

УДК 615.43.582.635.5(571.15)

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЩАВЕЛЯ КИСЛОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

© Л.М. Федосеева, Г.Р. Кутателадзе*

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40,
Барнаул, 656054 (Россия), e-mail: goha-kut@mail.ru

Щавель кислый (*Rumex acetosa* L.) семейства гречишные (*Polygonaceae*) – двулетнее травянистое растение, содержащее комплекс биологически активных соединений, в основе которых лежат фенольные соединения (флавоноиды, кумарины, антраценпроизводные, дубильные вещества). С давних времен используется в народной медицине как противовоспалительное, кровоостанавливающее, вяжущее средство. Цель данных исследований – изучение состава фенольных соединений надземной части щавеля кислого, произрастающего на территории Алтайского края. Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи: проведение качественных реакций на различные группы фенольных соединений, разделение и идентификация фенольных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Результаты качественных реакций позволили предположить наличие в сырье флавоноидов групп флавонола, флавонола; антраценпроизводных группы хризацина; кумаринов и конденсированных дубильных веществ.

В спиртовом извлечении из надземной части щавеля кислого методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (экстрагент – 70% спирт) идентифицировали флавоноиды группы флавонола производные кемпферола и кверцетина, антраценпроизводные группы хризацина.

Исследования направлены на изучение возможности применения надземной части щавеля кислого в медицине.

На основании проведенных исследований ведется разработка нормативной документации на лекарственное растительное сырье.

Ключевые слова: *Rumex acetosa* L., флавоноиды, антраценпроизводные, фенольные соединения.

Введение

Щавель кислый (*Rumex acetosa* L.) семейства гречишные (*Polygonaceae*) – двулетнее травянистое растение, является перспективным источником биологически активных соединений (БАС): флавоноидов, дубильных веществ, антраценпроизводных [1–4]. Однако в литературе отсутствует информация о химическом составе надземной части щавеля кислого, произрастающего на территории Алтайского края. Изучение состава фенольных соединений данного сырья представляется актуальной проблемой и является целью настоящей работы.

Объектом исследования является надземная часть щавеля кислого, заготовленная в период цветения (июль) в 2016 г. в Топчихинском и Калманском районах, окрестностях Барнаула Алтайского края.

Проводили исследование фенольного комплекса на содержание флавоноидов, антраценпроизводных, дубильных веществ.

Экспериментальная часть

Для установления качественного состава фенольных соединений щавеля кислого надземной части получали извлечение с использованием спирта этилового 70% и воды очищенной (соотношение сырье – экстрагент 1 : 10).

Федосеева Людмила Михайловна – доктор
фармацевтических наук, профессор,
e-mail: ludmila@agmu.ru
Кутателадзе Георгий Родионович – аспирант,
e-mail: goha-kut@mail.ru

Проводили качественные реакции на различные группы фенольных соединений: флавоноиды, кумарины, антраценпроизводные, дубильные вещества [5, 6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Разделение и идентификацию БАС осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночном жидкостном хроматографе «МилюХром А-02» с УФ-детектором. Условия хроматографирования: колонка ProntoSIL 120-5C18AQ, 2,0×75мм. Подвижная фаза: элюент А – раствор трифторуксусной водный 0,01%; элюент Б – 100% ацетонитрил. Скорость подачи элюента 100 мкл/мин, объем пробы – 2 мкл, температура колонки 35 °С; градиент 5–55% элюента Б за 30 мин. Детектирование веществ проводили при длинах волн 220, 254, 268, 300, 324, 360 нм. Соединения идентифицировали по временам удерживания (t_r , мин) и спектральным характеристикам (λ_{max} , нм) путем сравнения с аналогичными показателями стандартных образцов, приобретенных в компании ООО «Сигма-Алдрич Рус» (рутин – каталожный номер R5143, гиперозид – каталожный номер 83388, кверцетрин – каталожный номер H4357, кемпферол-3-О-рамнозид – каталожный номер SMB00515) и в соответствии с литературными данными [7, 8].

