

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ
РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В РАСТЕНИЯХ ВИДОВ *CIRSIUM ESCULENTUM*, *CIRSIUM
SERRATULOIDES* И *ANCATHIA IGNIARIA* (ASTERACEAE)

© 2022 г. Е. А. Кастерова¹ *, Е. С. Прокопьева¹, А. Е. Мудрикова¹, С. С. Кравцова¹

¹Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет, г. Томск, Россия

*e-mail: evgenia.kasterova@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

В связи с выделением *Ancathia igniaria* (Spreng.) DC. (*Cirsium igniarium* Spreng.) на основании филогенетических данных из рода *Cirsium* в монотипный род, интерес представляло выявить хемотаксономические различия компонентного состава полифенольного комплекса. Поскольку фенольные соединения имеют хемотаксономическое значение в ряде родов и семейств, предпринят сравнительный анализ компонентного состава полифенольного комплекса трех видов, два из которых *Cirsium serratuloides* (L.) Hill и *Ancathia igniaria* изучены впервые. Идентификацию соединений проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сравнении со стандартными образцами. Сравнительный анализ компонентного состава фенольных соединений показал, что растения рода *Cirsium* близки по составу простых фенолов, но содержат различные наборы флавоноидов. Установлено, что надземные части изученных видов содержат по 6–8 соединений фенольной природы, из которых три простых полифенола общие: сирингин, хлорогеновая кислота и этилгаллат. Флавоноидный профиль надземной части растений видов *Cirsium* включает рутин и видоспецифичные для *C. serratuloides* цинарозид, кверцетин-3-*O*-β-*D*-диглюкозид-*O*-α-*L*-рамнозид, для *C. esculentum* (Siev.) C.A. Mey. — салипурпозид, гиперозид. В экстракте надземной части *A. igniaria* выявлены цинарозид, как в *C. serratuloides*, хризин 7-*O*-глюкозид и эриодиктиол. Еще большее различие флавоноидного профиля выявлено между родами *Cirsium* и *Ancathia*. Данные по составу фенольных соединений важны как в целях хемосистематики, так и для использования растений в качестве лекарственного сырья. Спектрофотометрическим методом определено суммарное содержание кумаринов, агликонов и гликозидов флавоноидов в изученных видах. Содержание флавоноидов и кумаринов в надземной части *C. esculentum* и *C. serratuloides* сопоставимо и превышает их содержание в надземной части *A. igniaria*. Показано, что *A. igniaria* отличается от представителей рода *Cirsium* по составу и содержанию фенольных соединений.

Ключевые слова: *Cirsium serratuloides*, *Cirsium esculentum*, *Ancathia igniaria*, флавоноиды, кумарины, фенолкарбоновые кислоты, спектрофотометрия, ВЭЖХ

DOI: 10.31857/S0033994622030062

В настоящее время в качестве лекарственного сырья широко используют растения. Значительный интерес представляют природные полифенольные соединения (флавоноиды и их гликозиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарины, дубильные вещества и др.), обуславливающие биологическую активность лекарственного сырья. Их состав и количественное содержание определяет ареал растения и, согласно теории хемотаксономии, может иметь общие черты у растений одного рода [1]. Флавоноиды широко известны благодаря своей антиоксидантной активности. В соответствии с общепринятой точкой зрения, антиоксидантные свойства флавоноидов основаны на их способности служить ловушками для свободных радика-

лов, а также хелатировать ионы металлов, участвующих в перекисном окислении [2, 3]. Фенольные соединения способны взаимодействовать с гидроксильными и пероксильными радикалами липидов (алкоксилами) благодаря их способности отдавать электрон (или атом) водорода. В результате образуются радикалы фенолов — феноксины, которые не участвуют в распространении окислительного процесса. Это связано с уникальной структурой их молекул, в которой происходит делокализация неспаренного электрона, что приводит к стабилизации свободных радикалов.

Во всем мире активно исследуют действие богатых флавоноидами растительных экстрактов и

отдельных флавоноидов. На основе флавоноидов возможно создание новых высокоактивных лекарственных препаратов, обладающих противовоспалительной, противовирусной, антиканцерогенной, антипаразитарной или бактерицидной активностью [3]. Благодаря способности флавоноидов подавлять работу механизмов множественной лекарственной устойчивости, ученые создают и испытывают новые антибиотики, а также агенты, способствующие усилению действия других лекарств [3]. В связи с перспективами использования флавоноидов в медицине, в настоящее время наблюдается значительный рост интереса к изучению флавоноидов, за последние три десятилетия число исследований в этой области составляет от 8000 до 10000 публикаций в год (по данным PubMed) [4].

Растения рода *Cirsium* нашли широкое применение в традиционной медицине в качестве лекарственного сырья, обладающего антибактериальной, ноотропной, противовоспалительной и рядом других активностей, кроме того, виды активно используют в народной медицине в качестве противоязвенных, противовоспалительных, ранозаживляющих и др. средств [5]. Для растений вида бодяк съедобный *C. esculentum* (Siev.) С.А. Меу. указано наличие противовоспалительных и ранозаживляющих свойств, возможность стимуляции эритропоэза [5]. Растения вида *C. vulgare* (Savi) Ten. проявляют большой спектр биологических свойств (обезболивающее, противовоспалительное, спазмолитическое и т.д.) и их активно используют в народной медицине.

Согласно базе данных The Plant List, род *Cirsium* представлен 481 видом, 14 из которых произрастает на территории Сибири [6, 7]. Анализ литературных данных показал, что сибирские представители рода изучены фрагментарно, имеются данные о содержании флавоноидов только в 7 видах, для представителей рода *Cirsium* в целом характерно наличие лютеолина, апигенина, рутина, кверцетина, гиперозида, линарина (табл. 1). Также для видов рода характерно присутствие ряда кислот — хлорогеновой, галловой и кофейной.

Данные по содержанию фенольных соединений видами рода *Cirsium* носят единичный характер, польскими учеными установлено содержание для *C. arvense* — 3.10% и *C. vulgare* — 2.1% [8, 9]. Данных по содержанию кумаринов в изучаемых растениях в литературе не обнаружено.

