

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ *ALCEA FLAVOVIRENS* (MALVACEAE) В РЕСПУБЛИКЕ АЗЕРБАЙДЖАН

© 2020 г. И. С. Мовсумов¹, Э. Э. Гараев², Э. А. Гараев¹*,
Т. А. Сулейманов¹, Дж. Ю. Юсифова¹

¹Азербайджанский медицинский университет, г. Баку, Республика Азербайджан

²Neuro-sys SAS, Gardanne, France

*e-mail: eldargar@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Изучен компонентный и макро- и микроэлементный состав цветков *Alcea flavovirens* (Boiss. et Buhse) Pjijn, сем. Malvaceae. Впервые в исследованном растительном сырье выделены и идентифицированы флавоноиды апигенин, гербацетин, *trans*-тирилозид, астрагалин и гербацетин-3-*O*-β-D-глюкопиранозид. Установлено содержание 22 макро- и микроэлементов. Результаты исследования показывают, что сырье является перспективным источником биологически активных веществ.

Ключевые слова: *Alcea flavovirens*, флавоноиды, апигенин, гербацетин, астрагалин, *trans*-тирилозид, макро- и микроэлементный состав

DOI: 10.31857/S003399462003005X

Виды рода *Alcea* L. (шток роза) сем. Malvaceae (Мальвовые), содержащие полисахариды, широко используются в народной медицине различных стран [1–3]. Из 60 видов растений данного рода, распространенных главным образом в восточной части Средиземноморья, на Кавказе встречается около 17 видов, в Азербайджане – 8 видов, при этом три из них являются эндемичными, а один вид встречается в культуре [2]. Ранее из цветков некоторых представителей *Alcea* были выделены флавоноиды [4, 5], однако компонентный и минеральный состав *A. flavovirens* не был изучен.

Цель настоящей работы – изучение компонентного и минерального состава цветков *Alcea flavovirens* (Boiss. et Buhse) Pjijn, произрастающей в Республике Азербайджан.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Заготовку сырья проводили в начале июня 2016 г. в окр. г. Исмаиллы Республики Азербайджан. Для выделения флавоноидов пробу (0.8 кг) измельчали до размера частиц 1 мм и высушивали на воздухе. Пробу дважды экстрагировали 80%-ным этанолом в соотношении 1 : 8 и 1 : 6. Экстракты упаривали на роторном испарителе до водного остатка (150 мл), который далее последовательно обрабатывали хлороформом, смесью этилацетат–гексан и этилацетатом.

Из экстракта смесью этилацетат–гексан методом многократной дробной кристаллизации выделили вещества 1 (0.202 г), 2 (0.160 г) и 3 (0.203 г), из этилацетатного экстракта – вещества 4 (0.266 г) и 5 (0.306 г).

Для проведения ацетилирования вещества 2 к навеске 0.1 г добавляли уксусный ангидрид (2 мл) и пиридин (1 мл) и оставляли при комнатной температуре на 24 ч, затем смесь выливали в ледяную воду и оставляли на 2 ч. После этого смесь отфильтровывали, осадок промывали и просушивали. Осадок представляет собой пентаацетат гербацетина.

Кислотный гидролиз вещества 5 (навеска 0.15 г) проводили в 4 мл 5%-ной серной кислоты в течение 5 ч при температуре кипения реакционной смеси. Последнюю охлаждали, отфильтровывали, осадок промывали водой до нейтральной реакции и просушивали. После нейтрализации filtrата карбонатом бария, с помощью метода бумажной хроматографии (бумага: Filtrak FN 11; система растворителей: бутанол–бензол–пиридин–вода, 5 : 1 : 3 : 3; проявление анилин–фтальным реактивом) была выделена D-глюкоза. Осадок (агликон) представляет собой гербацетин (около 63%).