Обсуждение результатов

В результате проведенных качественных реакций обнаружено, что надземная часть щавеля кислого содержит флавоноиды групп флавонола, флавонола, флаванона (цианидиновая проба, борно-лимонная реакция, реакция с аммиака раствором 10%, реакция со свинца (II) ацетата основного раствором 1%) в виде агликонов и гликозидов (проба Брианта); антраценпроизводные 1,8 – диоксиантрахинона (реакция сублимации, реакция Борнтрегера), конденсированные дубильные вещества (формальдегида раствор 40% + кислоты хлористоводородная разведенная), присутствуют кумарины (реакция микросублимации, лактонная проба, реакция азосочетания) (табл. 1) [9].

Для разделения и идентификации органических соединений использовали метод ВЭЖХ. Хроматографировали спиртовое извлечение из надземной части щавеля кислого (спирт этиловый 70%, соотношение сырья – экстрагент 1 : 10).

В ходе исследования на хроматограмме появилось 8 пиков (рис. 1).

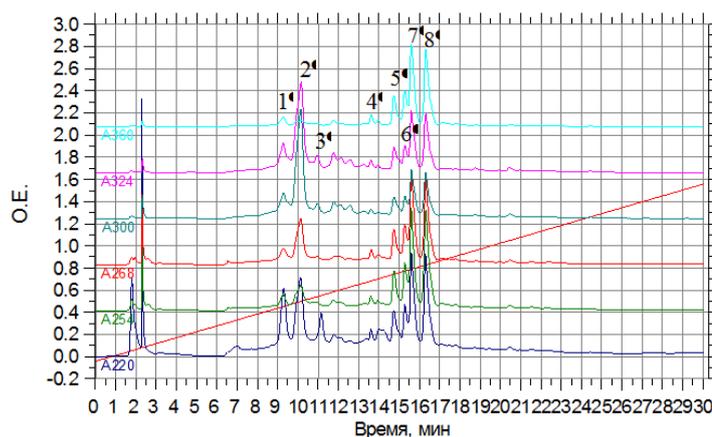
Таблица 1. Результаты качественных реакций на фенольные соединения надземной части щавеля кислого

Реактив (реакция)	Группы фенольных соединений	Результат реакции
1	2	3
Флавоноиды		
Цианидиновая проба	Флавонолы, флавоны, флаваноны (от розового до малинового окрашивание)	Розовое окрашивание
Проба Брианта	Агликоны флавоноидов (окраска органического слоя в розовый цвет); Гликозиды флавоноидов (окраска водной фазы в розовый цвет)	Окрашивание органического слоя и водного слоя в розовый цвет
Борно-лимонная реакция (реакция Вильсона)	5-оксифлавоны, 5-оксифлавонолы (желто-зеленая флюоресценция)	Желто-зеленая флюоресценция
Аммиака раствор 10%	Халконы, ауруны (красное окрашивание); флавонолы, флавоны, флаваноны, флаванололы (желтое окрашивание, переходящее при нагревании в оранжевое); антоцианы (синее окрашивание)	Желтое окрашивание, при нагревании переходящее в оранжевое
Свинца (II) ацетата основного раствор 1%	Флавоны, халконы, ауруны (желтый осадок); антоцианы (красный или синий осадок)	Образование желтого осадка
Ванилина раствор 1% в конц. кислоте хлористоводородной	Катехины (малиново-красное окрашивание)	Коричневое окрашивание
Кумарины		
Реакция микросублимации	Желтые капли или игольчатые кристаллы на стенке пробирки, флуоресцирующие в УФ свете после добавления гидроксида натрия 10% раствора	Желтые капли на стенке пробирки, голубая флуоресценция в УФ свете после добавления натрия гидроксида раствора 10%
Лактонная проба	Желтое окрашивание, исчезающее при добавлении кислоты хлористоводородной раствора 10% (выпадение осадка или появление опалесценции)	Желтое окрашивание, опалесценция после добавления кислоты хлористоводородной раствора 10%
Реакция азосочетания (с реактивом Паули по Кутачеку)	Окрашивание от красно-оранжевого до вишнево-красного	Вишнево-красное окрашивание

