

УДК 615.322

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ДИКОРАСТУЩЕГО И КУЛЬТИВИРУЕМОГО РАСТЕНИЯ ЦИКОРИЯ ОБЫКНОВЕННОГО (*CICHORIUM INTYBUS* L.)

© *О.Л. Сайбель**, *А.И. Радимич*, *Г.В. Адамов*, *Т.Д. Даргаева*

*Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия),
e-mail: olster@mail.ru*

Поиск новых видов растений, перспективных для использования в качестве источника получения биологически активных веществ, является актуальным направлением научных исследований в области химии природных соединений.

Объектом настоящего исследования является цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) – травянистое растение семейства Астровых (*Asteraceae*). Данное растение в дикорастущем виде широко распространено на территории России, а также возделывается для получения «цикориевого кофе».

Цель наших научных изысканий – проведение сравнительного фитохимического изучения надземной части дикорастущего и культивируемого цикория обыкновенного для установления различий в качественном составе и содержании вторичных метаболитов.

В результате проведенных исследований методом ВЭЖХ-МС в надземной части дикорастущего растения идентифицировано 10 соединений, относящихся к гидроксикумаринам (эскулетин, цикорин), гидроксикоричным кислотам (цикориевая, хлорогеновая, кафтаровая, изохлорогеновая А, кофейная) и флавоноидам (изокверцетин, астрагалин, рутин). Доминирующей группой веществ являются гидроксикумарины. Фенольный комплекс культивируемого растения имеет схожий состав вторичных метаболитов, однако преобладающими его компонентами являются производные гидроксикоричных кислот.

По данным количественного анализа, содержание суммы фенольных соединений в пересчете на цикориевую кислоту в траве дикорастущего цикория обыкновенного составило $2.6 \pm 0.1\%$, в культивируемом – $4.1 \pm 0.2\%$.

Значительные отличия в содержании и качественном составе фенольных соединений обуславливают возможность использования цикория дикорастущей и культивируемой популяции для получения фармацевтических субстанций с различным фармакологическим действием.

Ключевые слова: цикорий обыкновенный, гидроксикоричные кислоты, кумарины, флавоноиды, ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ-МС.

Введение

На протяжении многих веков растения используются человеком в качестве источника получения лекарственных средств для профилактики и лечения различных заболеваний. При этом фармакологическое действие фитопрепаратов определяется структурой и свойствами биологически активных веществ (БАВ) са-

Сайбель Ольга Леонидовна – кандидат фармацевтических наук, руководитель центра химии и фармацевтической технологии, e-mail: olster@mail.ru

Радимич Андрей Иванович – старший научный сотрудник отдела фитохимии и стандартизации, e-mail: vilarnii.radimich@mail.ru

Адамов Григорий Васильевич – научный сотрудник лаборатории атомарно-молекулярной биорегуляции и селекции, e-mail: grig.adamov@mail.ru

Даргаева Тамара Даризжановна – доктор фармацевтических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела фитохимии и стандартизации, e-mail: olster@mail.ru

мого растения. Являясь биомолекулами, образующимися в процессе вторичного метаболизма, растительные БАВ обладают большим, по сравнению с синтетическими веществами, сродством к организму человека. При этом вышеуказанные соединения оказывают минимальное токсическое воздействие при выраженной фармакологической активности. В связи с этим поиск новых соединений растительного происхождения, перспективных для ис-

* Автор, с которым следует вести переписку.

пользования в медицинской практике, является актуальным направлением химии природных соединений.

Современные требования к качеству лекарственных средств обуславливают необходимость использования научно обоснованного подхода к разработке фитопрепаратов, включающего оценку опыта народной и научной медицины, сочетающегося с установлением структуры действующих веществ, определением механизмов их фармакологического действия и возможных побочных эффектов. Одним из базисных этапов такого подхода являются исследования химического состава новых видов лекарственных растений с целью их фармакологического скрининга, установления основных групп действующих веществ и выделения индивидуальных соединений.