Вид анкафия огненная *A. igniaria* (Spreng.) DC. [6] ранее принадлежал к роду *Cirsium*, сейчас этот вид вынесен в отдельный род, представленный единственным видом. Компонентный состав растений *A. igniaria* практически не изучен. Имеются литературные данные о наличии у вида только стероидов и тритерпеновых гликозидов [5, 10]. В единственном исследовании найдены данные

по содержанию фенольных соединений в *A. igniaria* — 0.17 мг/г экстракта (в пересчете на рутин) [11]. Компонентный состав *C. esculentum* мало изучен, фенольные соединения бодяка серпуховидного *C. serratuloides* (L.) Hill и *A. igniaria* изучены впервые. Интерес представляло сравнение состава и содержания фенольных соединений *A. igniaria*, *C. serratuloides* и *C. esculentum*.

Цель данной работы — определение состава полифенольных соединений в растениях видов *C. esculentum*, *C. serratuloides*, *A. igniaria*, сравнение компонентного состава данных видов, анализ правомерности выделения *A. igniaria* в монотипный род.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалами для исследования послужили растения видов *Cirsium esculentum* (Хакасия, Ширинский р-н, с. Соленозерное, сырой луг по берегу озера); *Cirsium serratuloides* (Шебалинский р-н, нижнее течение р. Сорлык, остепненный луг); *A. igniaria* (Республика Алтай, Кош-Агачский р-н, окр. с. Чеган-Узун, каменистый южный склон, опустыненная степь) (рис. 1). Исследуемые виды собраны в фазу плодоношения, в связи с тем, что данная фаза развития выпала на время сбора растительного сырья из природных популяций (середина и конец июля). На фазу сбора растения повлияло раннее начало весны. Для анализа собирали надземную часть 15–20 образцов каждого вида. Образцы растений высушивали в затененных местах во время экспедиции до воздушно-сухого состояния. Измельчение сухого сырья проводили с помощью универсальной роторной ножевой лабораторной мельницы ЛМ 201 с размольной камерой, охлаждаемой водой (ООО “Плаун”, Россия). Размер частиц размолотого образца составлял не более 1 мм.

Выделение флавоноидов. Для выделения флавоноидов использовали трехкратную экстракцию 70% этиловым спиртом воздушно-сухого сырья в течение 30 мин на водяной бане при $T = 50–60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные экстракты объединяли, трехкратно промывали гексаном для удаления липофильных веществ и далее определяли оптическую плотность.

Выделение свободных агликонов. Для выделения суммарного содержания свободных агликонов полученные экстракты после определения суммарного содержания флавоноидов упаривали до сухого остатка на ротационном испарителе ИКА RV 10 (Германия). Сухой остаток экстрагировали диэтиловым эфиром, раствор количественно переносили в колбу с притертой пробкой (50 мл) и доводили до метки эфиром, после чего определяли оптическую плотность.

Таблица 1. Фенольные соединения сибирских видов рода *Cirsium*
Table 1. Phenolic compounds of Siberian species of the genus *Cirsium*

№	Вид Species	Фенольные соединения Phenolic compounds	Источник References
1	<i>C. canum</i>	Кофейная, хлорогеновая, кумаровая, протокатехиновая, <i>n</i> -гидроксibenзойная, ванилиновая, <i>транс</i> -коричная кислоты, лютеолин, лютеолин-7-глюкозид, апигенин, апигенин-7-глюкозид, кемпферол, кемпферол-3-глюкозид, линарин, рутозид; Caffeic, chlorogenic, <i>p</i> -coumaric, protocatechic, <i>p</i> -hydroxybenzoic, vanillic, <i>trans</i> -cinnamic acids, luteolin, luteolin-7-glucoside, apigenin, apigenin-7-glucoside, kaempferol, kaempferol-3-glucoside, linarin, rutoside	12, 13
2	<i>C. esculentum</i>	Хлорогеновая кислота, рутин, линарин, пектолинарин, апигенин, цирсимаритрин, кемпферол, линарин, лютеолин, пектолинарин, кверцетин; Chlorogenic acid, rutin, linarin, pectolinarin, apigenin, cirsimaritrin, kaempferol, linarin, luteolin, pectolinarin, quercetin	5, 14
3	<i>C. heterophyllum</i>	7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -глюкуронопиранозид, 4'- <i>O</i> -глюкозид лютеолина; 7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucuronopyranoside, 4'- <i>O</i> -luteolin glucoside	5
4	<i>C. palustre</i>	Эриодиктиол 7- <i>O</i> -глюкозид, 6-гидроксилютеолин 7- <i>O</i> -глюкозид, лютеолин 7- <i>O</i> -глюкозид, нарингенин 7- <i>O</i> -β-глюкозид, 7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -глюкуронопиранозид лютеолина, лютеолин, лютеолин 7- <i>O</i> -β-глюкозид, апигенин 7- <i>O</i> -β-глюкозид, 6-гидроксилютеолин 7- <i>O</i> -β-глюкозид, скутеллярин 7- <i>O</i> -β-глюкозид, сорбифолин, педалитин, изокемпферид, трицин, лютеолин, 7- <i>O</i> -(6"-метилглюкуронид), 7- <i>O</i> -глюкозид и 7- <i>O</i> -глюкуронид апигенина, 7- <i>O</i> -глюкозид кемпфера, 7- <i>O</i> -глюкозид гиспидулина, 3- <i>O</i> -глюкозид кемпферола, галловая, протокатеховая, хлорогеновая, <i>n</i> -гидроксibenзойная кислоты; Eriodictyol 7- <i>O</i> -glucoside, 6-hydroxyluteolin 7- <i>O</i> -glucoside, luteolin 7- <i>O</i> -glucoside, naringenin 7- <i>O</i> -β-glucoside, 7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucuronopyranoside luteolin, luteolin, luteolin 7- <i>O</i> -β-glucoside, apigenin 7- <i>O</i> -β-glucoside, 6-hydroxyluteolin 7- <i>O</i> -β-glucoside, scutellarin 7- <i>O</i> -β-glucoside, sorbifolin, pedalitin, isokempferide, triclin, luteolin, 7- <i>O</i> -(6"-methylglucuronide), 7- <i>O</i> -glucoside and 7- <i>O</i> -glucuronide apigenin, 7- <i>O</i> -glucoside kempferide, 7- <i>O</i> -glucoside hispidulin, 3- <i>O</i> -glucoside kaempferol, gallic, protocatechuic, chlorogenic, <i>p</i> -hydroxybenzoic acids	5, 15–18
5	<i>C. pendulum</i>	5- <i>O</i> -глюкозид лютеолина, 7- <i>O</i> -глюкозид лютеолина, 7- <i>O</i> -нооспеперидозид лютеолина, лютеолин, пектолинарин, апигенин, хлорогеновая кислота, метилхлорогенат, цирсимарин, линарин; 5- <i>O</i> -luteolin glucoside, 7- <i>O</i> -luteolin glucoside, 7- <i>O</i> -noospeperidoside luteolin, luteolin, pectolinarin, apigenin, chlorogenic acid, methylchlorogenate, cirsimarinarin, linarin	19

