

УДК 581.1,615.322

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭНДЕМИКА ЯКУТИИ *DRACOCEPHALUM JACUTENSE* PESCHKOVA С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. Ж. М. Охлопкова^{a, *}, М. П. Разгонова^{b, d}, П. С. Егорова^e, К. С. Голохваст^{c, d, f}

^aФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова”, Якутск, Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Дальневосточный федеральный университет”, Передовая инженерная школа “Институт
биотехнологий, биоинженерии и пищевых систем”, Владивосток, Россия

^cФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Дальневосточный федеральный университет”, НОЦ нанотехнологии,
Политехнический институт, Владивосток, Россия

^dФедеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр
Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова” (ВИР), Санкт-Петербург, Россия

^eИнститут биологических проблем криолитозоны Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия

^fФедеральное государственное бюджетное научное учреждение “Сибирский федеральный
научный центр агробиотехнологий Российской академии наук”, Краснообск, Россия

*e-mail: zhm.okhlopkova@s-yfu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 13.12.2022 г.

Змееголовник якутский (*Dracocephalum jacutense* Peschkova) — редкий и исчезающий вид рода *Dracocephalum* L. семейства губоцветных. Вид был впервые описан в 1997 г., занесен в Красную книгу Якутии (2017 г.). До настоящего времени в силу редкой встречаемости *D. jacutense* практически не проведены его фитохимические исследования и нет информации о содержании в этом растении биологически активных соединений (вторичных метаболитов). В настоящей работе с использованием метода тандемной масс-спектрометрии осуществлено исследование комплекса полифенольных соединений в соцветиях змееголовника якутского, собранного в местах его первого обнаружения — Кобяйском районе Республики Саха (Якутия). В результате проведенного анализа в спиртовых экстрактах соцветий *Dracocephalum jacutense* было обнаружено 48 полифенольных соединений, среди которых идентифицировано 17 флавонов, 7 флавонолов, 3 флаван-3-олов, 12 фенолокислот, 1 лигнан, 2 кумарина, 6 антоцианидинов. Следует отметить, что из всех идентифицированных полифенолов более половины (30 соединений) для представителей рода *Dracocephalum* L. было обнаружено впервые. Полученные результаты свидетельствуют об уникальном составе полифенольных соединений в соцветиях *D. jacutense* Peschkova. С целью сохранения этого узлокального эндемика Восточной Сибири начаты работы по разработке эффективного метода его микрклонального размножения *in vitro*.

Ключевые слова: *Dracocephalum jacutense*, ВЭЖХ-МС/МС, тандемная масс-спектрометрия, полифенольные соединения, CID-спектр

DOI: 10.31857/S0015330322600723, **EDN:** IVPENP

ВВЕДЕНИЕ

Одним из редких и исчезающих видов рода *Dracocephalum* L. (семейство *Lamiaceae*) является *Dracocephalum jacutense* Peschkova. Впервые растение было обнаружено в 1985 г. в окрестностях с. Сангар (Кобяйский район, Якутия) и описано как новый вид во “Флоре Сибири” в 1997 г. [1]. Исследования особенностей онтогенеза и изучения возрастного анализа ценопопуляций *D. jacutense* были на-

чаты лишь в 2010 г., в частности, было обнаружено всего 3 местонахождения в разнотравных степных сообществах на склоне коренного каменистого берега р. Лены [2] (рис. 1). *D. jacutense* занесен в Красную книгу Республики Саха (Якутия) [3]. Представители рода *Dracocephalum* L. представляют особый интерес в связи с содержанием в них вторичных метаболитов, таких как флавоноиды, терпеноиды, кумарины, дубильные вещества, гликозиды и др. [4–6]. Проведенные исследования

