

УДК 615.322:581.19

ФЛАВОНОИДЫ ВОСТОЧНОАЗИАТСКОГО ВИДА *SERRATULA MANSHURICA* KITAG.*

© А.В. Мягчилов^{1,2**}, Л.И. Соколова¹, П.Г. Горовой²

¹ Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690950 (Россия), e-mail: ddfdfdf47@yandex.ru

² Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690922 (Россия)

Одним из малоизученных и распространенных на территории Дальнего Востока России растений является серпуха маньчжурская (*Serratula manshurica* Kitag.). Известно, что это растение богато фитостероидами, которые обладают высокой биологической активностью (анаболическое, адаптогенное, кардиотропное, иммуномодулирующее действие). Из надземной части *Serratula manshurica* Kitag., произрастающей в Приморском крае Дальнего Востока России, методами жидкостной экстракции и перекристаллизации выделено 2 биологически активных соединения класса флавоноидов: кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид и апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид. Структура выделенных соединений доказана УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии при ионизации электрораспылением. Методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) определено количественное содержание флавоноидов (лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, 3-метилкверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, апигенин, 3-метилкверцетин, лютеолин, изокемпферид) в надземной части растения *Serratula manshurica* в различные фенологические фазы развития растения. Показано, что максимальное содержание флавоноидных агликонов в растениях наблюдается в период начала вегетации и в фазу бутонизации, а их гликозидов – во время фазы цветения. Таким образом, для получения растительного материала с максимальным содержанием флавоноидных агликонов (кверцетина, 3-метилкверцетина, лютеолина) сбор вегетативной массы следует проводить в период начала вегетации, а их гликозидов – в период цветения. *Serratula manshurica* Kitag., произрастающую обильно в Приморском крае, можно считать постоянно возобновляемым и перспективным источником получения флавоноидов.

Ключевые слова: *Serratula manshurica*, флавоноиды, кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, 3-метилкверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, 3-метилкверцетин, лютеолин, изокемпферид.

Введение

Растения издавна являются основным постоянно возобновляемым источником биологически активных соединений. Региональная сторона проблемы викариантов Дальнего Востока России состоит в рациональном использовании местных (восточноазиатских) видов лекарственных растений. Актуальность объясняется географической и климатической спецификой региона и, как следствие, возможностями использования дальневосточных видов, замещающих применяемые в официальной медицине лекарственные растения.

Мягчилов Алексей Викторович – кандидат биологических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: ddfdfdf47@yandex.ru

Соколова Лариса Ивановна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры физической и аналитической химии, e-mail: lisokolova@bk.ru

Горовой Петр Григорьевич – доктор биологических наук, академик РАН, профессор, заведующий лабораторией хемотаксономии растений, e-mail: petrgorovoy@gmail.com

Несмотря на значительное и всем известное разнообразие дальневосточной флоры, использование ее видового состава в официальной медицине составляет около 1.5%. Для Приморского края известно лишь 77 видов растений, разрешенных Минздравом России для медицинского использования. Это объясняется недостаточной изученностью лекарственной флоры Дальнего Востока [1–3].

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.2021018269s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Среди растений лекарственной флоры Дальнего Востока России особое место занимают растения, богатые флавоноидами [4]. Многие из них представляют собой резерв для расширения лекарственной сырьевой базы региона.

Одним из малоизученных и распространенных на территории Дальнего Востока растений является серпуха маньчжурская (*Serratula manshurica* Kitag.). Известно, что это растение богато фитостероидами [5–8], которые обладают высокой биологической активностью (анаболическое, адаптогенное, кардиотропное, иммуномодулирующее действие) [9–20]. Поэтому *Serratula manshurica*, произрастающая в Приморском и Хабаровском краях, может являться перспективным источником для выделения биологически активных веществ (в частности флавоноидов), необходимых для фармацевтической промышленности.