Таблица 1. Окончание / Table 1. Ending

№	Вид Species	Фенольные соединения Phenolic compounds	Источник References
6	<i>C. setosum</i>	<p>Линарин, рутин, гиперин, акацетин, акациин, астрагалин, диосметин, хиспидулин, апигенин, нарингенин, хесперидин, лютеолин, кверцетин, рамнозид, мирицетин, кемпферол, сиригин, изокемпферид, трицинпротокатехиновая, кофейная, хлорогеновая, кумаровая кислоты, 4',5,6-тригидрокси-7-метоксифлавоны, 4',5-дигидрокси-7,8-диметоксифлавоны, сорбифолин-6-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, каемпферол-7-<i>O</i>-α-L-рамнозид, кверцетин-3-<i>O</i>-β-D-глюкозил-7-<i>O</i>-α-L-мирицетин-3-<i>O</i>-β-D-глюкозид, 5,7-дигидрокси-3',4'-диметоксифлавоны, 3',4',5-тригидрокси-3,7-диметоксифлавоны, 3',3,4',5-тетрагидрокси-7-метоксифлавоны, 3'-гидрокси-4',5,7-триметоксифлавоны, 7-гидрокси-3',4',5-триметоксифлавоны, 4',5-дигидрокси-2',3',7,8-тетраметоксифлавоны, 5-гидрокси-2',3',7,8-тетраметоксифлавоны;</p> <p>Linarin, rutin, hyperin, acacetin, acacin, astragalinal, diosmetin, hispidulin, apigenin, naringenin, hesperidin, luteolin, quercetin, rhamnoside, myricetin, kaempferol, syringin, isokempferide, triclinprotocatechic, caffeic, chlorogenic, coumaric acids, 4',5,6-trihydroxy-7-methoxyflavone, 4',5-dihydroxy-7,8-dimethoxyflavone, sorbifolin-6-<i>O</i>-β-glucopyranoside, kaempferol-7-<i>O</i>-α-L-rhamnoside, quercetin-3-<i>O</i>-β-D-glucosyl-7-<i>O</i>-α-L-myricetin-3-<i>O</i>-β-D-glucoside, 5,7-dihydroxy-3',4'-dimethoxyflavone, 3',4',5-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone, 3',3,4',5-tetrahydroxy-7-methoxyflavone, 3'-hydroxy-4',5,7-trimethoxyflavone, 7-hydroxy-3',4',5-trimethoxyflavone, 4',5-dihydroxy-2',3',7,8-tetramethoxyflavone, 5-hydroxy-2',3',7,8-tetramethoxyflavone</p>	5, 20–22
7	<i>C. vulgare</i>	<p>Лютеолин, лютеолин-7-гликозид, лютеолин-7-<i>O</i>-глюкозид, лютеолин-7-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, лютеолин-5-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, рутин, кверцетин, кверцетин-3-<i>O</i>-глюкозид, линарин, апигенин, апигенин-7-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, апигенин-7-<i>O</i>-глюкозид, апигенин-7-<i>O</i>-глюкоронид, апигенин-7-<i>O</i>-метилглюкоронид, кемпферол-3-<i>O</i>-галактозид, кемпферол-3-<i>O</i>-рамнозид, кемпферол-3-<i>O</i>-метилэфир, кемпферол-3-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, гиперозид, хиспидулин-7-<i>O</i>-β-D-глюкопиранозид, линарин, хлорогеновая, неохлорогеновая, <i>p</i>-кумаровая, кофейная, <i>p</i>-оксибензойная, ванилиновая, сиреневая, протокатеховая кислоты;</p> <p>Luteolin, luteolin-7-glycoside, luteolin-7-<i>O</i>-glucoside, luteolin-7-<i>O</i>-β-D-glucopyranoside, luteolin-5-<i>O</i>-β-D-glucopyranoside, rutin, quercetin, quercetin-3-<i>O</i>-glucoside, linarin, apigenin, apigenin-7-<i>O</i>-β-D-glucopyranoside, apigenin-7-<i>O</i>-glucoside, apigenin-7-<i>O</i>-glucuronide, apigenin-7-<i>O</i>-methylglucuronide, kaempferol-3-<i>O</i>-galactoside, kaempferol-3-<i>O</i>-rhamnoside, kaempferol-3-<i>O</i>-methyl ether, kaempferol-3-<i>O</i>-β-D-glucopyranoside, hyperoside, hispidulin-7-<i>O</i>-β-D-glucopyranoside, linarin, chlorogenic, neochlorogenic, <i>p</i>-coumaric, caffeic, <i>p</i>-hydroxybenzoic, vanillic, lilac, protocatechic acids</p>	5, 8, 9, 23

*Cirsium esculentum**Cirsium serratuloides**Anacardium occidentale*

Рис. 1. Объекты исследования (фото А.Л. Эбеля).
 Fig. 1. Studied objects (photo by A.L. Ebel).

Гидролиз гликозидов флавоноидов. Для выделения агликонов использовали методику [24], согласно которой экстракцию этанолом проводили совместно с кислотным гидролизом концентрированной соляной кислотой. Полученные экстракты упаривали до сухого остатка на ротационном испарителе IKA RV 10 (Германия). Сухой остаток экстрагировали диэтиловым эфиром, раствор количественно переносили в колбу с притертой пробкой (50 мл) и доводили до метки эфиром, после чего определяли оптическую плотность.