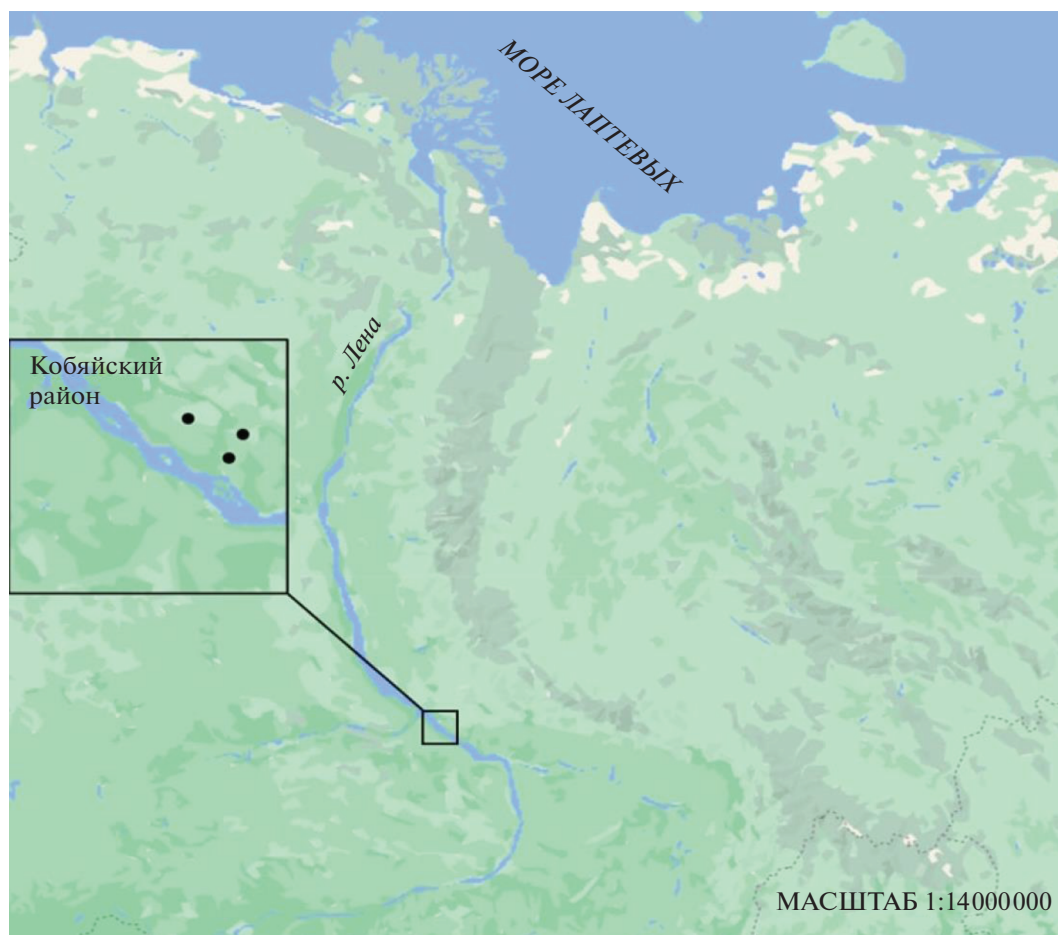


Рис. 1. Географическое местонахождение ценопопуляций *Dracocephalum jacutense* Peschkova.

биологической активности препаратов из *Dracocephalum spp.* показали антиоксидантные, антигипоксические, иммуномодулирующие, противораковые свойства экстрактов из фитомассы *Dracocephalum* [7, 8].

Dracocephalum jacutense Peschkova произрастает в одном из холодных регионов, в Якутии, которой присущи резко континентальный климат, сплошная многолетняя мерзлота, высокая солнечная инсоляция в короткий сухой летний период и почти 8-месячный зимний период. Растение постоянно испытывает различные виды стресса и может накапливать в своем составе интересные вторичные метаболиты.

В настоящей работе представлен метаболомный анализ полифенольного состава соцветий *D. jacutense* Peschkova, собранных в окрестностях с. Сангар (Кобяйского района, Якутии) в ходе экспедиции в июле 2022 г.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были использованы соцветия *D. jacutense* Peschkova, собранные в

окрестностях с. Сангар (Кобяйского района, Якутии) в ходе экспедиции в июле 2022 г. (63°53'52.5-72.8" N; 127°30'39.9-49" E).

Для получения высококонцентрированных экстрактов была применена дробная мацерация. При этом общее количество экстрагента (метилового спирта х.ч.) разделено на 3 части и последовательно использовано для настаивания соцветий *D. jacutense*, с первой частью, затем со второй и третьей. Время настойки каждой части экстрагента составляло 7 дней.

Для идентификации полифенольных соединений в экстрактах, полученных мацерационным методом, использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) в комплексе с ионной ловушкой BRUKER DALTONIKS (тандемная масс-спектрометрия).

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Для выполнения разделения многокомпонентных смесей использовали жидкостный хроматограф высокого давления Shimadzu LC-20 Promi-

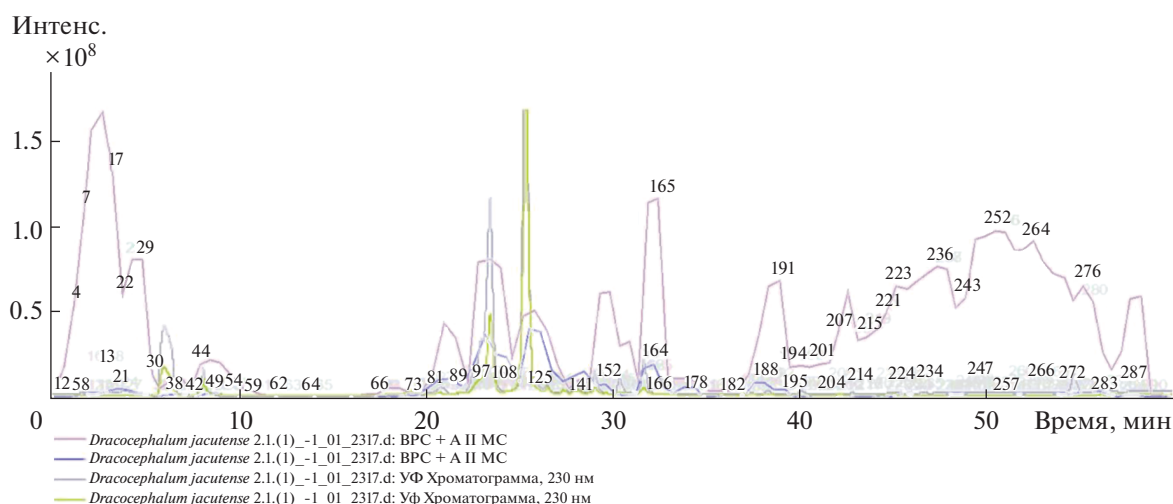


Рис. 2. Распределенный график тандемной масс-спектрометрии анализируемых целевых аналитов экстракта *D. jacutense* Peschkova, представленный ионной хроматограммой.

nence HPLC (Shimadzu, Япония), оборудованный UV-детектором и обратнофазной колонкой Shodex ODP-40 4E. Программа элюции градиента следующая: 0.0 – 4 мин, 100% CH_3CN ; 4 – 60 мин, 100% – 25% CH_3CN ; 60 – 75 мин, 25% – 0% CH_3CN ; контрольная промывка 75 – 120 мин 0% CH_3CN . Весь ВЭЖХ-анализ сделан с UV-VIS-детектором SPD-20A (Kanda-Nishikicho 1-chrome, Shimadzu, Chiyoda-ku, Токио, Япония) при длинах волн 230 и 330 нм; температуре 50°C. Объем впрыска составлял 1 мкл.