Одним из перспективных источников получения БАВ является цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) – травянистое растение семейства Астровых (*Asteraceae*). Род *Cichorium* включает 6 видов (*C. endivia*, *C. glabratum*, *C. glandulosum*, *C. intybus*, *C. pumilum*, *C. spinosum*) [1], среди которых *C. intybus* является наиболее распространенным на территории РФ. Данное растение встречается в дикорастущем виде от побережья Белого моря на севере до побережья Черного моря на юге и от Балтики на западе до Тихоокеанского побережья на востоке России [2].

Наряду с этим цикорий обыкновенный введен в культуру и возделывается в России с конца XVII века, преимущественно на территории Ярославской области. Корнеплоды культивируемого цикория после обжарки используются для получения «цикориевого кофе». В настоящее время в реестре селекционных достижений, допущенных к использованию, зарегистрировано 8 сортов корневого цикория (*Cichorium intybus* L. var. *sativum* DC): «Александрит», «Гоголевский», «Кризолит», «Никольский», «Петровский», «Ростовский», «РЦ4», «Флюор», 1 сорт *Cichorium intybus* L. *partium* «Стрелы амура» и 10 сортов цикорного салата (*Cichorium intybus* L. var. *folisum* Hegi) [3].

Надземная и подземная часть цикория обыкновенного широко используется в народной медицине, в том числе китайской и монгольской, в качестве иммуномодулирующего, желчегонного, гепатопротекторного, гипогликемического средства. Данное растение описано в Китайской фармакопее, используется при получении гомеопатических средств в Германии. Экстракт травы цикория включен в состав комплексного препарата ЛИВ-52 (Индия).

Согласно опубликованным данным по результатам исследований *in vitro* и *in vivo*, установлено, что фармакологической активностью обладают различные части растения (корни, листья, семена, плоды) цикория обыкновенного [4–8]. При этом действие обусловлено комплексом БАВ, представленным основными группами вторичных метаболитов – полифруктозанами, гидроксикоричными кислотами, кумаринами и флавоноидами.

Наиболее перспективным лекарственным растительным сырьем может служить именно надземная часть данного растения. Трава дикорастущего цикория обыкновенного удобна в заготовке в отличие от подземных органов в течение длительной фазы цветения (июнь-август), в случае же культивируемого растения она служит вторичным сырьем после заготовки корней для пищевой промышленности.

В связи этим целью нашей работы является проведение сравнительного фитохимического изучения надземной части дикорастущего и культивируемого цикория обыкновенного для установления различий в качественном составе и содержании вторичных метаболитов.

В настоящее время для изучения химического состава и идентификации БАВ фенольного характера, экстрактов растений и отдельных фракций используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным спектрофотометрическим детектированием (ВЭЖХ-ДМД), а также высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС). Получение УФ-спектра пика вещества на хроматограмме позволяет отнести данное соединение к тому или иному классу фенольных соединений по наличию характерных максимумов поглощения, тогда как анализ масс-спектра дает возможность в высокой доле вероятности установить структуру по характерным фрагментам распада молекулы. Сочетание данных методов получило широкое применение при идентификации производных гидроксикоричных кислот и флавоноидов [9–13]. Наряду с этим наиболее достоверным методом установления структуры неизвестных веществ служит метод ЯМР-спектроскопии, однако он сопряжен с необходимостью предварительного выделения из растительных объектов индивидуальных соединений с высокой степенью чистоты.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали надземную часть дикорастущего цикория обыкновенного, заготовленную в Рязанской области в фазу цветения в 2018 г. Надземную часть культивируемого растения сорта «Александрит» заготавливали в конце первого года вегетации перед уборкой корнеплодов на плантациях в Тульской области в 2018 г.

Пробоподготовку образцов для хроматографического исследования осуществляли путем экстракции сырья спиртом этиловым 70%об., последующим концентрированием, обработкой низкополярным органическим растворителем (дихлорэтаном) для удаления липофильных веществ и сушкой. Сухой экстракт (влажность $3.5 \pm 0.35\%$) растворяли в 30% метаноле (испытуемый раствор).