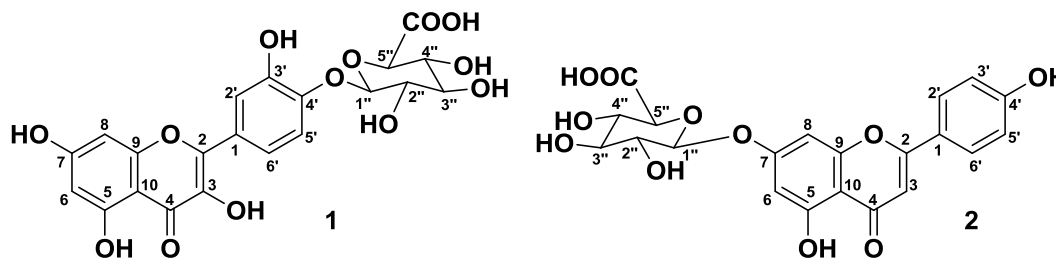
Цель настоящей работы – исследование состава флавоноидов в надземной части *Serratula manshurica* Kitag., произрастающей на Дальнем Востоке России (Приморский край).

Экспериментальная часть

Для выделения флавоноидов использовали надземную часть (листья, стебли, соцветия) *Serratula manshurica*, собранной в Приморском крае (Шкотовский район, окрестности поселка Шкотово, 3 км восточнее поселка, левый берег реки Шкотовка, 2019 г.). Сушка проводилась при комнатной температуре. Высушенные листья, стебли и соцветия *Serratula manshurica* измельчали до размеров частиц 1–2 мм.

Измельченные листья (30 г) и соцветия (100 г) *Serratula manshurica* экстрагировали 300 мл 70% этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1.5 ч. Полученные экстракты концентрировали на ротаторном испарителе до водного остатка и последовательно обрабатывали четыреххлористым углеродом, этилацетатом, н-бутанолом для удаления липидов и пигментов.

Бутанольные фракции упаривали досуха при пониженном давлении. Полученные остатки растворяли на кипящей водяной бане 96% этиловым спиртом в количестве, достаточном для полного растворения остатка. Охлаждали до 2–4 °С для выпадения кристаллов. В результате из бутанольной фракции листьев *Serratula manshurica* выделили кверцетин-4'-O-β-D-глюкуронопиранозид (1), а из соцветий – апигенин-7-O-β-D-глюкуронопиранозид (2).



Идентификацию выделенных соединений проводили методами УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

УФ-спектры флавоноидов снимали на спектрофотометре Shimadzu UV 1240 mini (Япония). Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Agilent 6210 TOF LC/MS (США) при ионизации электро-распылением (ESI) с регистрацией отрицательных ионов. Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker (США) с рабочей частотой 400 МГц в d⁶-ДМСО.

Кверцетин-4'-O-β-D-глюкуронопиранозид. УФ (MeOH) λ_{max} (log ε): 253 (4.0), 365 (3.7) нм; ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 400 МГц): δ 7.68 (1H, д, J=1.9 Гц, H-2'), 7.54 (1H, дд, J=9.6, 1.9 Гц, H-6'), 7.23 (1H, д, J=9.6 Гц, H-5'), 6.43 (1H, д, J=1.5 Гц, H-8), 6.19 (1H, д, J=1.5 Гц, H-6), 4.84 (1H, д, J=6.9 Гц, H-1''), 3.57 (1H, м, H-3''), 3.26–3.46 (3H, м, H-2'', 4'', 5''); ¹³C ЯМР ((CD₃)₂SO, 400 МГц): δ 177.8 (C-4), 173.9 (-COOH), 166.6 (C-7), 162.4 (C-5), 158.1 (C-9), 148.6 (C-2), 148.5 (C-4'), 147.5 (C-3'), 138.2 (C-3), 127.2 (C-1'), 121.1 (C-6'), 118.4 (C-5'), 117.2 (C-2'), 104.6 (C-10), 103.5 (C-1''), 100.3 (C-6), 95.4 (C-8), 77.7 (C-5''), 76.1 (C-3''), 74.9 (C-2''), 73.9 (C-4''); ESI-MS m/z: 477.0670 [M-H].