Тандемная масс-спектрометрия

Масс-спектрометрические данные получены с помощью ионной ловушки amaZon SL (производство фирмы “BRUKER DALTONIKS”, Германия), оснащенной источником ионизации с электрораспылением ESI в режимах отрицательных и положительных ионов. Оптимизированные параметры получены следующим образом: температура источника ионизации: 70°C, поток газа: 4 л/мин, газ-небилайзер (распылитель): 7.3 psi, капиллярное напряжение: 4500 V, напряжение на изгибе торцевой пластины: 1500 V, фрагментатор: 280 V, энергия столкновения: 60 eV. Масс-спектрометр использовался в диапазоне сканирования m/z 100 – 1.700 для MS и MS/MS. Произведена фрагментация 4 порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Уточнение метаболомного состава – чрезвычайно важный результат в системе биохимического анализа. Распределенный график тандемной масс-спектрометрии анализируемых целе-

вых аналитов экстрактов *D. jacutense* Peschkova представлен на рис. 2.

Всего на ионных хроматограммах было обнаружено 300 пиков выделенных целевых аналитов. Для простоты идентификации составлена унифицированная системная таблица молекулярных масс целевых аналитов полифенольных соединений, выделенных из экстрактов соцветий *D. jacutense* (табл. 1).

В результате масс-спектрометрического исследования экстрактов из соцветий *D. jacutense* было определено 48 полифенольных соединений, из них 30 химических соединений были идентифицированы впервые в роду *Dracocephalum*. Идентификация соединений (значения m/z и фрагментированные ионы) производилась путем сравнения полученных экспериментальных данных с известными опубликованными научными масс-спектрометрическими результатами [9–13].

Наиболее характерные примеры CID-спектров (collision induced dissociation spectrum) ионных хроматограмм, полученных с помощью тандемной масс-спектрометрии представлены на рис. 3 и 4. CID-спектр кемпферола 3-*O*-рутинозида в режиме положительных ионов, полученный из экстракта *D. jacutense*, показан на рис. 3.

$[\text{M}+\text{H}]^-$ ион продуцирует два фрагментированных иона: m/z 287.21 и m/z 449.31 (рис. 3). Фрагментированный ион m/z 287.21 формирует три характерных дочерних иона (m/z 213.2; m/z 185.24; m/z 137.24). В приведенных статьях по масс-спектрометрии в экстрактах растений *Dracocephalum* [6, 7], *Lonicera japonica* [9], *Rhus coriaria* [11] это соединение классифицируется как флавонол кемпферол 3-*O*-рутинозид. CID-спектр полифенольной хлорогеновой кислоты в режиме по-

Таблица 1. Полифенольные соединения, идентифицированные методом tandemной масс-спектрометрии в экстракте соцветий *D. jacutense*

№	Класс химического соединения	Идентифицированное соединение	Химическая формула	Ион-аддукт [M-H] ⁻	Ион-аддукт [M+H] ⁺	Фрагментация МС/МС 1 порядка	Фрагментация МС/МС 2 порядка	Фрагментация МС/МС 3 порядка	Источники
1	Флавоон	Апигенин	$C_{15}H_{10}O_5$		269	225	181	117	<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>Dracocephalum</i> [6, 7]; <i>Lonicera japonicum</i> [9]; Andean blueberry [10]
2	Флавоон	Генкванин	$C_{16}H_{12}O_5$		285	165			<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>Rosmarinus officinalis</i> [12]; <i>Mentha</i> [13]
3	Флавоон	Хризеоариол	$C_{16}H_{12}O_6$		301	286; 167	258	203	<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>Rhus coriaria</i> [11]; Propolis [14]
4	Флавоон	Гомоэриодиктиол*	$C_{16}H_{14}O_6$		303	285; 177	163	145	<i>Mentha</i> [13]
5	Флавоон	Дигидрокси-диметокси (изо)флавоон*	$C_{17}H_{14}O_6$		315	300; 272	272	257; 243; 217; 201; 185; 167	<i>Rosmarinus officinalis</i> [12]; Propolis [14]; <i>Astragal radix</i> [15]
6	Флавоон	5,7-Диметоксилютеолин*	$C_{17}H_{14}O_6$	313		285; 213; 185	185; 145		<i>Syzygium aromaticum</i> [16]; <i>Rosa rugosa</i> [17]
7	Флавоон	Цирсиллол*	$C_{17}H_{14}O_7$		331	316; 298; 233; 157	297; 187; 134		<i>Ocimum</i> [18]
8	Флавоон	Диметокси-тригидрокси (изо)флавоон*	$C_{17}H_{14}O_7$		331	316; 226	298; 226	270; 226	Propolis [14]; <i>Jatropha</i> [19]
9	Флавоон	Апигенин <i>O</i> -гексозид	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431		269	269; 225; 149	224; 157	<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>F. glaucescens</i> ; <i>F. potissii</i> [19]
10	Флавоон	Апигенин-7- <i>O</i> -глюкозид	$C_{21}H_{20}O_{10}$		433	271	153		<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>Dracocephalum</i> [6, 7]
11	Флавоон	Апигенин 7- <i>O</i> -глюкоронид	$C_{21}H_{18}O_{11}$		447	271	153	271; 171	<i>Dracocephalum</i> [6, 7]; <i>Perilla frutescens</i> [20]; <i>Eucalyptus Globulus</i> [21]; <i>Bougainvillea</i> [22]