Исследование проводили на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMC-8040 (Shimadzu, Япония), включающего жидкостный хроматограф Nexera в сочетании с тройным квадрупольным масс-спектрометром (ионизация – электрораспыление (ESI), сканирование масс в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов в диапазоне m/z 240-2000, напряжение на капилляре источника ионизации – 5 кВ, температура нагревательного блока – 400 °С, поток азота (газа-осушителя) – 20 л/мин и диодно-матричным детектором. Хроматографирование проводили на колонке Luna 5 μ m C18 100 Å (250 × 4.6 мм) при температуре термостатирования колонки 30 °С, скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин, объем инъекции испытуемого раствора – 10 мкл. В качестве подвижной фазы использовали системы растворителей 0.1% раствор трифторуксусной кислоты (А) и ацетонитрил (В) в градиентном режиме элюирования: (0–20 мин – 10% В, 20–30 мин – 25% В, 30–40 мин – 40% В, 40–44 мин – 60% В, 44–48 мин – 80% В, 48–60 мин – 10% В).

Идентификацию вторичных метаболитов надземной части цикория обыкновенного проводили на основании интерпретации масс-спектров по характерным фрагментам ионного распада, данных литературы, а также путем сопоставления со спектрами ранее выделенных нами соединений, структуру которых устанавливали методом ЯМР-спектроскопии (ЯМР-спектрометр Gemini-200, Varian, США).

Количественное определение суммы фенольных соединений в надземной части цикория обыкновенного проводили методом прямой спектрофотометрии на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) по ранее разработанной методике [14]. Оптическую плотность определяли в максимуме поглощения при длине волны 329 ± 2 нм. Расчет содержания суммы фенольных соединений проводили в пересчете на цикориевую кислоту и абсолютно сухое сырье.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена хроматограмма испытуемого раствора надземной части дикорастущего цикория обыкновенного.

При исследовании УФ-спектров наиболее интенсивных пиков вторичных метаболитов цикория обыкновенного было установлено, что они представлены веществами фенольного характера: гидроксикумаринами, производными гидроксикоричных кислот и флавоноидами.

Соединения, относящиеся к гидроксикумаринам, имеют наиболее интенсивные пики со временами удерживания 10.0 мин (1) и 14.89 мин (4). Масс-спектр вещества (4) имеет пик молекулярного иона $[M-H]^-$ с m/z 177.1. При этом аналогичный ион присутствует и у метаболита (1), молекулярный ион которого $[M-H]^-$ с m/z 339.1, что свидетельствует о наличии единого фрагмента у данных веществ. По разнице молекулярных масс можно предположить, что одно из них является агликоном гидроксикумарина, а другое – его гликозидом. Основываясь на полученных данных, учитывая сведения о ранее изученных веществах цикория обыкновенного, соединения (4) и (1) идентифицированы как эскулетин и его гликозид – цикориин соответственно. Следует отметить, что эскулетин, как доминирующий компонент травы цикория обыкновенного, а также другой гидроксикумарин цикориин были ранее выделены нами в индивидуальном состоянии и идентифицированы методом H^1 -ЯМР- и C^{13} -ЯМР-спектроскопии.

Производные гидроксикоричных кислот в траве цикория обыкновенного, как и у других видов семейства *Asteraceae*, характеризуются довольно широким разнообразием и представлены сложными эфирами кофейной, феруловой, винной, хинной кислот в различных сочетаниях [9, 11, 15]. УФ-спектр данных соединений имеет характерную спектральную кривую, с максимумом поглощения при 320–330 нм и плечом при 280–300 нм (рис. 2).