Апигенин-7-O-β-D-глюкуронопиранозид. УФ (MeOH) λ_{max} (log ε): 268 (4.0), 332 (3.8) нм; ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 400 МГц): δ 7.82 (2H, д, J=9.2 Гц, H-6', 2'), 6.87 (2H, д, J=9.1 Гц, H-5', 3'), 6.77 (1H, H-8), 6.74 (1H, с, H-3), 6.40 (1H, H-6), 5.12 (1H, д, J=6.9 Гц, H-1''), 3.76 (1H, м, H-3''), 3.29 (3H, м, H-2'', 4'', 5''); ¹³C ЯМР ((CD₃)₂SO, 400 МГц): 183.7 (C-4), 174.1 (-COOH), 166.1 (C-2), 164.6 (C-7), 163.6 (C-4'), 162.8 (C-5), 158.7 (C-

9), 130.2 (C-6',2'), 122.3 (C-1'), 117.8 (C-5',3'), 107.1 (C-10), 104.5 (C-3), 101.3 (C-1''), 101.1 (C-6), 96.4 (C-8), 78.0 (C-5''), 76.0 (C-3''), 74.8 (C-2''), 73.6 (C-4''); ESI-MS m/z: 445.0770 [M-H]⁻.

Выделение флавоноидов из *Serratula manshurica* для ВЭЖХ анализа. Навески по 5.00 г надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula manshurica* экстрагировали 150 мл 70% (об./об.) этилового спирта на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1.5 ч; экстракцию повторяли дважды в аналогичных условиях. Объединенные водно-спиртовые экстракты фильтровали через бумажные фильтры (синяя лента), измеряли объемы и анализировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

ОФ ВЭЖХ-анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent Technologies Series 1200, детектор – диодная матрица, рабочая длина волны – 360 нм. Колонка Supelco «Discovery» C18 (4.6×250 мм, 5 мкм), температура термостата колонки – 30 °С. Разделение флавоноидов проводили в режиме градиентного элюирования: 0–10 мин 80% А + 20% В; 10–56 мин 20% А + 80% В; 56–60 мин 80% А + 20% В; 60–70 мин 80% А + 20% В (А – 1% CH₃COOH; В – CH₃OH). Скорость потока элюента – 0.8 мл/мин. Объем вводимой пробы – 5 мкл.

Расчеты доверительного интервала проводили в программе Microsoft Excel, при n=5 и P=0.95.

Обсуждение результатов

Исследование УФ-спектров выделенных соединений позволяет отнести их к классу флавоноидов, благодаря наличию характерных для флавонолов и флавонов максимумов поглощения в областях 250–270 и 330–360 нм.

Флавоноид 1. Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. В масс-спектре, полученном при ионизации электрораспылением (ESI), сигнал [M-H]⁻ с m/z 477.0670 отвечает брутто-формуле C₂₁H₁₈O₁₃. В ЯМР ¹³C-спектре (электронное приложение) флавоноида присутствует 21 сигнал. Наиболее слабopольный сигнал 177.8 м.д. принадлежит атому C-4 карбонильной группы. Сравнение химических сдвигов остальных сигналов слабopольной части спектра с литературными данными указывает, что агликоном в молекуле флавоноида является кверцетин [21, 22].

В ЯМР ¹³C-спектре в области 74–78 м.д. присутствуют характерные сигналы для D-глюкопиранозного фрагмента в молекуле флавоноида [22, 23]. В слабopольной части спектра присутствует сигнал при 173.9 м.д., отвечающий COOH-группе при C-5'' в молекуле углевода.

Сигнал аномерного атома углерода (C-1'') имеет химический сдвиг 103.5 м.д., что свидетельствует о наличии полуацетальной связи фрагмента флавоноида.

Для установления конфигурации гликозидной связи в молекуле флавоноида измерили константу спин-спинового взаимодействия (KССВ), используя данные ЯМР-¹H (электронное приложение). Измеренная KССВ для аномерного протона при 4.84 м.д. составляет 6.9 Гц, что свидетельствует о β-D-глюкуронопиранозидном фрагменте в молекуле флавоноида.

Наличие корреляции между аномерным протоном H-1'' и C-4' в спектре ¹H, ¹³C HMBC (электронное приложение) свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при C-4' (рис. 1).

На основании данных УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что выделенный флавоноид является кверцетин-4'-O-β-D-глюкуронопиранозидом.