Количественное определение суммарного содержания флавоноидов спектрофотометрическим методом. Для количественной оценки суммарного содержания флавоноидов использовали методику [25], согласно которой определение проводят по реакции образования окрашенного комплекса с хлористым алюминием. Количественное определение флавоноидов в спиртовых экстрактах исследуемых растений проводили на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 v.2.0 (Agilent Technologies, USA) при длине волны 414 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Измерения проводили относительно стандартов: ГСО рутина (Sigma-Aldrich, содержание основного компонента более 90%) (для экстрактов без гидролиза) и ГСО кверцетина (Sigma-Aldrich, содержание основного компонента более 95%) (для экстрактов с гидролизом).

Содержание флавоноидов рассчитывали по формуле:

$$X = 100 \times \frac{DKm_s}{D_s K_s m} \quad (1)$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора; K – коэффициент разбавления исследуемого раствора; m – масса сырья, г; D_s – оптическая плотность контрольного раствора; K_s – ко-

эффициент разбавления контрольного раствора; m_s – масса стандарта, г.

Количественное определение суммарного содержания кумаринов спектрофотометрическим методом. Для количественной оценки суммарного содержания кумаринов использовали методики [26, 27], согласно которым определение проводят после спиртовой экстракции воздушно-сухого сырья с добавлением концентрированной соляной кислоты. Раствор сравнения – спирт этиловый 96%. Количественное определение кумаринов в спиртовых экстрактах исследуемых растений проводили при длине волны 270 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Измерения проводили относительно стандарта ГСО кумарина (Sigma Aldrich, содержание основного компонента более 90%). Содержание кумаринов (в % от массы воздушно-сухого сырья) рассчитывали по формуле (1).

Анализ полифенольных соединений методом ВЭЖХ. Для определения флавоноидного состава и содержания использовали метод ОФ ВЭЖХ. Точную навеску анализируемого растения (около 1 г) экстрагировали трехкратно 70% этиловым спиртом (соотношение сырье–экстрагент 1 : 20, время экстракции 30 минут) на водяной бане при $T = 50\text{--}60^\circ\text{C}$. Экстракты концентрировали на ротационном испарителе (IKA RV 10, Германия) при нагреве до 50°C . Анализ проводили на хроматографе Shimadzu LC-20AD (Япония) с диодно-матричным детектором SPD-M20A и колонкой Perfect Sil Target ODS-3 (250×4.6 мм, зернение 5 мкм). Элюент А: смесь ацетонитрила, изопропилового спирта (5 : 2 v/v), элюент В: 0.1% трифторуксусная кислота. Время анализа 60 мин. Скорость элюирования 1 мл/мин. Режим элюирования: градиент низкого давления; программа градиента: 0–40 мин 15–35% элюент А, 40–60 мин 35% элюент А. Объем пробы 5 мкл.

Реконструкцию хроматограмм проводили при длинах волн 272, 330, 360 нм. Обращенно-фазо-

Таблица 2. Содержание полифенолов (мас. %) в изученных видах *Cirsium serratuloides*, *C. esculentum* и *Ancathia igniaria* (% на абс. сух. сырье)**Table 2.** Content of polyphenol compounds (wt %) in *Cirsium serratuloides*, *C. esculentum* and *Ancathia igniaria* (% on dry weight basis)

Полифенолы Polyphenol compounds	<i>C. serratuloides</i>	<i>C. esculentum</i>	<i>A. igniaria</i>
Флавоноиды Flavonoids	1.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.23 ± 0.02
Свободные агликоны Free aglycones	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.03 ± 0.01
Флавоноиды в форме агликонов Flavonoids in the form of aglycones	0.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.09 ± 0.01
Кумарины Coumarins	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1

Примечание: данные представлены в виде среднего арифметического и стандартной ошибки ($m \pm SEM$).

Note: Data are expressed as arithmetic mean and standard error ($m \pm SEM$).

вая хроматография позволяет проводить детектирование в широком УФ-диапазоне, полученные данные показывают присутствие соединений различного класса, в пределах одного анализа. Идентификацию соединений проводили по временам удерживания и спектральным характеристикам путем сравнения с аналогичными показателями стандартных образцов. При идентификации соединений допускали различия времен удерживания компонентов экстрактов и образцов до 5%. Концентрацию веществ определяли по методу абсолютной градуировки в пересчете на рутин. В работе использованы коммерческие образцы веществ сравнения, чистота которых составляет 91–95% (Lachema, Huike Phytopharm, Geneham Pharmaceutical, Sigma Aldrich).

Статистический анализ. Исследования проводили в трех параллельных определениях, результаты количественного анализа флавоноидов и кумаринов представлены в виде среднего результата и \pm стандартного отклонения, *SD*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ данных о содержании полифенолов показал, что надземная часть вида *C. serratuloides* отличается наибольшим суммарным содержанием флавоноидов (1.6%), свободных агликонов (0.1%) и суммарным содержанием флавоноидов в форме агликонов (0.8%) (табл. 2). В этанольном экстракте надземной части *A. igniaria* установлено наименьшее содержание всех исследуемых групп веществ. Интересно отметить, что два изученных вида *Cirsium* близки по содержанию свободных агликонов (0.1–0.2%) и кумаринов (1.4–1.5%). Общее содержание флаво-

ноидов в *C. serratuloides* выше, по сравнению с *C. esculentum*. Флавоноиды представлены, главным образом, в виде гликозидов. Надземная часть вида *A. igniaria* накапливала значительно меньший уровень флавоноидов (в 6 раз меньше, чем надземная часть вида *C. esculentum*, в 10 раз меньше *C. serratuloides*).

Результаты ВЭЖХ анализа представлены на рис. 2 и в табл. 2. В растениях *C. esculentum* идентифицировано 7 соединений, в растениях *C. serratuloides* – 8 соединений (рис. 2). Сходство состава надземной части родственных видов *Cirsium* представлено присутствием сирингина, 3,4-дигидроксibenзойной и хлорогеновой кислотами, этилгаллатом, а также рутином. В надземной части *C. esculentum* дополнительно к соединениям, обнаруженным в работе [14], найдены 3 соединения: 3,4-дигидроксibenзойная кислота, салипурпозид, гиперозид. В надземной части *C. esculentum* впервые обнаружены сирингин, 4-дигидроксibenзойная кислота, этилгаллат и салипурпозид, а также идентифицированы уже ранее найденные в других работах рутин и хлорогеновая кислота [5].