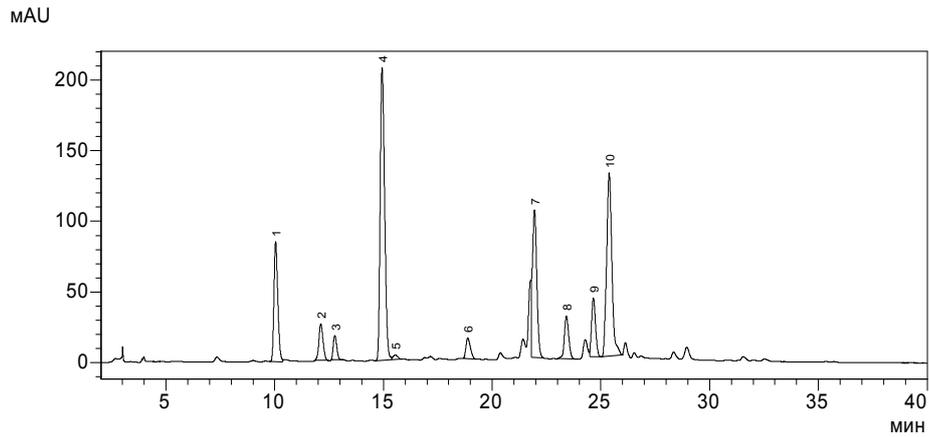
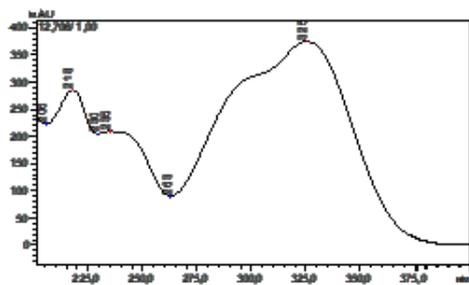
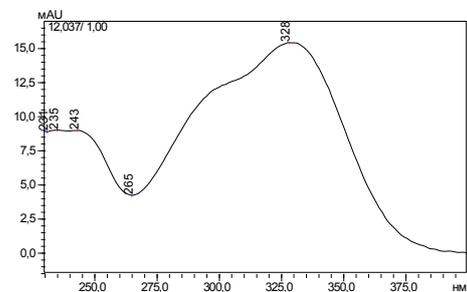


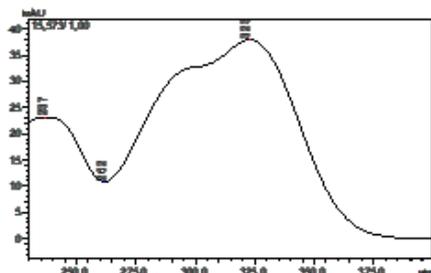
Рис. 1. ВЭЖХ-УФ-хроматограмма экстракта надземной части дикорастущего цикория обыкновенного (360 нм)



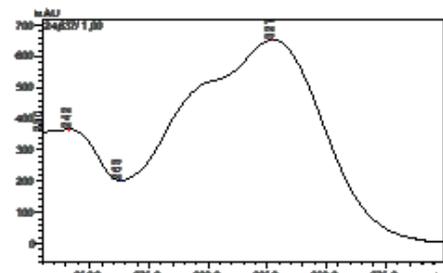
Хлорогеновая кислота



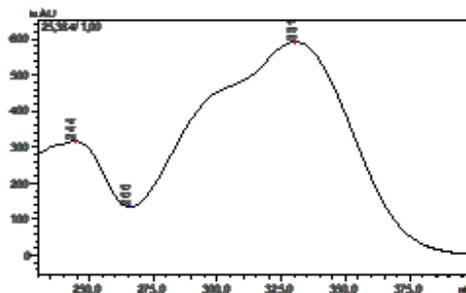
Кафтаровая кислота



Кофейная кислота



Изохлорогеновая А кислота



Цикориевая кислота

Рис. 2. УФ-спектры гидроксикоричных кислот, идентифицированных в надземной части цикория обыкновенного

На хроматограмме исследуемого нами образца к этой группе отнесены пики веществ со временами удерживания: 12.02 мин (2), 12.73 мин (3), 15.50 мин (5), 24.62 мин (9), 25.35 мин (10). Наибольшую интенсивность имеет пик (10). Масс-спектр данного вещества характеризуется наличием пика молекулярного иона $[M-H]^-$ с m/z 473.1, а также иона димерного фрагмента $[2M-H]^-$ с m/z 947.4 и иона $[M-H]^-$ с m/z 311.2, соответствующего фрагменту после потери кофейной кислоты. Подобный распад свойствен дикафеилвинной (цикориевой) кислоте [9]. Цикориевая кислота впервые была выделена именно из данного растения в 1958 г., от чего и получила свое тривиальное название [16].