Таблица 1. Продолжение

№	Класс химического соединения	Идентифицированное соединение	Химическая формула	Ион-аддукт [М-Н]-	Ион-аддукт [М+Н]+	Фрагментация МС/МС 1 порядка	Фрагментация МС/МС 2 порядка	Фрагментация МС/МС 3 порядка	Источники
12	Флавонол	Акацетин 7-О-глюкозид	$C_{22}H_{22}O_{10}$		447	285; 149	270	242	<i>Dracocephalum palmatum</i> [4, 5]; <i>Dracocephalum</i> [6, 7]; <i>Bougainvillea</i> [22]
13	Флавонол	6,4'-Диметоксиизофлавонол-7-О-глюкозид*	$C_{23}H_{24}O_{10}$		461	285	270; 242; 153	242	<i>Astragal radix</i> [15]
14	Флавонол	Апигенин-О-рамнозид*	$C_{22}H_{22}O_{11}$		463	273; 153	153; 171	171	<i>Passion fruit</i> [23]
15	Флавонол	Хризоэриол-7-О-глюкуронид*	$C_{22}H_{20}O_{12}$		477	301	286	258	Propolis [14]
16	Изофлавонол	Апигенин 7-О-beta-D-(6"-О-малонил)-глюкозид	$C_{24}H_{22}O_{13}$		519	184; 500; 466; 371; 258	125		<i>Dracocephalum</i> [6, 7]; <i>Zostera marina</i> [24]
17	Флавонол	Хризоэриол О-гексозид С-гексозид*	$C_{28}H_{32}O_{16}$		625	445; 463; 377; 347	357; 217		<i>Triticum aestivum L.</i> [25]
18	Флавонол	Изорамнетин*	$C_{16}H_{12}O_7$		317	299; 257; 214; 173	281; 188		<i>Rosmarinus officinalis</i> [12]; Propolis [14]; Andean blueberry [10]
19	Флавоноид	3,5 - Диацетилтамбулин*	$C_{22}H_{20}O_9$	427		381; 249	249; 161	161; 124	<i>A. cordifolia</i> [19]
20	Флавонол	Кемпферол-3-О-глюкуронид	$C_{21}H_{18}O_{12}$		463	287	268; 169	241; 119	<i>Dracocephalum</i> [6, 7]; <i>A. cordifolia</i> ; <i>G. linguiforme</i> [19]; <i>Rhus coriaria</i> [11]; Strawberry [23]
21	Флавонол	Таксифолин-3-О-гексозид*	$C_{21}H_{22}O_{12}$		467	305; 259; 195; 153	259; 195; 153	231; 149	Andean blueberry [10]; millet grains [26]
22	Флавонол	Кемпферол 3-О-рутинозид	$C_{27}H_{30}O_{15}$		595	287; 345; 389; 449	287; 245; 153	171	<i>Dracocephalum</i> [4, 5]; <i>Lonicera japonicum</i> [9]; <i>Rhus coriaria</i> [11]

Таблица 1. Продолжение

№	Класс химического соединения	Идентифицированное соединение	Химическая формула	Ион-аддукт [М-Н]-	Ион-аддукт [М+Н]+	Фрагментация МС/МС 1 порядка	Фрагментация МС/МС 2 порядка	Фрагментация МС/МС 3 порядка	Источники
23	Флавонол	Кемпферол-3,7-ди- <i>O</i> -гликозид*	$C_{27}H_{30}O_{16}$		611	287; 449	287; 213; 185; 137	185; 157	Rapeseed petals [27]
24	Флавонол	Кемпферолдигексозидрамнозид*	$C_{33}H_{40}O_{20}$		757	595; 287	287; 213; 137	185; 168	<i>C. edulis</i> [19]
25	Флаван-3-ол	Епиафзелехин*	$C_{15}H_{14}O_5$		275	228; 210; 175; 157; 132	212; 203; 183; 170	194	<i>A. corifolia</i> ; <i>F. glaucescens</i> ; <i>F. herreriae</i> [19]; <i>Cassia abbreviata</i> [28]
26	Флаван-3-ол	Катехин	$C_{15}H_{14}O_6$		291	207; 123	123		<i>Camellia kucha</i> [29]; Actinidia [30]
27	Флаван-3-ол	Эпигаллокатехин-3-галлат*	$C_{22}H_{18}O_{11}$		459	290; 207	207; 123		<i>F. glaucescens</i> [19]; <i>Camellia kucha</i> [29]
28	Полифенольная кислота	<i>m</i> -Кумаровая кислота	$C_9H_8O_3$		165	147	119		Rapeseed petals [27]; <i>F. pottii</i> [19]; <i>Rhus coriaria</i> [11]; Andean blueberry [10]
29	Полифенольная кислота	3,4-Дигидроксикоричная кислота*	$C_9H_{10}O_4$		183	137			Eucalyptus Globulus [21]
30	Полифенольная кислота	Сальвиановая кислота А*	$C_9H_{10}O_5$	197		179; 135	135		Huolisu Oral Liquid [31]
31	Полифенольная кислота	Гексозид протокатеховой кислоты*	$C_{13}H_{16}O_9$	315		153; 123	123		<i>Rhus coriaria</i> [13]; <i>Eucalyptus Globulus</i> [21]
32	Полифенольная кислота	Сальвианоловая кислота G	$C_{18}H_{12}O_7$		341	296; 208	278; 208	235; 164	<i>Dracosephalum</i> [6, 7]
33	Полифенольная кислота	Гексозид кофейной кислоты	$C_{15}H_{18}O_9$	341		179; 119	143; 131		<i>Dracosephalum</i> [6, 7]; <i>Cherimoya</i> , <i>papaya</i> [23]
34	Полифенольная кислота	Хлорогеновая кислота	$C_{16}H_{18}O_9$		355	179; 338; 227	127		<i>Dracosephalum palmatum</i> [4, 5]; Rapeseed petals [27]; <i>Lonicera japonicum</i> [9]; <i>Rhus coriaria</i> [11]; Andean blueberry [10]