Флавоноид 2. Выделенное соединение представляет кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде. В масс-спектре, полученном при ионизации электрораспылением (ESI), сигнал [M-H]⁻ с m/z 445.0770 отвечает брутто-формуле C₂₁H₁₈O₁₁. В ЯМР ¹³C-спектре (электронное приложение) флавоноида присутствуют 19 сигналов. Сравнение химических сдвигов сигналов слабopольной части спектра с литературными данными указывает, что агликоном в молекуле флавоноида является апигенин [21, 22].

В ЯМР ¹³C-спектре в области 73-78 м.д. присутствуют характерные сигналы для D-глюкопиранозного фрагмента в молекуле флавоноида [22, 23]. Присутствие сигнала в слабopольной части спектра при 174.1 м.д. свидетельствует о COOH-группе при C-5'' в молекуле углевода.

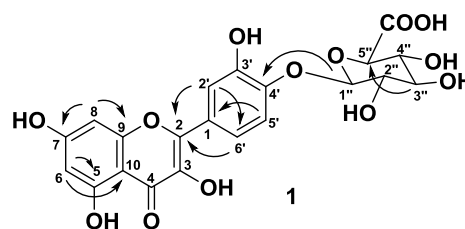


Рис. 1. Основные HMBC корреляции в кверцетин-4'-O-β-D-глюкуронопиранозиде

Сигнал аномерного атома углерода (C-1'') имеет химический сдвиг 101.3 м.д., что свидетельствует о наличии полуацетальной связи фрагмента флавоноида.

Данные ЯМР-¹H (для аномерного протона при 5.12 м.д. – 6.9 Гц) подтверждают β-конфигурацию гликозидной связи в молекуле флавоноида (электронное приложение).

Наличие корреляции между аномерным протоном H-1'' и C-7 в спектре ¹H, ¹³C НМВС (электронное приложение) свидетельствует, что углеводный фрагмент в молекуле флавоноида присоединен при C-7 (рис. 2).

На основании данных УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что выделенный флавоноид является апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозидом.

Этот флавоноид впервые идентифицирован в *Serratula manshurica* Kitag.

Разделение и количественное содержание флавоноидов в экстрактах надземной части (листья, стебли, соцветия) *Serratula manshurica* проводили методом ОФ ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Идентификацию флавоноидов на хроматограммах осуществляли, сопоставляя УФ-спектры и времена удерживания стандартных образцов флавоноидов с временами удерживания компонентов исследуемых экстрактов, что позволило идентифицировать в *Serratula manshurica*: кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, 3-метилкверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, кверцетин, 3-метилкверцетин, лютеолин и изокемпферид.

Вид *Serratula manshurica* характеризуется резкими различиями в содержании индивидуальных флавоноидов в надземных органах растения. Отмечено значительное колебание массовой доли этих соединений в отдельных частях растения в различных фенологических фазах развития (начало вегетации, бутонизация, цветение) (табл.).

Содержание кверцетина, 3-метилкверцетина и лютеолина в надземных органах *Serratula manshurica* в зависимости от фазы развития варьировало от 0.03 до 1.45%, 0.02 – 4.62% и 0.02 – 3.89% соответственно. Максимальное содержание их наблюдалось в активно развивающихся частях органов: в период начала вегетации – в листьях 1.45, 4.62 и 3.89%, в период бутонизации – 0.44, 2.26, и 2.09%, а минимальное – в период цветения 0.10, 0.45 и 0.38% соответственно.

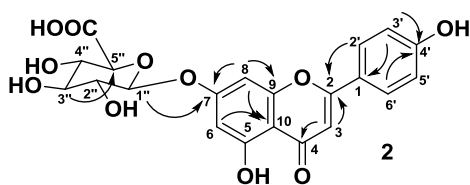


Рис. 2. Основные НМВС корреляции в апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозиде

Анализ полученных данных показывает снижение содержания кверцетина, 3-метилкверцетина и лютеолина в надземной органах (листья, стебли) растений и накопление их гликозидов (кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид, 3-метилкверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид и лютеолин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид) к концу вегетационного периода развития растений.