УФ-спектры веществ регистрировали на приборе марки Agilent Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies, ИК-спектры – на приборе Agilent Cary 600 FTIR (США), который позволяет использовать образ-

Таблица 1. Элементный состав (мг/кг, отклонение прибора ± 0.03) цветков *Alcea flavovirens*
 Table 1. Elemental composition (mg/kg, instrument deviation ± 0.03) of flowers of *Alcea flavovirens*

Элемент Element	Количество, мг/кг Quantity, mg/kg		Элемент Element	Количество, мг/кг Quantity, mg/kg	
	найдено determined	ПДК* МАС*		найдено determined	ПДК* МАС*
Na	84.5		As	0.01	от 0.1 до 0.3 from 0.1 to 0.3
Mg	113		Pb	0.09	от 0.1 до 1.0 from 0.1 to 1.0
Al	12.1		Cr	0.09	
K	314		V	0.12	
Ca	215		Li	0.11	
Mn	9.1		Be	0.16	
Fe	25.3		Co	0.08	
Sr	5.3		Ni	0.08	
Zn	1.25		Ga	0.01	
Cu	0.03	не более 80.0 80.0 max	Ba	1.25	
Cd	0.01	от 0.01 до 0.1 from 0.01 to 0.1	Ag	0.01	

Примечание. ПДК* – Предельно допустимая концентрация.
 Note. МАС* – Maximum Allowable Concentration.

цы в порошкообразном виде, без дополнительной подготовки проб. Температуру плавления определяли на приборе Stuart SMP 20, удельное вращение – Rudolf Research Analytical Autopal. Для бумажной хроматографии использовали бумагу Filtrak N5, в качестве системы растворителей применяли БУВ (4 : 1 : 5). Упаривание проводили на роторном испарителе марки İKA RV 8.

Макро- и микроэлементный состав цветков *A. flavovirens* изучен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе марки Agilent Technologies ICP MS 7700e. В навеску 5.0 г образца измельченных и высушенных цветков добавляли 14 мл смеси концентрированных кислот (10 мл HF + 2 мл H₂SO₄ + 2 мл HNO₃). Автоклав с пробой во вкладыше помещали в микроволновую печь марки Sineo MBES-86 и при температуре 1500–1800 °С разлагали пробу. После разложения пробу разбавляли водой и удаляли остатки кислот. Далее определили содержание 22 макро- и микроэлементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение выделенных из цветков *A. flavovirens* веществ и их идентификация показали следующее.

Вещество 1 – C₁₅H₁₀O₅, желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 350–352 °С (метанол–хлороформ), R_f 0.96. УФ-спектр: λ_{max}^{метанол} 272, 333 нм. Согласно данным УФ- и ИК-спектров, оно соответствует апигенину (5,7,4'-тригидроксифлавонон) [6].

Вещество 2 – C₁₅H₁₀O₇, лимонно-желтые кристаллы, температура плавления 280–282 °С (этанол), R_f 0.87. УФ-спектр: λ_{max}^{метанол} 364, 262 нм. Согласно данным УФ- и ИК-спектров, оно соответствует гербацетину (3,5,7,8,4'-пентагидроксифлавонон). Для подтверждения подлинности провели ацетилирование вещества 2. В результате получили пентаацетат гербацетина с температурой плавления 190–192 °С (гексан–хлороформ) [6].

Вещество 3 – C₃₀H₂₆O₁₃, кристаллы светло-желтого цвета с температурой плавления 253–260 °С, [α]_D²⁰ –70° (с 0.8; метанол), R_f 0.86. УФ-спектр: λ_{max}^{метанол} 268, 320 нм. При кислотном гидролизе (4% H₂SO₄, 5 ч) обнаруживается кемпферол, D-глюкоза и *n*-кумаровая кислота. УФ- и ИК-спектры вещества 3 идентичны спектрам *trans*-тирилозида (6''-*O*-*p*-кумароил-астрагалин) [7–10].

Вещество 4 – $C_{21}H_{20}O_{11}$, температура плавления 175–176 °С, $[\alpha]_D^{20} -56^\circ$ (с 0.1; метанол), R_f 0.76.

УФ-спектр: $\lambda_{\max}^{\text{метанол}}$ 375, 270 нм; +AlCl₃: 304, 351 и 279 нм; +AlCl₃/HCl: 396, 346 и 302 нм. При кислотном гидролизе дает эквимолярное количество кемпферола (64.7%) и D-глюкозу. УФ- и ИК-спектры вещества 4 соответствуют спектрам кемпферол-3-*O*-β-D-глюкопиранозид (астрагалин) [5].