Вещество (2) со временем удерживания 12.02 мин имеет характерный УФ-спектр и пика молекулярного иона $[M-H]^-$ с m/z 311.1, что позволило идентифицировать его как 2-кофеилвинную (кафтаровую) кислоту. Близкой по полярности кафтаровой кислоте является другая фенолкарбоновая кислота (3) со временем удерживания 12.73 мин с пиком молекулярного иона $[M-H]^-$ с m/z 353.2. По сопоставлению времени удерживания УФ- и масс-спектру с аналогичными характеристиками стандартного образца установлено, что данное соединение представляет собой 3-кофеилхинную (хлорогеновую) кислоту. К хлорогеновым кислотам также отнесено соединение (9), имеющее пик молекулярного иона $[M-H]^-$ с m/z 515.1, идентифицированное нами как 3,5-дикафеолхинная (изохлорогеновая А) кислота [17, 18].

Меньшую интенсивность среди производных гидроксикоричных кислот на хроматограмме исследуемого образца имеет вещество (5) со временем удерживания 15.50 мин и m/z 178.1, являющееся 3,4-дигидроксикоричной (кофейной) кислотой. Присутствие данного соединения также было подтверждено по характеристикам аутентичного стандартного образца.

Производные флавоноидной природы в траве цикория обыкновенного, согласно данным литературы, представлены преимущественно гликозидами кверцетина и кемпферола [9, 15]. При изучении УФ-спектров было определено, что вторичные метаболиты изучаемого суммарного экстракта со временем удерживания 20.35 мин (6), 21.71 мин (7) и 23.4 мин (8) имеют схожий характер спектра с максимумами поглощения 255 и 350 нм (6); 256 и 353 нм (7); 264 и 342 нм (8). Сопоставление масс-спектров данных соединений со спектрами достоверных стандартных образцов позволило идентифицировать их как кверцетин-3-рутинозид (рутин) – (6), кверцетин-3-глюкозид (изокверцетин) – (7) и кемпферол-3-глюкозид (астрагалин) – (8).

Таким образом, в траве дикорастущего цикория обыкновенного идентифицировано 10 соединений фенольного характера, при этом преобладающими по интенсивности являются пики эскулетина, цикориина и цикориевой кислоты.

При сравнительном исследовании хроматограмм извлечений из надземной части дикорастущего и культивируемого цикория обыкновенного было установлено, что состав метаболитов культивируемой формы данного растения представлен меньшим разнообразием (рис. 3). Практически отсутствуют пики гидроксикумаринов – эскулетина и цикориина. В свою очередь показано, что пик со временем удерживания 25.35 мин, соответствующий цикориевой кислоте, значительно преобладает по интенсивности среди всех остальных пиков. Наряду с этим по временам удерживания и масс-спектрам в траве культивируемого цикория обыкновенного подтверждено наличие кафтаровой кислоты (12.03 мин), хлорогеновой кислоты (12.72 мин), изохлорогеновой А кислоты (24.63 мин), а также изокверцетина (21.73 мин).

По данным количественного анализа, содержание суммы фенольных соединений в пересчете на цикориевую кислоту в траве дикорастущего цикория обыкновенного составило $2.6 \pm 0.1\%$ ($n=3$, $P=0.95$), в культивируемом – $4.1 \pm 0.2\%$ ($n=3$, $P=0.95$).

Согласно полученным данным, комплекс фенольных соединений надземной части дикорастущего и культивируемого растения различается по качественному составу и их суммарному содержанию. Предположительно, такое различие можно обосновать тем, что в ходе селекционного процесса и отработки агротехнологии при создании сортовых культур цикория обыкновенного происходили изменения не только во внешнем виде растения и технологических свойствах цикория как овощной культуры, но и были затронуты пути вторичного метаболизма.