Массовая доля флавоноидов, % (в пересчете на а.с.в.) в надземной части *Serratula manshurica* Kitag.

Флавоноиды	Массовая доля флавоноидов в <i>Serratula manshurica</i> , %						
	Начало вегетации (Июль 2019)		Бутонизация (Август 2019)		Цветение (Сентябрь 2019)		
	Листья	Стебли	Листья	Стебли	Листья	Стебли	Соцветия
Кверцетин-4'-О-глюкуронопиранозид	0.23±0.04	0.07±0.01	1.22±0.22	0.52±0.09	2.96±0.53	1.54±0.28	0.55±0.10
Лютеолин-4'-О-глюкуронопиранозид	0.27±0.05	с.с.в.	1.87±0.34	0.09±0.02	3.63±0.65	0.18±0.03	0.31±0.06
3-метилкверцетин-4'-О-глюкуронопиранозид	0.12±0.02	–	2.61±0.47	0.10±0.02	5.50±0.99	0.24±0.04	1.06±0.19
Кверцетин	1.45±0.26	0.27±0.05	0.44±0.08	0.03±0.01	0.10±0.02	0.05±0.01	0.14±0.03
Лютеолин	3.89±0.70	0.06±0.01	2.09±0.38	0.021±0.001	0.38±0.07	0.021±0.001	0.20±0.04
3-метилкверцетин	4.62±0.83	0.022±0.003	2.26±0.41	0.022±0.001	0.45±0.08	0.03±0.01	0.76±0.14
Апигенин	0.50±0.09	0.03±0.01	0.15±0.03	0.003	с.с.в.	с.с.в.	0.32±0.06
Изокемпферид	0.55±0.10	0.011±0.002	0.15±0.03	0.003	0.05±0.01	0.005	0.27±0.05
Апигенин-7-О-глюкуронопиранозид	–	–	–	–	–	–	0.31±0.06

с.с.в. – следовое содержание вещества.

Флавоноид апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид обнаружен нами только в соцветиях в фазе цветения, массовая доля его составляет 0.31%. Таким образом, для получения растительного материала с максимальным содержанием флавоноидных агликонов (кверцетина, 3-метилкверцетина, лютеолина) в листьях и стеблях *Serratula manshurica* сбор вегетативной массы следует проводить в период начала вегетации, а их гликозидов – в период цветения.

Выводы

1. Из надземной части *Serratula manshurica* Kitag. методами жидкостной экстракции и перекристаллизации выделены флавоноиды – кверцетин-4'-О-β-D-глюкуронопиранозид и апигенин-7-О-β-D-глюкуронопиранозид, структура которых доказана методами УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии при ионизации электрораспылением (ESI).

2. Исследовано содержание флавоноидов в надземной части *Serratula manshurica* Kitag. в различные фенологические фазы развития растения.

3. Максимальное содержание флавоноидных агликонов в растениях наблюдалось в период начала вегетации и в фазу бутонизации, а их гликозидов – в фазе цветения.