Гликозиды кемпферола ранее были выделены из цветков *A. indiflora* [5].

Вещество 5 – $C_{21}H_{20}O_{12}$, температура плавления 197–198 °С, $[\alpha]_D^{20} -86^\circ$ (с 0.1; метанол), R_f 0.57. При кислотном гидролизе расщепляется на гербацетин (64%) и D-глюкозу. Физико-химические и спектральные данные (УФ- и ИК-) соответствуют гербацетин-3-*O*-β-D-глюкопиранозиду [11].

Определение макро- и микроэлементного состава цветков *A. flavovirens* показало (табл.), что растение содержит в достаточном количестве

макроэлементы; концентрация токсических элементов, согласно “Гигиеническим требованиям к продовольственному сырью или пищевым продуктам” [12–14], не превышает норму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые из цветков *A. flavovirens* произрастающей в Республике Азербайджан выделены и идентифицированы флавоноиды: апигенин, гербацетин, *trans*-тирилозид (6"-*O*-*p*-кумароил-астрагалин), кемпферол-3-*O*-β-D-глюкопиранозид (астрагалин), гербацетин-3-*O*-β-D-глюкопиранозид. Определено содержание 22 макро- и микроэлементов. В цветках обнаружено довольно высокое содержание калия, кальция, магния и натрия. Очень низкое содержание тяжелых металлов говорит о хорошем качестве растительного сырья, которое может служить источником биологически активных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Растительные ресурсы СССР*. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейство Раеониaceae – Тимеласеae. 1986. СПб. 181 с.
2. Кулиев А.М. 1955. Семейство Мальвовые – Malvaceae Juss. – В кн.: Флора Азербайджана. Т. IV. Баку. С. 226–231.
3. Зайцева Н.Е., Козина И.С. 1980. Полисахариды из сердцевин стелбей *Alcea flavovirens*. – Химия природ. соединений. 1: 29–33.
4. Пакудина З.П., Садыков А.С., Зупаров А. 1970. Гликозиды кемпферола из цветков *Alcea nudiflora*. – Химия природ. соединений. 5: 628–629.
5. Пакудина З.П. 1977. Флавоноиды некоторых видов Алцей и Алтей. В кн.: Вопросы химии. Ташкент. С. 12–16.
6. Mabry T., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids. 1970. Berlin, Heidelberg. 354 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>
7. Zapesochnaya G.G., Ivanova S.Z., Sheichenko V.I., Tyukavkina N.A., Medvedeva S.A. 1980. *O*-acylated flavonoid glycosides from the needles of *Picea obovata* II. 3'- and 6'-isomers of *p*-coumaroylastragalinalin – Chem Nat Compd 16(2): 141–145. <https://doi.org/10.1007/BF00638772>
8. Chari W.W., Jordan M., Wagner H. 1978. Structure Elucidation and Synthesis of Naturally Occurring Acylglycosides – II. – Planta Med. 34(5): 93–96. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1097420>
9. Itoh T., Ninomiya M., Yasuda M., Koshikawa K., Deyashiki Y., Nozawa Y. Akao Y. Koketsu M. 2009. Inhibitory effects of flavonoids isolated from *Fragaria ananassa* Duch on IgE-mediated degranulation in rat basophilic leukemia RBL-2H3. – Bioorgan Med Chem. 17(15): 5374–5379. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.06.050>
10. Azimova S.S., Vinogradova V.I. (eds.) 2013. Natural Compounds: Flavonoids. New York. P. 201–205. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0535-1>
11. Braunberger Ch., Zehl M., Conrad J., Fisher S., Adhami H.-R., Beifuss U., Krenn L. 2013. LC-NMR, NMR, and LC-MS Identification and LC-DAD Quantification of Flavonoids and Ellagic Acid Derivatives in *Drosera peltata*. – J. Chromatogr. (932): 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.06.015>
12. Степанова И.В. 2010. Санитария и гигиена питания: Учебное пособие. СПб. 224 с.
13. Петрушевский В.В., Гладких В.Г., Винокурова Е.В. 1992. Биологически активные вещества пищевых продуктов: Справочник. Киев. 192 с.
14. Дроздов И.Л., Денисова Н.Н. 2013. Элементный состав травы короставника полевого *Knautia arvensis* (L.) Coult. – Химия растительного сырья. 4: 135–139. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1304135>