Окончание таблицы 1

1	2	3
Антраценпроизводные		
Реакция сублимации	Желтые капли на стенке пробирки, окрашивающиеся в красный или фиолетовый цвет при добавлении гидроксида натрия раствора 10%	Желтые капли на стенке пробирки, окрашивающиеся в красный цвет после добавления раствора натрия гидроксида 10%
Реакция Борнтрегера	1,8-диоксиантрахиноны (вишнево-красное окрашивание аммиачного слоя); 1,4-диоксиантрахиноны (пурпурное окрашивание аммиачного слоя); 1,2-диоксиантрохиноны (фиолетовое окрашивание аммиачного слоя)	Вишнево-красное окрашивание аммиачного слоя
Дубильные вещества		
Желатина раствор 1%	Гидролизуются, конденсированные (опалесценция, исчезающая при добавлении избытка реактива)	Опалесценция, исчезающая при добавлении избытка реактива
Хинина хлорида раствор 1%	Гидролизуются, конденсированные (белый осадок)	Белый осадок
Железоаммонийных квасцов раствор 1%	Гидролизуются (темно-синее окрашивание), конденсированные (темно-зеленое окрашивание)	Темно-коричневое окрашивание
Формальдегида раствор 40%, кислота хлористоводородная разведенная	Конденсированные (осадок кирпично-красного цвета)	Осадок кирпично-красного цвета
Железоаммонийных квасцов раствор 1% + фильтрат формальдегидного осадка	Гидролизуются (темно-синее окрашивание)	—
Свинца ацетата средней соли раствор 10%, кислоты уксусной раствор 10%	Гидролизуются (белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте); конденсированные (белый осадок, растворимый в уксусной кислоте)	Белый осадок
Железоаммонийных квасцов раствор 1%, натрия ацетата 0,1 г + фильтрат	Конденсированные (темно-зеленое окрашивание)	Темно-зеленое окрашивание
Натрия нитрат кристаллический, кислоты хлористоводородной раствор 0,1 н	Гидролизуются (коричневое окрашивание)	—

Рис. 1. Хроматограмма спиртового извлечения надземной части щавеля кислого пика: 1 – фисцион, 2 – эмодин, 3 – реин, 4 – кверцетин-7-О-гликозид, 5 – кемпферол-3-О-рамнозид, 6 – рутин, 7 – гиперозид, 8 – кверцетрин



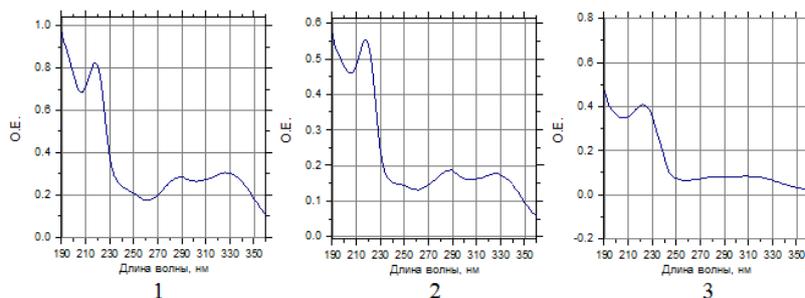
Антраценпроизводные: пик 1 (τ – 9,3 мин; λ_{\max} – 220, 288, 330 нм) – фисцион, пик 2 (τ – 10,2 мин; λ_{\max} – 222, 290, 325 нм) – эмодин, пик 3 (τ – 11,2 мин; λ_{\max} – 225, 310 нм) – реин (табл. 2, рис. 2а).

Флавоноиды: пик 4 (τ – 13,6 мин; λ_{\max} – 200, 255, 355 нм) – кверцетин-7-О-гликозид, пик 5 (τ – 14,7 мин; λ_{\max} – 202, 255, 340 нм) – кемпферол-3-О-рамнозид, пик 6 (τ – 15,3 мин; λ_{\max} – 205, 255, 355 нм) – рутин, пик 7 (τ – 15,6 мин; λ_{\max} – 204, 256, 355 нм) – гиперозид, пик 8 (τ – 16,4 мин; λ_{\max} – 208, 259, 355 нм) – кверцетрин (табл. 2, рис. 2б).