Таблица 1. Окончание

№	Класс химического соединения	Идентифицированное соединение	Химическая формула	Ион-аддукт [М-Н]-	Ион-аддукт [М+Н]+	Фрагментация МС/МС 1 порядка	Фрагментация МС/МС 2 порядка	Фрагментация МС/МС 3 порядка	Источники
35	Полифенольная кислота	Изохлорогеновая кислота	$C_{16}H_{18}O_9$		355	323; 269; 165	295; 208; 133	295; 249; 221	Actinidia [30]
36	Полифенольная кислота	1/3/4/5- <i>n</i> -Кумарилхи- ниновая кислота*	$C_{18}H_{20}O_9$		381	321; 275; 233	260; 218; 143		Actinidia [30]
37	Полифенольная кислота	8,8'-Арил-диферуло- вая кислота*	$C_{20}H_{18}O_8$	385		193; 285	193; 161		millet grains [26]
38	Полифенольная кислота	Гексозид кофейной кислоты димер*	$C_{31}H_{40}O_{17}$	683		341	179; 161	143	Strawberry, Lemon, Cheri- moya, Passion fruit [23]
39	Полифенольная кислота	Клеродендрановая кислота Н*	$C_{36}H_{32}O_{16}$	719		359	161		Lepeshinia [32]
40	Лигнан	Филлигенин*	$C_{21}H_{24}O_6$	371		163; 325	119		Lignans [33]
41	Гидроксикумарин	Умбеллиферон*	$C_9H_6O_3$		163	145; 135; 117	117		<i>F. glaucescens</i> [19]; <i>Zostera marina</i> [24]; Actinidia [30]
42	Гидроксикумарин	Умбеллиферон гексо- зид*	$C_{15}H_{16}O_8$		325	307; 288; 271; 253; 241	127; 118		<i>G. linguiforme</i> [19]
43	Антоцианидин	Петунидин	$C_{16}H_{13}O_{7+}$		318	166; 300	121		<i>Dracosephalum</i> [6, 7]; <i>A. coratfolia</i> ; <i>C. edulis</i> [19]
44	Антоцианидин	Пеларгонидин-3- <i>O</i> - глюкозид	$C_{21}H_{21}O_{10}$		433	271	153; 225	171	<i>Dracosephalum</i> [6, 7]
45	Антоцианидин	Цианидин 3,5- <i>O</i> - диглюкозид*	$C_{27}H_{31}O_{16}$		611	287; 449	287; 241; 213; 175; 149	213; 185; 172; 157; 145	Rapeseed petals [27]
46	Антоцианидин	Цианидин-3- <i>O</i> -рути- нозид-5- <i>O</i> -глюкозид*	$C_{33}H_{41}O_{20}$		757	287; 449; 595	287; 213; 137	185	<i>Camellia kucha</i> [29]
47	Антоцианидин	Дельфинидин 3- <i>O</i> - рутинозид-5- <i>O</i> -глюко- зид*	$C_{33}H_{41}O_{21}$		773	303; 465; 611	257; 303; 229; 165	257; 229; 201; 116	<i>Berberis microphylla</i> [34]
48	Антоцианидин	Малонил-пиксонин*	$C_{39}H_{39}O_{21+}$		843	595; 535; 491; 287	287; 259; 213; 147	213; 185	<i>Perilla frutescens</i> [20]

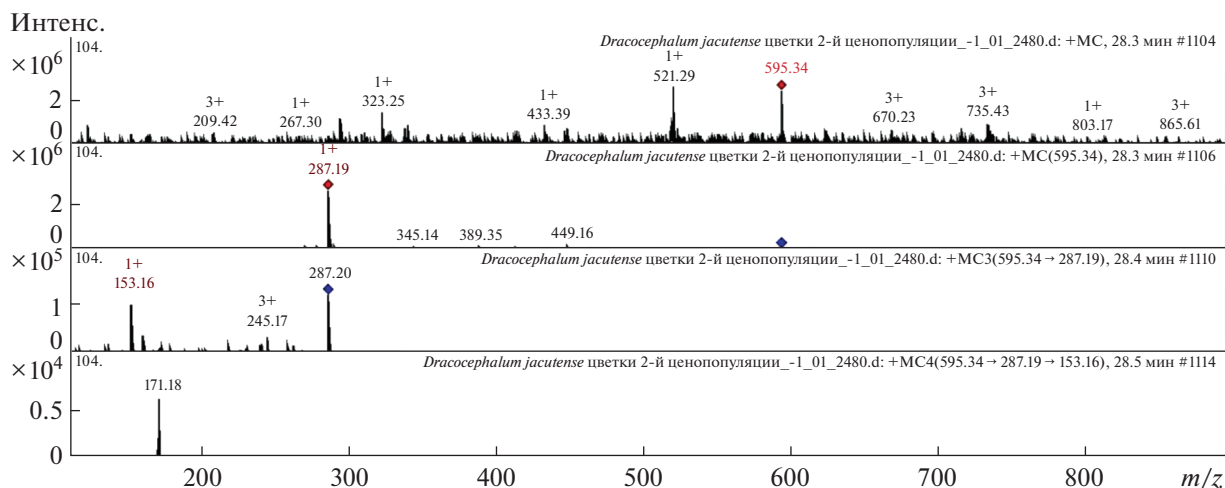


Рис. 3. CID-спектр соединения кемпферола 3-*O*-рутинозида, полученный из экстракта *D. jacutense*, m/z 611.41.