Компонентный анализ надземной части *A. igniaria* выявил 6 соединений фенольной природы, из которых три компонента общие с надземной частью видов *Cirsium*: сирингин, хлорогеновая кислота и этилгаллат (рис. 2). Следует отметить, что большее отличие выявлено в составе флавоноидов. В надземной части вида *C. esculentum* обнаружен рутин, салипурпозид, гиперозид, в надземной части *C. serratuloides* – рутин, цинарозид, кверцетин-3-*O*- β -*D*-диглюкозид-*O*- α -*L*-рамнозид, кверцетин, тогда как в *A. igniaria* цинарозид, хризин-7-*O*-глюкозид, эриодиктиол. Изучение

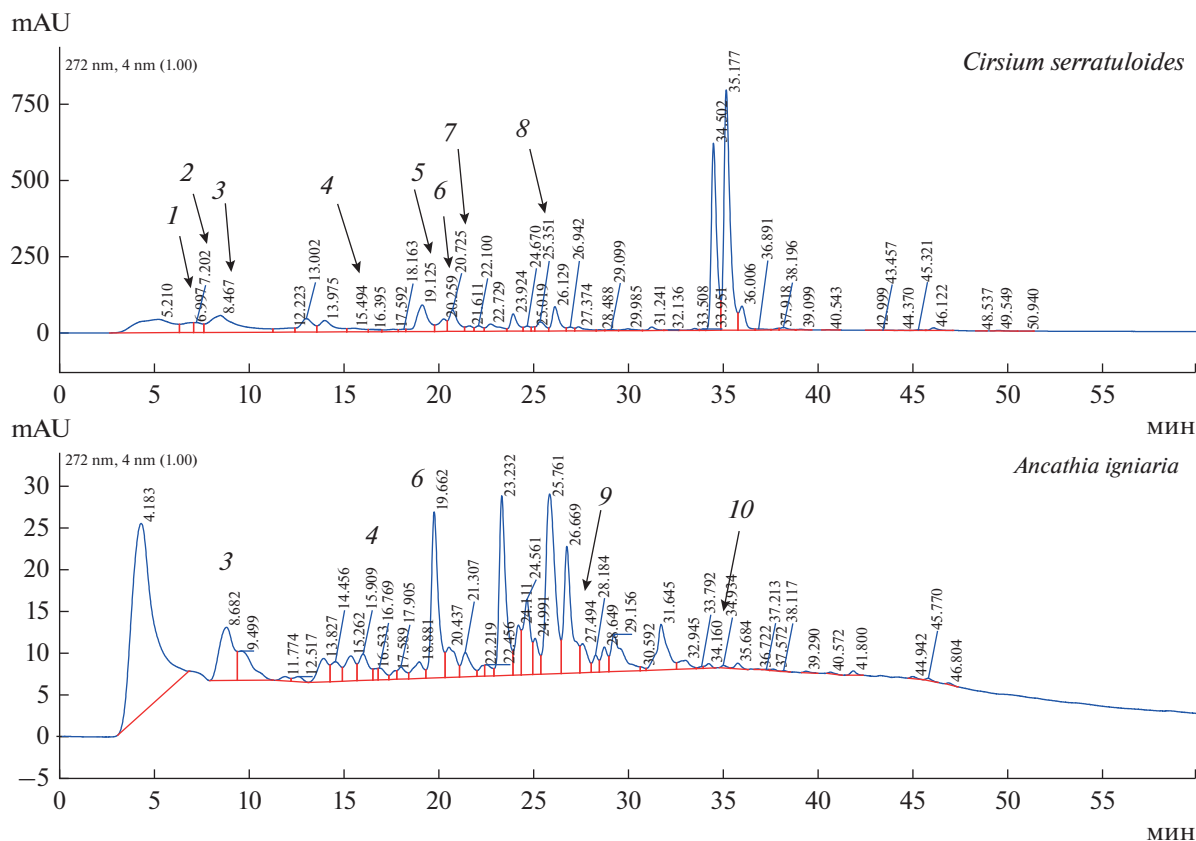


Рис. 2. Хроматограммы водно-этанольных экстрактов изученных видов *Cirsium serratuloides* и *Anacathia igniaria*.

1 – синрингин, 2 – 3,4-дигидроксibenзойная кислота, 3 – хлорогеновая кислота, 4 – этилгаллат, 5 – рутин, 6 – цинарозид, 7 – кверцетин-3-*O*-β-*D*-диглюкозид-*O*-α-*L*-рамнозид, 8 – кверцетин, 9 – хризин-7-*O*-глюкозид, 10 – эриодиктиол.

Fig. 2. Chromatograms of aqueous ethanol extracts of *Cirsium serratuloides* and *Anacathia igniaria*.

1 – syringin, 2 – 3,4-dihydroxybenzoic acid, 3 – chlorogenic acid, 4 – ethyl gallate, 5 – rutin, 6 – cynaroside, 7 – quercetin-3-*O*-β-*D*-diglucoside-*O*-α-*L*-rhamnoside, 8 – quercetin, 9 – chrysin 7-*O*-glucoside, 10 – eriodictyol.

содержания индивидуальных компонентов показало, обнаруженные соединения характеризуются как минорные (0.01–0.04%), наибольшим содержанием – хлорогеновая кислота (0.2–0.4%) (табл. 3).

Содержание флавоноидов и кумаринов в надземной части *A. igniaria* (0.2, 1.2% соответственно) одно из наименьших, среди всех изученных в данном исследовании видов (табл. 2). Возможно, различия в компонентном составе фенольных соединений в надземной части растений подтверждают правомерность выделения *Anacathia igniaria* в отдельный род. Данное предположение нуждается в проведении дальнейших исследований компонентного состава надземной части вида *Anacathia igniaria* и видов рода *Cirsium*. Помимо этого, в работе, в связи с отсутствием стандартов, не удалось идентифицировать ряд мажорных компонентов, обнаруженных в этанольных экстрактах надземной части исследуемых видов, однако на основе спектров поглощения, установлена их

принадлежность группе флавоноидов (полосы поглощения 255 и 330, 270 и 332 нм).