Список литературы

1. Воробьева А.Н. Таксономия и фитохимические свойства Дальневосточных видов родов *Stemmacantha* Cass., *Serratula* L. и *Saussurea* DC. (Asteraceae): дисс. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2004. 174 с.
2. Степанова Т.А. Виды флоры Дальнего Востока России, выделенные к официальным // Растительные ресурсы. 1997. Т. 33. №3. С. 12–31.
3. Горовой П.Г., Балышев М.Е. Возможности и перспективы использования лекарственных растений Российской Федерации Дальнего Востока // Тихоокеанский медицинский журнал. 2017. №3. С. 5–14. DOI: 10.17238/PmJ1609-1175.2017.3.5-14.
4. Максимов О.Б., Кулеш Н.И., Горовой П.Г. Полифенолы дальневосточных растений. Владивосток, 2002. 332 с.
5. Зарембо Е.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. Содержание 20-гидроксиэкдизона в видах родов *Rhaponticum* Ludw. и *Serratula* L. флоры Дальнего Востока России // Растительные ресурсы. 2001. Т. 37. №3. С. 59–64.
6. Зарембо Е.В., Рыбин В.Г., Воробьева А.Н., Болтенков Е.В. Фитохимические свойства дальневосточных видов рода *Serratula* L. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции. Барнаул, 2005. С. 392–395.
7. Воробьева А.Н., Зарембо Е.В., Рыбин В.Г. Дальневосточные виды родов *Stemmacantha* Cass. и *Serratula* L. – перспективные источники фитохимических веществ (обзор литературы) // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2006. Вып. 22. С. 90–93.
8. Рыбин В.Г., Зарембо Е.В., Куклев Д.В., Горовой П.Г. Идентификация 20-гидроксиэкдизона в гемолимфе *Paralithodes camtschatica* (Lithodidae) и соцветиях *Serratula coronata* var. *manshurica* (Asteraceae) // Известия Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра. 2001. Т. 129. С. 14–22.
9. Slama K., Koudela K., Tenora J., Mathova A. Insect hormones in vertebrates: anabolic effects of 20-hydroxyecdysone in Japanese quail // Experientia. 1996. Vol. 52. N7. Pp. 702–706. DOI: 10.1007/bf01925578.
10. Ахрем А.А., Ковганко В.В. Экдистероиды: Химия и биологическая активность. Минск, 1989. 327 с.
11. Володин В.В., Ширшова Т.И., Бурцева С.А., Мельник М.В. Биологическая активность 20-гидроксиэкдизона и его ацетатов // Растительные ресурсы. 1999. Т. 35. №2. С. 76–81.
12. Дармограй В.Н., Морозов В.Н., Хадарцев А.А., Гусак Ю.К., Лазарева Ю.В. Биологически активные вещества – модуляторы программ адаптации // Реабилитация больных с различной стоматологической патологией: сборник научных трудов, посвященный 10-летию стоматологического факультета. Рязань, 2001. С. 11–20.
13. Кузьмицкий Б.Б., Голубева М.Б., Конопля Н.А., Ковганко Н.В., Ахрем А.А. Новые перспективы в поиске иммуномодуляторов среди соединений стероидной структуры // Фармакология и токсикология. 1990. Т. 53. №3. С. 20–22.
14. Молоковский Д.С., Давыдов В.В., Тюленев В.В. Активность препаратов адаптогенных растений в экспериментальном диабете // Проблемы эндокринологии. 1989. Т.35. №6. С. 82–87.
15. Португалов С.Н., Панюшкин В.В., Абрамова Т.Ф. Сравнение анаболизирующего действия недопинговых препаратов растительного происхождения: экдистена, леветона и «Прайм плас» // Теория и практика физической культуры. 1996. №9. С. 47–49.
16. Португалов С.Н., Сейфулла Р.Д., Панюшкин В.В., Азизов А.П. Изучение действия недопинговых анаболизирующих препаратов растительного происхождения на физическую работоспособность высококвалифицированных гребцов // Научные труды 1996 г. Москва, 1997. С. 281–292.
17. Пчеленко Л.Д., Метелкина Л.Г., Володина С.О. Адаптогенный эффект экдистероидсодержащей фракции *Serratula coronata* L. // Химия растительного сырья. 2002. №1. С. 69–80.

18. Фомовская Г.Н., Бердышев А.Г., Холодова Ю.Д. Иммуномодуляторный эффект экидистерона // Украинский биохимический журнал. 1992. Т. 64. №2. С. 56–61.
19. Harmata J., Dinan L. Biological activity of natural and synthetic ecdysteroids in the Вп bioassay // Archives of Insect Biochemistry and Physiology. 1997. Vol. 35. Pp. 219–225. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(1997)35:1/2<219::AID-ARCH20>3.0.CO;2-D.
20. Сейфулла Р.Д. Научно-методические рекомендации о применении новых комбинированных адаптогенов растительного происхождения в спортивной медицине: методические рекомендации. М., 1998. 28 с.
21. Wawer I., Zielinska A. ¹³C CP/MAS NMR studies of flavonoids // Magnetic resonance chemistry. 2001. N39. Pp. 374–380. DOI: 10.1002/mrc.871.
22. Andersen Q.M. Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications. Boca Raton, 2006. 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
23. Agrawal P.K. NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides // Phytochemistry. 1992. Vol. 31. N10. Pp. 3307–3330. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83678-г.