В целом, характеризуя фенольный комплекс надземной части цикория обыкновенного, следует отметить единые пути синтеза вторичных метаболитов. Как известно, основным механизмом формирования ароматического кольца в процессе образования фенольных соединений в растении является шикиматный путь, при этом биосинтез кумаринов генетически связан с биосинтезом гидроксикоричных кислот [19]. Являясь общим предшественником, *n*-оксикоричная (*n*-кумаровая) кислота при последовательном гидроксилации

нии и метилировании преобразуются в различные гидроксикоричные кислоты, а также под действием фермента она может превращаться в неустойчивую *o*-оксикоричную (кумариновую) кислоту, которая в свою очередь лактонизируется с образованием кумарина – умбелиферона. Подобное превращение кофейной кислоты приводит к образованию эскулетина. Последующее преобразование *p*-оксикоричной кислоты в процессе вторичного метаболизма приводит к образованию флавоноидных соединений. Именно вещества из группы гидроксикоричных кислот, кумаринов и флавоноидов были идентифицированы в результате проведенного нами исследования.

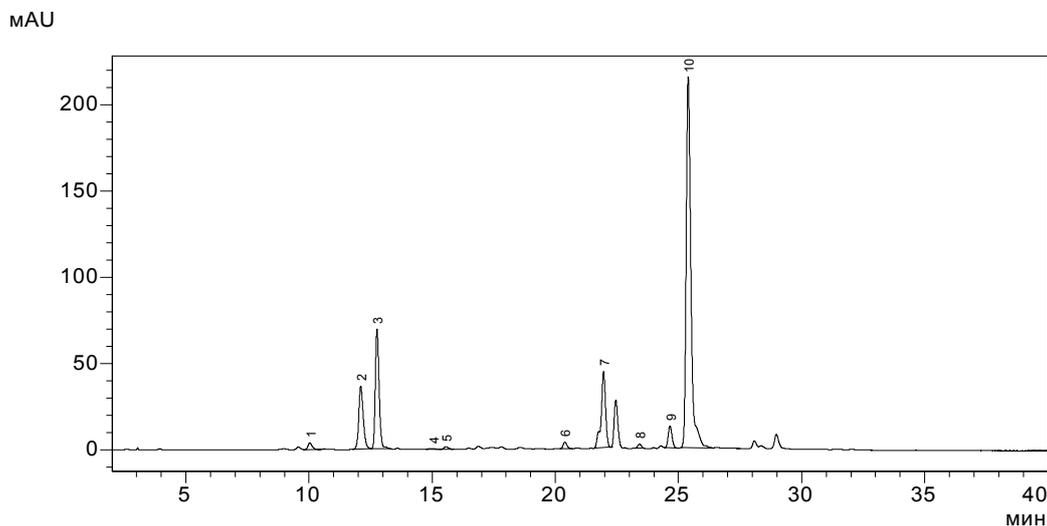


Рис. 3. ВЭЖХ-УФ-хроматограмма экстракта надземной части культивируемого цикория обыкновенного (360 нм)

На основании проведенного изучения, с учетом различий в качественном составе вторичных метаболитов можно прогнозировать и различное фармакологическое действие субстанций, полученных из сырья культивируемого и дикорастущего цикория обыкновенного. Так, эскулетин, являясь доминирующим компонентом дикорастущего растения, по данным литературы, в опытах *in vivo* демонстрирует антигепатотоксическое действие. Предварительное пероральное введение эскулетина в дозе 6 мг/кг снижает уровень гибели животных на 40% и предотвращает вызванное тетрахлорметаном и парацетамолом повышение уровня сывороточных ферментов аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспарагинаминотрансферазы (АСТ) и щелочной фосфатазы (ЩФ), а также сокращает время индуцированного тетрахлорметаном удлиненного фенобарбиталового сна [20]. Эскулетин (40 мг/кг массы тела) оказывает защитное действие при диабете, ослабляя опосредованный гипергликемией окислительный стресс в тканях печени и почек [21]; влияет на липогенез и глюкогенез [22].

В свою очередь цикориевая кислота, преобладающая среди вторичных метаболитов культивируемого растения, обладает гипогликемической активностью, увеличивая поглощение глюкозы в мышечных клетках и повышая выработку инсулина [23]; проявляет гепатозащитное и противовирусное действие [24, 25].