Таким образом, изучен состав фенольных соединений надземной части растений *C. esculentum*, *C. serratuloides* и *A. igniaria*. Изучаемые растения близки по составу простых фенолов, но имеют различный набор флавоноидов и содержание кумаринов. В надземной части *C. serratuloides* отмечен более богатый состав и содержание флавоноидов по сравнению с другими изученными видами. Компонентный состав флавоноидов надземной части *A. igniaria* в основном отличается от надземной части видов рода *Cirsium*.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом установлено суммарное содержание кумаринов, флавоноидов, свободных агликонов и флавоноидов в форме агликонов в надземной части растений *Cirsium esculentum*, *Cirsium serratuloides* и *A. igniaria*.

Таблица 3. Содержание фенольных соединений в изученных видах *Cirsium serratuloides*, *C. esculentum* и *Ancathia igniaria* (% на абс. сух. сырье, средние арифметические значения)**Table 3.** Content of phenolic compounds in *Cirsium serratuloides*, *C. esculentum* and *Ancathia igniaria* (% on dry weight basis, arithmetic mean values)

№	Соединение Compounds	<i>A. igniaria</i>	<i>C. esculentum</i>	<i>C. serratuloides</i>
1	Сирингин Syringin	0.03	0.1	0.1
2	3,4-дигидроксibenзойная кислота 3,4-dihydroxybenzoic acid	—	0.003	0.1
3	Хлорогеновая кислота Chlorogenic acid	0.2	0.4	0.4
4	Этилгаллат Ethyl gallate	0.03	0.04	0.04
5	Рутин Rutin	—	0.1	0.2
6	Цинарозид Cynaroside	0.1	—	0.1
7	Кверцетин-3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -диглюкозид- <i>O</i> -α- <i>L</i> -рамнозид Quercetin-3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -diglucoside- <i>O</i> -α- <i>L</i> -rhamnoside	—	—	0.1
8	Кверцетин Quercetin	—	—	0.1
9	Хризин 7- <i>O</i> -глюкозид Chrysin 7- <i>O</i> -glucoside	0.04	—	—
10	Эриодиктиол Eriodictyol	0.002	—	—
11	Салипурпозид Salipurposide	—	0.02	—
12	Гиперозид Hyperoside	—	0.03	—

Фенольный профиль надземной части *C. serratuloides* и *A. igniaria* изучен впервые.

2. Методом ВЭЖХ идентифицировано 12 (общих и видоспецифичных) фенольных соединений: в растениях *C. serratuloides* — 8, *C. esculentum* — 7, и в *A. igniaria* — 6.

3. Различия в компонентном составе и содержании флавоноидов и кумаринов изученных ви-

дов позволяют предположить правомерность выделения *Ancathia igniaria* в отдельный род *Ancathia*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWM-2020-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куркин В.А. 2007. Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических вузов (факультетов.). Самара. 1239 с.
2. Племенков В.В. 2001. Введение в химию природных соединений. Казань. 376 с.
3. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдралилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. 2013. Пушино. 310 с.
4. National Center for Biotechnology Information. <http://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>
5. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. 2013. Т. 5. Семейство Asteraceae (Compositae). СПб.; М. 312 с.
6. The Plant List 2013. <http://www.theplantlist.org>

7. *Флора Сибири*. 1997. Т. 13. Asteraceae (Compositae). Новосибирск. 472 с.
8. *Попова Я.В., Мазулин А.В.* 2015. Спектрофотометрическое определение содержания флавоноидов в траве *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. и *Cirsium arvense* (L.) Scop. – Молодий вчений. 5: 48–50. <http://molodyucheny.in.ua/files/journal/2015/5/135.pdf> (на украинском)
9. *Попова Я.В., Мазулин А.В., Мазулин Г.В., Опрошанская Т.В.* 2016. Фитохимическое изучение полифенольных соединений травы *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. флоры Украины. – Актуальные вопросы фармацевтической и медицинской науки и практики. 1(20): 52–56. (на украинском) <https://doi.org/10.14739/2409-2932.2016.1.62052>
10. *Adekenov S.M., Abdykalykov M.A., Turmukhambetov A.Zh., Kadirberlina G.M.* 1987. Sitosterol and triterpenoids from *Ancathia igniaria*. – Chem. Nat. Compd. 23(5): 642. <https://doi.org/10.1007/BF00598704>
11. *Куатбаев О.У.* 2015. Изучение антиоксидантного действия экстрактов растений рода *Silene* L. *in vitro*. – Вестник карагандинского государственного индустриального университета. 1(8): 90–94. <https://drive.google.com/file/d/1Rlm4gObgRnCDMlyRffixLWAHD2udxZu9/view>
12. *Kozyra M., Biernasiuk A., Malm A., Chowanec M.* 2015. Chemical compositions and antibacterial activity of extracts obtained from the inflorescences of *Cirsium canum* (L.) All. – Nat. Prod. Res. 29(21): 2059–2063. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1030341>
13. *Hawrył A., Ziobro A., Świeboda R., Hawrył M., Waksmundzka-Hajnos M.* 2016. TLC Profiles of Selected *Cirsium* Species with Chemometrics in Construction of Their Fingerprints. – J. Chromatogr. Sci. 54(7): 1096–1104. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw064>
14. *Kasterova E., Zibareva L., Revushkin A.* 2019. Secondary metabolites of some Siberian species of plants tribe *Cynareae* (Asteraceae). – S. Afr. J. Bot. 125: 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.06.022>
15. *Nazaruk J., Czechowska S., Markiewicz R., Borawska M.* 2008. Polyphenolic compounds and *in vitro* antimicrobial and antioxidant activity of aqueous extracts from leaves of some *Cirsium* species. – Nat. Prod. Res. 22(18): 1583–1588. <https://doi.org/10.1080/14786410701825053>
16. *Nazaruk J., Galicka A.* 2014. The influence of selected flavonoids from the leaves of *Cirsium palustre* (L.) Scop. on collagen expression in human skin fibroblasts. – Phytother. Res. 28(9): 1399–1405. <https://doi.org/10.1002/ptr.5143>
17. *Malejko J., Nalewajko-Sieliwoniuk E., Nazaruk J., Siniło J., Kojło A.* 2014. Determination of the total polyphenolic content in *Cirsium palustre* (L.) leaves extracts with manganese (IV) chemiluminescence detection. – Food Chem. 152: 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.138>
18. *Nalewajko-Sieliwoniuk E., Malejko J., Mozolewska M., Wołyniec E., Nazaruk J.* 2015. Determination of polyphenolic compounds in *Cirsium palustre* (L.) extracts by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. – Talanta. 133: 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.062>
19. *Thao N.T., Cuong T., Hung T., Lee J., Na M., Son J., Jung H., Fang Z., Woo M., Choi J., Min B.* 2011. Simultaneous determination of bioactive flavonoids in some selected Korean thistles by high-performance liquid chromatography. – Arch. Pharm. Res. 34(3): 455–461. <https://doi.org/10.1007/s12272-011-0314-x>
20. *Loizzo M.R., Statti G., Tundis R., Conforti F., Ando' S., Menichini F.* 2004. Antimicrobial activity and cytotoxicity of *Cirsium tenoreanum*. – Fitoterapia. 75(6): 577–580. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2004.03.011>
21. *Sun Q., Chang L., Ren Y., Cao L., Sun Y., Du Y., Shi X., Wang Q., Zhang L.* 2012. Simultaneous analysis of 11 main active components in *Cirsium setosum* based on HPLC-ESI-MS/MS and combined with statistical methods. – J. Sep. Sci. 35(21): 2897–2907. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200359>
22. *Ma Q.G., Wen R., Liu W., Sang Z., Zhang S., Wang Q., Feng Z., Li L., Li Y.* 2016. Studies on flavonoids from *Cirsium setosum*. – China J. Chinese Materia Medica. 5: 868–873. https://caod.oriprobe.com/articles/48167706/Studies_on_flavonoids_from_Cirsium_setosum.htm
23. *Nalewajko-Sieliwoniuk E., Malejko J., Twarowska P., Timoszuk M., Nazaruk J.* 2017. Postcolumn determination of polyphenolic antioxidants in *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. extracts. – J. Sep. Sci. 40(19): 3830–3838. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700496>
24. *Ломбоева С.С., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н.* 2008. Методика количественного определения суммарного содержания флавоноидов в надземной части ортилии однобокой (*Orthilia secunda* (L.) House). – Химия растительного сырья. 2: 65–68. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11530999>
25. *Кравцова С.С., Бочкарева О.В., Хасанов В.В.* 2014. Оценка содержания углеводов, флавоноидов и антиоксидантной активности мыла с растительными добавками. – Химия растительного сырья. 2: 249–253. <https://elibrary.ru/item.asp?id=22266412>