Поступила в редакцию 29 июля 2020 г.

После переработки 24 января 2021 г.

Принята к публикации 25 января 2021 г.

Для цитирования: Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г. Флавоноиды восточноазиатского вида *Serratula manshurica* Kitag. // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 167–173. DOI: 10.14258/jcprm.2021018269.

Myagchilov A.V.^{1,2}, Sokolova L.I.¹, Gorovoy P.G.² FLAVONOIDS OF THE EAST ASIAN SPECIES SERRATULA MANSHURICA KITAG.*

¹ Far Eastern Federal University, o. Russkiy, Ajax, 10, Vladivostok, 690950 (Russia), e-mail: dfdfdf47@yandex.ru

² G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far Eastern Branch RAS, pr.100-Let of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690922 (Russia)

One of the poorly studied and widespread plants in the Russian Far East is the Manchurian saw-wort (*Serratula manshurica* Kitag.). It is known that this plant is rich in phytoecdysteroids, which have high biological activity (anabolic, adaptogenic, cardiotropic, immunomodulatory effects). Two biologically active compounds of the flavonoid class were isolated from the aerial part of *Serratula manshurica* Kitag. Growing in the Primorsky Krai of the Far East of Russia by liquid extraction and recrystallization methods: quercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside and apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside. The structure of the isolated compounds was proved by UV-, NMR-spectroscopy and mass spectrometry with electrospray ionization. The quantitative content of flavonoids in the aerial part of the *Serratula manshurica* plant in different phenological phases of plant development (luteolin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, 3-methylquercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin, apigenin, 3-methylquercetin, luteolin, isokaempferide) was determined by the method of reversed phase liquid chromatography (RP HPLC). It was shown that the maximum content of flavonoid aglycones in plants was observed during the beginning of the growing season and in the budding phase, and their glycosides - during the flowering phase. Thus, to obtain plant material with the maximum content of flavonoid aglycones (quercetin, 3-methylquercetin, luteolin) the collection of vegetative mass should be carried out during the beginning of the growing season, and their glycosides - during the flowering period. *Serratula manshurica* Kitag., which grows abundantly on the territory of Primorsky Krai, can be considered a constantly renewable and promising source for obtaining flavonoids.

Keywords: *Serratula manshurica*, flavonoids, quercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside, 3-methylquercetin-4'-O-β-D-glucuronopyranoside, quercetin, 3-methylquercetin, luteolin, isokaempferide.

* Corresponding author.