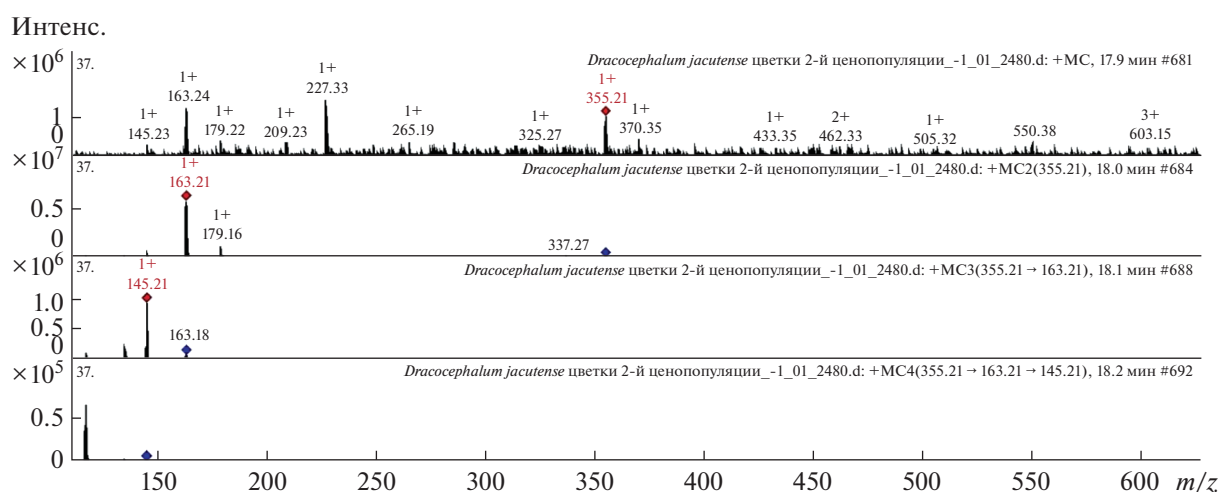


Рис. 4. CID-спектр хлорогеновой кислоты, полученный из экстракта *D. jacutense*, m/z 355.21.

ложительных ионов, полученный из экстракта *D. jacutense*, показан на рис. 4.

$[M+H]^+$ ион продуцирует два фрагментированных иона, m/z 163.21 и m/z 179.16 (рис. 4). Фрагментированный ион с m/z 163.21 формирует один дочерний ион с m/z 145.21. В нижеприведенных научных статьях данное соединение идентифицируется, как хлорогеновая кислота: *Dracocephalum palmatum* [6, 7], *Lonicera japonica* [9], *Andean blueberry* [10], *Rhus coriaria* [11].

ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракты *D. jacutense* содержат большое количество полифенольных комплексов, являющихся биологически активными соединениями. Для наиболее полного и безопасного экстрагирования был использован метод мацерации с помощью MeOH. Для идентификации целевых аналитов в экстрактах использована ВЭЖХ в комплексе с ион-

ной ловушкой BRUKER DALTONIKS. Результаты предварительного исследования показали присутствие 48 фенольных соединений в экстрактах соцветий, из них 30 соединений идентифицировано впервые в роду *Dracocephalum*. Это флавоны: 5,7-диметоксилитеолин, диметокси-тригидрокси(изо)флавоны, хризоэриол-7-*O*-глюкуронид, апигенин-*O*-рамнозид, хризоэриол-*O*-гексозид, изорамнетин; флавонолы таксифолин-3-*O*-гексозид, кемпферол-3,7-ди-*O*-глюкозид, кемпферол дигексозид рамнозид, антоцианы цианидин 3,5-*O*-диглюкозид, дельфинидин 3-*O*-рутинозид-5-*O*-глюкозид, лигнан филлигенин и др.

Ранее нами было проведено исследование по скринингу полифенольных составов *Dracocephalum ruyschiana* и *Dracocephalum palmatum* методами тандемной масс-спектрометрии [6, 7]. При сравнении трех видов рода *Dracocephalum* выявились 18 полифенольных соединений, присутствующих

в трех нами исследованных видах *Dracocephalum*. Это флавоны апигенин, хризоэриол, генкванин, апигенин 7-*O*-глюкозид, апигенин 7-*O*-глюкоронид, флавонолы кемпферол 3-*O*-глюкоронид, кемпферол 3-*O*-рутинозид, *n*-кумаровая кислота, сальвианоловая кислота G, гексозид кофейной кислоты, хлорогеновая кислота и т.д.

Полученные данные важны для разработки и производства различных составов биологически активных добавок и функциональных продуктов, содержащих целевые экстракты *D. jacutense*. Большое разнообразие биологически активных полифенольных соединений открывает богатые возможности для создания и новых лекарственных препаратов, на основе экстрактов из семейства *Dracocephalum*, и дальнейших исследований по функциональному и специализированному питанию, использующих в своей основе натуральные экстракты растений.