26. Овчинникова С.Я., Губанова Л.Б., Орловская Т.В. 2014. Количественное определение кумаринов в корневищах и корнях любистка лекарственного. – Современные проблемы науки и образования. 1: 7 с. <https://science-education.ru/pdf/2014/1/45.pdf>
27. Федосеева Л.М., Харлампович Т.А. 2012. Разработка методики количественного определения суммы кумаринов в донника лекарственного траве (*Melilotus officinalis* L.). – Химия растительного сырья. 3: 135–141. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18807228>

Comparative Study of the Polyphenolic Compounds Content in the Aerial Parts of *Cirsium esculentum*, *C. serratuloides*, and *Ancathia igniaria* (Asteraceae)

E. A. Kasterova^{a,*}, E. S. Prokopyeva^a, A. E. Mudrikova^a, S. S. Kravtsova^a

^a National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

*e-mail: evgenia.kasterova@yandex.ru

Abstract—As, based of phylogenetic data, *Ancathia igniaria* (Spreng.) DC. (*Cirsium igniarium* Spreng.) was segregated as monotypic genus from the genus *Cirsium*, it was of interest to identify chemotaxonomic differences in the polyphenolic component composition of the plants' aerial parts. Since phenolic compounds have chemotaxonomic significance in a number of genera and families, a comparative analysis of the polyphenolic profiles of *Cirsium esculentum* (Siev.) C.A. Mey., *Cirsium serratuloides* (L.) Hill and *A. igniaria* aerial parts was carried out, for the last two species – for the first time. The compounds were identified using high-performance liquid chromatography (HPLC) by comparison with known standards. A comparative analysis of the species' aerial parts phenolic profiles showed that genus *Cirsium* species have similar composition of simple phenols, but differ in the set of flavonoids. It was found that the studied species contain 6–8 compounds of a phenolic character, of which three simple polyphenols are common: syringin, chlorogenic acid and ethyl gallate. The flavonoid profiles of the aerial parts of both *Cirsium* species include rutin, and species-specific cymaroside and quercetin-3-*O*- β -*D*-diglucoside-*O*- α -*L*-rhamnoside for *C. serratuloides*, and salipurposide and hyperoside – for *C. esculentum*. In the aerial parts extract of *A. igniaria*, cinaroside, as in *C. serratuloides*, chrysin 7-*O*-glucoside and eriodictyol were detected. And even greater difference in flavonoid composition is observed between genera *Cirsium* and *Ancathia*. Data on phenolic compounds composition are important both for using plants as medicinal raw materials, and for chemosystematics. The total content of coumarins, aglycones and flavonoid glycosides in the studied species was determined by the spectrophotometric method. The content of flavonoids and coumarins in *C. esculentum* and *C. serratuloides* is comparable and exceeds their content in *A. igniaria*. Thus, it is shown that *Ancathia igniaria* differs from the genus *Cirsium* in the quantitative and qualitative composition of phenolic compounds.

Keywords: *Cirsium serratuloides*, *Cirsium esculentum*, *Ancathia igniaria*, flavonoids, coumarins, phenolcarboxylic acids, spectrophotometry, HPLC

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was performed within the framework of a state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0721-2020-0019).