Таблица 2. Результаты исследований состава фенольных соединений надземной части щавеля кислого методом ВЭЖХ

№ пика, п/п	Время удерживания, мин	Максимум поглощения, нм	Идентифицированное соединение
Спиртовое извлечение из щавеля кислого надземной части			
1	9,3	220, 288, 330	Фисцион
2	10,2	222, 290, 325	Эмодин
3	11,2	225, 310	Реин
4	13,6	200, 255, 355	Кверцетин-7-О-гликозид
5	14,7	202, 255, 340	Кемпферол-3-О-рамнозид
6	15,3	205, 255, 355	Рутин
7	15,6	204, 256, 355	Гиперозид
8	16,4	208, 259, 355	Кверцетрин
Стандартные образцы			
1	15,2	205, 255, 355	Рутин
2	15,7	204, 256, 355	Гиперозид
3	16,5	208, 259, 355	Кверцетрин
4	14,6	202, 255, 340	Кемпферол-3-О-рамнозид

А – антраценпроизводные



Б – флавоноиды

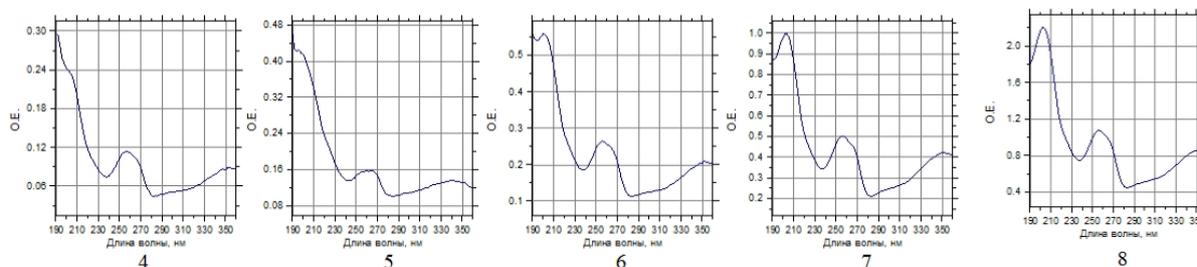


Рис. 2. Спектры поглощения фенольных соединений: А – антраценпроизводных: 1 – фисцион, 2 – эмодин, 3 – реин; Б – флавоноидов: 4 – кверцетин-7-О-гликозид, 5 – кемпферол-3-О-рамнозид, 6 – рутин, 7 – гиперозид, 8 – кверцетрин

Пики обнаруженных соединений совпадают по времени удерживания (τ , мин) и максимумам поглощения (λ_{\max} , нм) с показателями СО.

Таким образом, методом ВЭЖХ нами установлен состав фенольных соединений надземной части щавеля кислого, который включает флавоноиды группы флаванола производные кемпферола (кемпферол-3-О-рамнозид) и кверцетина (гиперозид, рутин, кверцетрин, кверцетин-7-О-гликозид); антраценпроизводные группы хризацина (фисцион, эмодин и реин).

Разделить и идентифицировать кумарины и дубильные вещества методом ВЭЖХ в данных условиях не представилось возможным.

Выводы

По результатам исследований, основанных на проведенных качественных реакциях и ВЭЖХ, установлено, что надземная часть щавеля кислого, произрастающего на территории Алтайского края, содержит флавоноиды группы флаванола – производные кемпферола (кемпферол-3-О-рамнозид) и кверцетина (гиперозид, рутин, кверцетрин, кверцетин-7-О-гликозид), антраценпроизводные группы хризацина (фисцион, эмодин и реин), конденсированные дубильные вещества, кумарины.

Список литературы

1. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. Саратов, 1993. 544 с.
2. Сафонов Н.Н. Атлас лекарственных растений. М., 2016. 312 с.
3. Balog K., Svircev E., Lesjak M., Orcic D., Beara I., Franciškovic M., Simin N. Phenolic profiling of Rumex L. species by means of the LC-MS/MS // Planta Med. 2012. Vol. 78. PL12
4. Kucekova Z., Mlcek J., Humpolicek P., Rop O., Valasek P., Saha P. Phenolic compounds from Allium schoenoprasum, Tragopogon pratensis and Rumex acetosa and their antiproliferative effects // Molecules. 2011. Vol. 16(11). Pp. 9207–9217.
5. Федосеева Л.М., Кирьякова В.О. Изучение некоторых фенольных соединений крапивы коноплевой травы, произрастающей на территории Алтайского края // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 133–138.
6. Федосеева Л.М., Мызникова О.А. Определение состава БАС хатьмы тюрингенской травы, произрастающей на территории Алтайского края // Актуальные проблемы фармакологии и фармации: ежегодный сборник научных и методических работ преподавателей, молодых ученых и студентов фармацевтического факультета. 2016. Вып. 13. С. 191–197.
7. Wagner H., Bauer R., Melchart D., Xiao P.-G., Staudinger A. Chromatographic Fingerprint Analysis of Herbal Medicines. New-York, 2011. 1012 p.
8. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids. Berlin; Heidelberg; New-York, 1970. 354 p.
9. Ладыгина Е.Я., Сафронич Л.Н., Отрященко В.Э. и др. Химический анализ лекарственных растений: учеб. пособие для фармац. вузов. М., 1983. 176 с.