Phytochemical Study of the Flowers *Alcea flavovirens* (Malvaceae) from the Republic of Azerbaijan

I. S. Movsumov^a, E. E. Garayev^b, E. A. Garayev^{a, *}, T. A. Suleymanov^a, D. Y. Yusifova^a

^aAzerbaijan Medical University, Baku, Republic of Azerbaijan

^bNeuro-sys SAS, Gardanne, France

*e-mail: eldargar@mail.ru

Abstract— Flowers of *Alcea flavovirens* (Boiss. et Buhse) Iljin, Malvaceae family, were tested for flavonoid, major and trace element content. Flavonoids apigenin, herbacetin, *trans*-tryloside, astragalins and herbacetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside have been isolated and identified for the first time. The conducted research of elemental composition has shown that *A. flavovirens* raw materials are a promising source of major and trace elements.

Keywords: *Alcea flavovirens*, flavonoids, apigenin, herbacetin, *trans*-tyriloside, macro- and microelements

REFERENCES

- [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition and use. Family Paeoniaceae – Thymelaeaceae]. St. Petersburg. 181 p. (In Russian)
- Kuliev A.M. 1955. [Family Malvaceae Juss.]. – In: [Flora of Azerbaijan. IV.] Baku. P. 226–231. (In Russian)
- Zaitseva N.E., Kozhina I.S. 1980. Polysaccharide from the pith of *Alcea flavovirens* – Chem Natural Compd. 16(1): 22–25. <https://doi.org/10.1007/BF00564869>
- Pakudina Z.P., Sadykov A.C., Zuparov A. 1970. Kaempferol glycosides from the flowers of *Alcea nudiflora*] – Chem Natural Compd. 6(5): 643–644. <https://doi.org/10.1007/BF00563465>
- Pakudina Z.P. 1977. [Flavonoids of some Alcea and Althaea species]. – In: [Problems of Chemistry]. Tashkent. P. 12–16. (In Russian)
- Mabry T., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids. 1970. Berlin, Heidelberg. 354 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>
- Zapochynaya G.G., Ivanova S.Z., Sheichenko V.I., Tyukavkina N.A., Medvedeva S.A. 1980. O-acetylated flavonoid glycosides from the needles of *Picea obovata* II. 3'- and 6'-isomers of p-coumaroylastragalins – Chem Nat Compd 16(2): 141–145. <https://doi.org/10.1007/BF00638772>
- Chari W.W., Jordan M., Wagner H. 1978. Structure Elucidation and Synthesis of Naturally Occurring Acylglycosides—II. – Planta Med. 34(5): 93–96. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1097420>
- Itoh T., Ninomiya M., Yasuda M., Koshikawa K., Deyashiki Y., Nozawa Y., Akao Y., Koketsu M. 2009. Inhibitory effects of flavonoids isolated from *Fragaria ananassa* Duch on IgE-mediated degranulation in rat basophilic leukemia RBL-2H3. – Bioorgan Med Chem. 17(15): 5374–5379. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.06.050>
- Azimova S.S., Vinogradova V.I. (eds.) 2013. Natural Compounds: Flavonoids. New York. P. 201–205. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0535-1>
- Braunberger Ch., Zehl M., Conrad J., Fisher S., Adhami H.-R., Beifuss U., Krenn L. 2013. LC-NMR, NMR, and LC-MS Identification and LC-DAD Quantification of Flavonoids and Ellagic Acid Derivatives in *Drosera peltata*. – J. Chromatogr. (932): 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.06.015>
- Stepanova I.V. 2010. [Sanitary and hygiene of food: course book]. St. Petersburg. 224 p.
- Petrushevskiy V.V., Gladkikh V.G., Vinokurova E.V. 1992. [Directory of biologically active substances in food]. Kiev. P. 192. (In Russian)
- Drozdov I.L., Denisova N.N. 2013. Elemental composition of the herb of *Knautia arvensis* (L.) Coult.] – Khimija Ras-titel'nogo Syr'ya. 4: 135–139. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1304135> (In Russian)