REFERENCES

1. Kurkin V.A. 2007. [Pharmacognosy: a textbook for students of pharmaceutical universities (faculties)]. Samara. 1239 p. (In Russian)
2. Plemenkov V.V. 2001. [Introduction to the chemistry of natural compounds]. Kazan. 376 p. (In Russian)
3. Tarakhovskiy Yu.S., Kim Yu.A., Abdrazylov B.S., Muzafarov Ye.N. [Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine]. 2013. Pushchino. 310 p. (In Russian)
4. National Center for Biotechnology Information. <http://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov>.
5. [Plant Resources of Russia: Wild flowering plants and their component composition and biological activity. Family Asteraceae (Compositae)]. 2013. V. 5. St. Petersburg; Moscow. 312 p. (In Russian)
6. The Plant List 2013. <http://www.theplantlist.org>
7. [Flora of Siberia. Asteraceae (Compositae)]. 1997. V. 13. Novosibirsk. 472 p. (In Russian)
8. Popova Ya.V., Mazulin A.V. 2015. Spectrophotometric determination of flavonoid content in the herbs of *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. and *Cirsium arvense* (L.) Scop. – Young scientist. 5: 48–50. <http://molodyvcheny.in.ua/files/journal/2015/5/135.pdf> (In Ukrainian)

9. *Popova Ya.V.* 2016. Phytochemical study of polyphenolic compounds of the herb *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. flora of Ukraine. – Current issues in pharmacy and medicine: science and practice. 1(20): 52–56. <https://doi.org/10.14739/2409-2932.2016.1.62052> (In Ukrainian)
10. *Adekenov S.M., Abdykalykov M.A., Turmukhambetov A.Zh., Kadirberlina G.M.* 1987. Sitosterol and triterpenoids from *Ancathia igniaria*. – Chem. Nat. Compd. 23(5): 642. <https://doi.org/10.1007/BF00598704>
11. *Kuatbaev O.U.* 2015. [Study of the antioxidant effect of extracts from plants of the genus *Silene* L. *in vitro*]. – Bulletin of Karaganda State Industrial University. 1(8): 90–93. <https://drive.google.com/file/d/1Rlm4gObgRnCDMlyRffixLWAHD2udxZu9/view> (In Russian)
12. *Kozyra M., Biernasiuk A., Malm A., Chowanec M.* 2015. Chemical compositions and antibacterial activity of extracts obtained from the inflorescences of *Cirsium canum* (L.) All. – Nat. Prod. Res. 29(21): 2059–2063. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1030341>
13. *Hawrył A., Ziobro A., Świeboda R., Hawrył M., Waksmundzka-Hajnos M.* 2016. TLC Profiles of Selected *Cirsium* Species with Chemometrics in Construction of Their Fingerprints. – J. Chromatogr. Sci. 54(7): 1096–1104. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmw064>
14. *Kasterova E., Zibareva L., Revushkin A.* 2019. Secondary metabolites of some Siberian species of plants tribe *Cynareae* (Asteraceae). – S. Afr. J. Bot. 125: 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.06.022>
15. *Nazaruk J., Czechowska S., Markiewicz R., Borawska M.* 2008. Polyphenolic compounds and *in vitro* antimicrobial and antioxidant activity of aqueous extracts from leaves of some *Cirsium* species. – Nat. Prod. Res. 22(18): 1583–1588. <https://doi.org/10.1080/14786410701825053>
16. *Nazaruk J., Galicka A.* 2014. The influence of selected flavonoids from the leaves of *Cirsium palustre* (L.) Scop. on collagen expression in human skin fibroblasts. – Phytother. Res. 28(9): 1399–1405. <https://doi.org/10.1002/ptr.5143>
17. *Malejko J., Nalewajko-Sieliwoniuk E., Nazaruk J., Siniło J., Kojło A.* 2014. Determination of the total polyphenolic content in *Cirsium palustre* (L.) leaves extracts with manganese (IV) chemiluminescence detection. – Food Chem. 152: 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.138>
18. *Nalewajko-Sieliwoniuk E., Malejko J., Mozolewska M., Wołyniec E., Nazaruk J.* 2015. Determination of polyphenolic compounds in *Cirsium palustre* (L.) extracts by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. – Talanta. 133: 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.062>
19. *Thao N.T., Cuong T., Hung T., Lee J., Na M., Son J., Jung H., Fang Z., Woo M., Choi J., Min B.* 2011. Simultaneous determination of bioactive flavonoids in some selected Korean thistles by high-performance liquid chromatography. – Arch. Pharm. Res. 34(3): 455–461. <https://doi.org/10.1007/s12272-011-0314-x>
20. *Loizzo M.R., Statti G., Tundis R., Conforti F., Ando' S., Menichini F.* 2004. Antimicrobial activity and cytotoxicity of *Cirsium tenoreanum*. – Fitoterapia. 75(6): 577–580. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2004.03.011>
21. *Sun Q., Chang L., Ren Y., Cao L., Sun Y., Du Y., Shi X., Wang Q., Zhang L.* 2012. Simultaneous analysis of 11 main active components in *Cirsium setosum* based on HPLC-ESI-MS/MS and combined with statistical methods. – J. Sep. Sci. 35(21): 2897–2907. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200359>
22. *Ma Q.G., Wen R., Liu W., Sang Z., Zhang S., Wang Q., Feng Z., Li L., Li Y.* 2016. Studies on flavonoids from *Cirsium setosum*. – China Journal of Chinese Materia Medica. 5: 868–873. https://caod.oriprobe.com/articles/48167706/Studies_on_flavonoids_from_Cirsium_setosum.htm
23. *Nalewajko-Sieliwoniuk E., Malejko J., Twarowska P., Timoszuik M., Nazaruk J.* 2017. Postcolumn determination of polyphenolic antioxidants in *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. extracts. – J. Sep. Sci. 40(19): 3830–3838. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700496>
24. *Lomboeva S.S., Tankhaeva L.M., Olennikov D.N.* 2008. [Method for the quantitative determination of the total content of flavonoids in the aerial parts of *Orthilia secunda* (L.) House]. – Khimija rastitel'nogo syr'ja. 2: 65–68. (In Russian) <https://elibrary.ru/item.asp?id=11530999>
25. *Kravtsova S.S., Bochkaryova O.V., Hasanov V.V.* 2014. Estimation of carbohydrate and flavonoid content and antioxidant activity in herbs and in soap with herbal addition. – Khimija rastitel'nogo syr'ja. 2: 249–253. <https://elibrary.ru/item.asp?id=22266412> (In Russian)
26. *Ovchinnikova S.Ya., Gubanova L.B., Orlovskaya T.V.* 2014. Quantitative determination coumarin in rhizomes and roots of lovage *Levisticum officinale*. – Modern problems of science and education. 1: 7 p. <https://science-education.ru/pdf/2014/1/45.pdf> (In Russian)
27. *Fedoseeva L.M., Harlampovich T.A.* 2012. Development of the method for the quantitative determination of the amount of coumarin in *Melilotus officinalis* L. – Khimija rastitel'nogo syr'ja. 3: 135–141. <https://elibrary.ru/item.asp?id=18807228> (In Russian)