Исследование выполнено в Северо-Восточном федеральном университете за счет гранта Российского научного фонда №22–14–20031, <https://rscf.ru/project/22-14-20031/> и гранта Якутского научного фонда на основании Соглашения №194-06_22Д.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей и животных в качестве объектов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова Г.А. *Dracocephalum* L. // Флора Сибири. Т. 11. Новосибирск: Наука, 1997. С. 170.
2. Денисова Г.Р., Николин Е.Г. Онтогенез и возрастной анализ ценопопуляций узколокального эндемика Якутии *Dracocephalum jacutense* (Lamiaceae) // Ботанический журнал. 2012. Т. 97. № 3. С. 365.
3. Красная книга Республики Саха (Якутия). Т. 1: Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды растений и грибов / Отв. ред. Н.С. Данилова. Москва: Изд-во "Реарт". 2017. 412 с.
4. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Okhlopkova Z.M., Zulfugarov I.S. Chemical composition and antioxidant activity of *tánara ótó* (*Dracocephalum palmatum* Stephan), a medicinal plant used by the North-Yakutian nomads // *Molecules*. 2013. V. 18. P. 14105. <https://doi.org/10.3390/molecules181114105>
5. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Kim E., Kim S.W., Zulfugarov I.S. New glycosides of eriodictyol from *Dracocephalum palmatum* // *Chem. Nat. Compd.* 2018. V. 54. P. 860. <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2499-4>
6. Razgonova M.P., Okhlopkova Z.M., Golokhvast K.S. Research of *Dracocephalum palmatum* S. and *Dracocephalum ruyschiana* L. originating from Yakutia and identification of metabolites by tandem mass spectrometry // *BIO Web of Conferences*. 2022. V. 43. P. 01010. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224301010>
7. Okhlopkova Zh.M., Razgonova M.P., Pikula K.S., Zakharenko A.M., Piekoszewski W., Manakov Y.A., Er-cisli S., Golokhvast K.S. *Dracocephalum palmatum* S. and *Dracocephalum ruyschiana* L. originating from Yakutia: a high-resolution mass spectrometric approach for the comprehensive characterization of phenolic compounds // *Applied Sci.* 2022. V. 12. P. 1766. <https://doi.org/10.3390/app12031766>
8. Lee S.-E., Okhlopkova Z., Lim C., Cho S. *Dracocephalum palmatum* Stephan extract induces apoptosis in human prostate cancer cells via the caspase-8-mediated extrinsic pathway // *Chinese J. Nat. Med.* 2020. V. 18. P. 793. [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(20\)60019-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(20)60019-X)
9. Cai Z., Wang C., Zou L., Liu X., Chen J., Tan M., Mei Y., Wei L. Comparison of multiple bioactive constituents in the flower and the caulis of *Lonicera japonica* based on UFLC-QTRAP-MS/MS combined with multivariate statistical analysis // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 1936. <https://doi.org/10.3390/molecules24101936>
10. Aita S.E., Capriotti A.L., Cavaliere C., Cerrato A., Giannelli Moneta B., Montone C.M., Piovesana S., Lagana A. Andean blueberry of the genus *disterigma*: a high-resolution mass spectrometric approach for the comprehensive characterization of phenolic compounds // *Separations*. 2021. V. 8. P. 58. <https://doi.org/10.3390/separations8050058>
11. Abu-Reidah I.M., Ali-Shtayeh M.S., Jamous R.M., Araes-Roman D., Segura-Carretero A. HPLC-DAD-ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits // *Food Chem.* 2015. V. 166. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.011>
12. Mena P., Cirlini M., Tassotti M., Herrlinger K.A., Dall'Asta C., Del Rio D. Phytochemical profiling of flavonoids, phenolic acids, terpenoids, and volatile fraction of a rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 1576. <https://doi.org/10.3390/molecules21111576>
13. Xu L.L., Xu J.J., Zhong K.R., Shang Z.P., Wang F., Wang R.F., Liu B. Analysis of non-volatile chemical constituents of *Menthae Haplocalycis* herba by ultra-high performance liquid chromatography – high resolution mass spectrometry // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 1756. <https://doi.org/10.3390/molecules22101756>
14. Belmehdi O., Bouyahya A., Jeko J., Cziaky Z., Zengin G., Sotkó G., El Baaboua A., Senhaji N.S., Abrini J. Synergistic interaction between propolis extract, essential oils, and antibiotics against *Staphylococcus epidermidis* and methicillin resistant *Staphylococcus aureus* // *Int. J. Second Metab.* 2021. V. 8. P. 195. <https://doi.org/10.21448/ijsm.947033>
15. Zhang J., Xu X.-J., Xu W., Huang J., Zhu D., Qui X.-H. Rapid characterization and identification of flavonoids in *Radix Astragali* by ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with linear ion trap-orbitrap mass spectrometry // *J. Chromatogr. Sci.* 2015. V. 53. P. 945. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmu155>
16. Fanthoni A., Saepudin E., Cahyana A.H., Rahayu D.U.C., Haib J. Identification of nonvolatile compounds in clove (*Syzygium aromaticum*) from manado // *International symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences*. 2017. V. 1862. P. 030079-1. <https://doi.org/10.1063/1.4991183>
17. Razgonova M.P., Bazhenova B.B., Zabalueva Y.Y., Burkhanova A.G., Zakharenko A.M., Kupriyanov A.N.,