Поступило в редакцию 10 марта 2017 г.

После переработки 10 апреля 2017 г.

*Fedoseeva L.M., Kutateladze G.R.** STUDY OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS OF THE COMMON SORREL AERIAL PART, GROWING IN THE ALTAI TERRITORY

Altai State Medical University, pr. Lenina, 40, Barnaul, 656054 (Russia), e-mail: goha-kut@mail.ru

Common sorrel (*Rumex acetosa* L.), Polygonaceae family, two-year herbaceous plant, contains a complex of biologically active compounds, based on phenolic compounds (flavonoids, coumarins, anthracene derivatives, tannins). Since ancient times it has been used in folk medicine as an anti-inflammatory, hemostatic, astringent. The purpose of this work is to study the composition of phenolic compounds of the aerial part of common sorrel, which grows on the territory of the Altai Territory. To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks: perform qualitative reactions on phenolic compounds different groups, separation and identification of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography.

The results of qualitative reactions allow to suggest the presence of flavonoids flavone and flavanol groups, anthracene derivatives of the chrysacin group, coumarins and condensed tannins in aerial part.

High-performance liquid chromatography of common sorrel aerial part ethanol extract (extractant – 70% ethanol) were used to identify the flavonoids of the flavanol group: kaempferol and quercetin derivatives, anthracene derivatives of the chrysacin group.

The studies are aimed at studying the possibility of using the aerial part of common sorrel in medicine. Based on the conducted studies, the development of normative documentation for medicinal plant raw materials is being carried out.

Keywords: *Rumex acetosa* L., flavonoids, anthracene derivatives, phenolic compounds.

References

1. Makhlaiuk V.P. *Lekarstvennye rasteniia v narodnoi meditsine*. [Medicinal plants in folk medicine]. Saratov, 1993, 544 p. (in Russ.).
2. Safonov N.N. *Atlas lekarstvennykh rastenii*. [Atlas of medicinal plants]. Moscow, 2016, 312 p. (in Russ.).
3. Balog K., Svircev E., Lesjak M., Orcic D., Beara I., Franciskovic M., Simin N. *Planta Med.*, 2012, vol. 78, p112.
4. Kucekova Z., Mlcek J., Humpolicek P., Rop O., Valasek P., Saha P. *Molecules*, 2011, vol. 16(11), pp. 9207–9217.
5. Fedoseeva L.M., Kir'iakova V.O. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2012, no. 2, pp. 133–138. (in Russ.).
6. Fedoseeva L.M., Myznikova O.A. *Aktual'nye problemy farmakologii i farmatsii: ezhegodnyi sbornik na-uchnykh i metodicheskikh rabot prepodavatelei, molodykh uchenykh i studentov farmatsevticheskogo fakul'teta*. [Actual problems of pharmacology and pharmacy: an annual collection of scientific and methodological works of teachers, young scientists and students of the Faculty of Pharmacy]. 2016, vol. 13, pp. 191–197. (in Russ.).
7. Wagner H., Bauer R., Melchart D., Xiao P.-G., Staudinger A. *Chromatographic Fingerprint Analysis of Herbal Medicines*, New-York, 2011, 1012 p.
8. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. *The Systematic Identification of Flavonoids*, Berlin; Heidelberg; New-York, 1970, 354 p.
9. Ladygina E.Ia., Safronich L.N., Otrishenkova V.E. i dr. *Khimicheskii analiz lekarstvennykh rastenii: ucheb. posobie dlia farmats. vuzov*. [Chemical analysis of medicinal plants: Textbook. allowance for pharmacists. universities]. Moscow, 1983, 176 p. (in Russ.).

Received March 10, 2017

Revised April 10, 2017

* Corresponding author.