22. Liu J. *Journal of Ethnopharmacology*, 1995, vol. 49, no. 2-1, pp. 57–68.
23. Liu J., Sun H., Duan W. *Biol. Pharm. Bull.*, 2007, vol. 30, no. 11, pp. 2075–2078.
24. Schmandke H. *Ernährungs-Umschau*, 2004, vol. 51, no. 6, pp. 235–237.
25. Somova L. O., Nadar A., Rammanan, P., Shode F.O. *Phytomedicine*, 2003, vol. 10, no. 2-3, pp. 115–121.
26. Ovesna Z., Kozics K., Slamenova D. *Mutat. Res.*, 2006, vol. 600, no. 1-2, pp. 131–137.
27. Wachter G.A., Valcic S., Flagg M.L., Franzblau S.G., Montenegro G.E., Suarez E., Tommermann B.N. *Phytomedicine*, 1999, vol. 6, no. 5, pp. 341–345.
28. Vasconcelos F.C., Gattass C.R., Rumjanek V.M., Maia R.C. *Investigational New Drugs*, 2007, vol. 25, no. 6, pp. 525–533.
29. Miura T., Ueda N., Yamada K., et al. *Biol. Pharm. Bull.*, 2006, vol. 29, no. 3, pp. 585–587.
30. Yin M.C., Chan K.C. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, vol. 55, no. 17, pp. 7177–7181.
31. Ha Y. L., Grimm N.K., Pariza M.W. *J. Agr. Food Chem.*, 1989, vol. 37, no. 2, pp. 75–81.
32. Ito H., Kasama K., Nasure S., Shimura K. *Cancer letter*, 1982, vol. 17, no. 2, pp. 197–203.
33. Visonneau S., Cesano A., Tepper S.A. et al. *Anticancer Res.*, 1997, vol. 17, no. 2A, pp. 969–973.
34. Yang B., Kallio, H. *Trends Food Sci. Technol.*, 2002, vol. 13, pp. 160–167.
35. Zeb A. *J. Biol. Sci.*, 2004, vol. 4, no. 5, pp. 687–693.
36. Zeb A. *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, 2006, vol. 7, no. 1, pp. 32–35.

Received January 27, 2013

* Corresponding author.