- Sabitov A.S., Ercisli S., Golokhvast K.S. Rosa davurica* Pall., *Rosa rugosa* Thunb., and *Rosa acicularis* Lindl. originating from far eastern Russia: Screening of 146 chemical constituents in tree species of the genus *Rosa* // *Applied Sci.* 2022. V. 12. P. 9401. <https://doi.org/10.3390/app12199401>
18. *Pandey R., Kumar B.* HPLC–QTOF–MS/MS-based rapid screening of phenolics and triterpenic acids in leaf extracts of *Ocimum* species and their interspecies variation // *J. Liq. Chromatogr. & Related Tech.* 2016. V. 39. P. 225. <https://doi.org/10.1080/10826076.2016.1148048>
 19. *Hamed A.R., El-Hawary S.S., Ibrahim R.M., Abdelmohsen U.R., El-Halawany A.M.* Identification of chemopreventive components from halophytes belonging to *Aizoaceae* and *Cactaceae* through LC/MS – bioassay guided approach // *J. Chrom. Sci.* 2021. V. 59. P. 618. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmaa112>
 20. *He Y.-K., Yao Y.-Y., Chang Y.-N.* Characterization of anthocyanins in *Perilla frutescens* var. *acuta* extract by advanced UPLC-ESI-IT-TOF-MSn method and their anticancer bioactivity // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 9155. <https://doi.org/10.3390/molecules20059155>
 21. *Pan M., Lei Q., Zang N., Zhang H.A.* Strategy based on GC-MS/MS, UPLC-MS/MS and virtual molecular docking for analysis and prediction of bioactive compounds in eucalyptus globulus leaves // *Int. J. Molec. Sci.* 2019. V. 20. P. 3875. <https://doi.org/10.3390/ijms20163875>
 22. *El-Sayed M.A., Abbas F.A., Refaat S., El-Shafae A.M., Fikry E.* UPLC-ESI-MS/MS profile of the ethyl acetate fraction of aerial parts of bougainvillea 'Scarlett O'Hara' cultivated in Egypt // *Egyptian J. Chem.* 2021. V. 64. P. 22. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.45694.2933>
 23. *Spinola V., Pinto J., Castilho P.C.* Identification and quantification of phenolic compounds of selected fruits from Madeira Island by HPLC-DAD-ESI-MSn and screening for their antioxidant activity // *Food Chem.* 2015. V. 173. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.163>
 24. *Razgonova M.P., Tekutyeva L.A., Podvolotskaya A.B., Stepanchikina V.D., Zakharenko A.M., Golokhvast K.S.* *Zostera marina* L. supercritical CO₂-extraction and mass spectrometric characterization of chemical constituents recovered from seagrass // *Separations.* 2022. V. 9. P. 182. <https://doi.org/10.3390/separations9070182>
 25. *Cavaliere C., Foglia P., Pastorini E., Samperi R., Laganà A.* Identification and mass spectrometric characterization of glycosylated flavonoids in *Triticum durum* plants by high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2005. V. 19. P. 3143. <https://doi.org/10.1002/rcm.2185>
 26. *Chandrasekara A., Shahidi F.* Determination of antioxidant activity in free and hydrolyzed fractions of millet grains and characterization of their phenolic profiles by HPLC-DAD-ESI-MSn // *J. Functional Foods.* 2011. V. 3. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.03.007>
 27. *Yin N.-W., Wang S.-X., Jia L.-D., Zhu M.-C., Yang J., Zhou B.-J., Yin J.-M., Lu K., Wang R., Li J.-N., Qu C.-M.* Identification and characterization of major constituents in different-colored rapeseed petals by UPLC–HESI-MS/MS // *Agricult. Food Chem.* 2019. V. 67. P. 11053. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b05046>
 28. *Sobeh M., Mahmoud M.F., Abdelfattah M.A.O., Cheng H., El-Shazly A.M., Wink M.* A proanthocyanidin-rich extract from *Cassia abbreviata* exhibits antioxidant and hepatoprotective activities *in vivo* // *J. Ethnopharmacol.* 2018. V. 213. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.11.007>
 29. *Qin D., Wang Q., Li H., Jiang X., Fang K., Wang Q., Li B., Pan C., Wu H.* Identification of key metabolites based on non-targeted metabolomics and chemometrics analyses provides insights into bitterness in Kucha [*Camellia kucha* (Chang et Wang) Chang] // *Food Res. Int.* 2020. V. 138. P. 109789. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109789>
 30. *Qin D., Wang Q., Li H., Jiang X., Fang K., Wang Q., Li B., Pan C., Wu H.* Chemical constituents of radix *Actinidia chinensis* planch by UPLC–QTOF–MS // *Biomedical Chromatography.* Wiley. 2021. e5103. <https://doi.org/10.1002/bmc.5103>
 31. *Yin Y., Zhang K., Wei L., Chen D., Chen Q., Jiao M., Li X., Huang J., Gong Z., Kang N., Li F.* The molecular mechanism of antioxidation of huolisu oral liquid based on serum analysis and network analysis // *Frontiers in Pharma.* 2021. V. 12. P. 710976. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.710976>
 32. *Serrano C.A., Villena G.K., Rodriguez E.F.* Phytochemical profile and rosmarinic acid purification from two Peruvian *Lepechinia* Willd. species (Salviinae, Mentheae, Lamiaceae) // *Sci. Reports.* 2021. V. 11. P. 7260. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86692-3>
 33. *Eklund P.C., Backman M. J., Kronberg L.A., Smeds A.I., Sjöholm R.E.* Identification of lignans by liquid chromatography-electrospray ionization ion-trap mass spectrometry // *J. Mass Spectr.* 2008. V. 43. P. 97. <https://doi.org/10.1002/jms.1276>
 34. *Ruiz A., Hermosín-Gutiérrez I., Vergara C., von Baer D., Zapata M., Hitschfeld A., Obando L., Mardones C.* Anthocyanin profiles in south Patagonian wild berries by HPLC-DAD-ESI-MS/MS // *Food Res. Int.* 2013. V. 51. P. 706. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.043>