References

1. Vorob'yeva A.N. *Taksonomiya i fitoekdisteroidy Dal'nevostochnykh vidov rodov Stemmacanthe Cass., Serratula L. i Saussurea DC. (Asteraceae): diss. ... kand. biol. nauk.* [Taxonomy and phytoecdysteroids of the Far Eastern species of the genera *Stemmacanthe* Cass., *Serratula* L. and *Saussurea* DC. (Asteraceae): diss. ... Cand. biol. sciences]. Vladivostok, 2004, 174 p. (in Russ.).
2. Stepanova T.A. *Rastitel'nyye resursy*, 1997, vol. 33, no. 3, pp. 12–31. (in Russ.).
3. Gorovoy P.G., Balyshev M.Ye. *Tikhookeanskiy meditsinskiy zhurnal*, 2017, no. 3, pp. 5–14. DOI: 10.17238/PmJ1609-1175.2017.3.5-14. (in Russ.).
4. Maksimov O.B., Kulesh N.I., Gorovoy P.G. *Polifenoly dal'nevostochnykh rasteniy*. [Polyphenols of Far Eastern plants]. Vladivostok, 2002, 332 p. (in Russ.).
5. Zarembo Ye.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. *Rastitel'nyye resursy*, 2001, vol. 37, no. 3, pp. 59–64. (in Russ.).
6. Zarembo Ye.V., Rybin V.G., Vorob'yeva A.N., Boltenev Ye.V. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya. Materialy II Vserossiyskoy konferentsii*. [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials. Materials of the II All-Russian conference]. Barnaul, 2005, pp. 392–395. (in Russ.).
7. Vorob'yeva A.N., Zarembo Ye.V., Rybin V.G. *Byulleten' fiziologii i patologii dykhaniya*, 2006, vol. 22, pp. 90–93. (in Russ.).
8. Rybin V.G., Zarembo Ye.V., Kuklev D.V., Gorovoy P.G. *Izvestiya Tikhookeanskogo nauchno-issledovatel'skogo rybokhozyaystvennogo tsentra*, 2001, vol. 129, pp. 14–22. (in Russ.).
9. Slama K., Koudela K., Tenora J., Mathova A. *Experientia*, 1996, vol. 52, no. 7, pp. 702–706. DOI: 10.1007/bf01925578.
10. Akhrem A.A., Kovganko V.V. *Ekdisteroidy: Khimiya i biologicheskaya aktivnost'*. [Ecdysteroids: Chemistry and Biological Activity]. Minsk, 1989, 327 p. (in Russ.).
11. Volodin V.V., Shirshova T.I., Burtseva S.A., Mel'nik M.V. *Rastitel'nyye resursy*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 76–81. (in Russ.).
12. Darmogray V.N., Morozov V.N., Khadartsev A.A., Gusak Yu.K., Lazareva Yu.V. *Reabilitatsiya bol'nykh s razlichnoy stomatologicheskoy patologiyey: Sbornik nauchnykh trudov, posvyashchenny 10-letiyu stomatologicheskogo fakul'teta*. [Rehabilitation of patients with various dental pathologies: Collection of scientific papers dedicated to the 10th anniversary of the Faculty of Dentistry]. Ryazan', 2001, pp. 11–20. (in Russ.).
13. Kuz'mitskiy B.B., Golubeva M.B., Konoplya N.A., Kovganko N.V., Akhrem A.A. *Farmakologiya i toksikologiya*, 1990, vol. 53, no. 3, pp. 20–22. (in Russ.).
14. Molokovskiy D.S., Davydov V.V., Tyulenev V.V. *Problemy endokrinologii*, 1989, vol. 35, no. 6, pp. 82–87. (in Russ.).
15. Portugalov S.N., Panyushkin V.V., Abramova T.F. *Teoriya i praktika fizicheskoy kul'tury*, 1996, no. 9, pp. 47–49. (in Russ.).
16. Portugalov S.N., Seyfulla R.D., Panyushkin V.V., Azizov A.P. *Nauchnyye trudy 1996 g.* [Scientific works 1996]. Moscow, 1997, pp. 281–292. (in Russ.).
17. Pchelenko L.D., Metelkina L.G., Volodina S.O. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 1, pp. 69–80. (in Russ.).
18. Fomovskaya G.N., Berdyshev A.G., Kholodova Yu.D. *Ukrainskiy biokhimicheskiy zhurnal*, 1992, vol. 64, no. 2, pp. 56–61. (in Russ.).
19. Harmata J., Dinan L. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology*, 1997, vol. 35, pp. 219–225. DOI: 10.1002/(SICI)1520-6327(1997)35:1/2<219::AID-ARCH20>3.0.CO;2-D.
20. Seyfulla R.D. *Nauchno-metodicheskiye rekomendatsii o primenenii novykh kombinirovannykh adaptogenov rastitel'nogo proiskhozhdeniya v sportivnoy meditsine: Metodicheskiye rekomendatsii*. [Scientific and methodological recommendations on the use of new combined adaptogens of plant origin in sports medicine: Methodical recommendations]. Moscow, 1998, 28 p. (in Russ.).
21. Wawer I., Zielinska A. *Magnetic resonance chemistry*, 2001, no. 39, pp. 374–380. DOI: 10.1002/mrc.871.
22. Andersen Q.M. *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*, Boca Raton, 2006, 1197 p. DOI: 10.1002/ange.200685399.
23. Agrawal P.K. *Phytochemistry*, 1992, vol. 31, no. 10, pp. 3307–3330. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83678-r.

Received July 29, 2020

Revised January 24, 2021

Accepted January 25, 2021

For citing: Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoy P.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 167–173. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021018269.