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что надземная часть дикорастущего цикория обыкновенного содержит $2.6 \pm 0.1\%$ фенольных соединений, среди которых идентифицированы гидроксикумарины: эскулетин и цикориин, гидроксикоричные кислоты: цикориевая, хлорогеновая, кафтаровая, изохлорогеновая А, кофейная; флавоноиды: изокверцетин, астрагалин и рутин. Доминирующими веществами являются эскулетин, цикориин и цикориевая кислота.

Фенольный комплекс культивируемого растения имеет схожий состав вторичных метаболитов, однако преобладающими его компонентами являются гидроксикоричные кислоты: цикориевая, кафтаровой, хлорогеновой и изохлорогеновая А.

Значительные отличия в содержании и качественном составе фенольных соединений обуславливают возможность использования цикория дикорастущей и культивируемой популяции для получения фармацевтических субстанций с различным фармакологическим действием.

Работа выполнена в рамках выполнения научно-исследовательской темы: «Поиск активных фракций природных соединений, разработка способов их получения из растительного сырья, методик стандартизации и создание на их основе современных лекарственных форм».

Список литературы

1. Cichorium // Плантариум: открытый онлайн атлас-определитель растений и лишайников России и сопредельных стран. 2007–2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.plantarium.ru/page/view/item/42456.html>.
2. Семенихин И.Д., Семенихин В.И. Энциклопедия лекарственных растений, возделываемых в России. М., 2015. Т. II. 312 с.
3. Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию. Т. 1. «Сорта растений» (официальное издание). М.: Росинформагротех, 2019. 516 с.
4. Ahmed B., Al-Howiriny T.A., Siddiqui A.B. Antihepatotoxic activity of seeds of Cichorium intybus // Journal of Ethnopharmacology. 2003. Vol. 87(2-3). Pp. 237–240. DOI: 10.1016/s0378-8741(03)00145-4.
5. Saggi S., Sakeran M.I., Zidan N., Tousson E., Mohan A., Rehman H. Ameliorating effect of chicory (Cichorium intybus L.) fruit extract against 4-tert-octylphenol induced liver injury and oxidative stress in male rats // Food and Chemical Toxicology. 2014. Vol. 72. Pp. 138–146. DOI: 10.1016/j.fct.2014.06.029.
6. Jamshidzadeh A., Khoshnood M.J., Dehghani Z., Niknahad H. Hepatoprotective Activity of Cichorium intybus L. Leaves Extract Against Carbon Tetrachloride Induced Toxicity // Iranian Journal of Pharmaceutical Research. 2006. Vol. 1. Pp. 41–46. DOI: 10.22037/IJPR.2010.651.
7. Mares D., Romagnoli C., Tosi B., Andreotti E., Chillemi G., Poli F. Chicory extracts from Cichorium intybus L. as potential antifungals // Mycopathologia. 2005. Vol. 160(1). Pp. 85–91. DOI: 10.1007/s11046-004-6635-2.
8. Abdel-Rahim E.A., Rashed M.M., El-Hawary Z.M., Abdelkader M.M., Kassem S.S., Mohamed R.S. Anti-diabetic Effect of Cichorium intybus Leaves and Plantago ovate Seeds in High Fat Diet-streptozotocin Induced Diabetic Rats // Journal of Food and Nutrition Research. 2016. Vol. 4. N5. Pp. 276–281. DOI: 10.12691/jfnr-4-5-2.
9. Mulinacci N., Innocenti M., Gallori S., Romani A., la Marca G., Vincieri F.F. Optimization of the chromatographic determination of polyphenols in the aerial parts of Cichorium intybus L. // Chromatographia. 2001. Vol. 54(7). Pp. 455–461. DOI: 10.1007/BF02491199.
10. Jaiswal R., Sovdat T., Vivan F., Kuhnert N. Profiling and Characterization by LC-MS of the Chlorogenic Acids and Hydroxycinnamoylshikimate Esters in Maté (Ilex paraguariensis) // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58(9). Pp. 5471–5484. DOI: 10.1021/jf904537z.
11. Jaiswal R., Kiprotich J., Kuhnert N. Determination of the hydroxycinnamate profile of 12 members of the Asteraceae family // Phytochemistry. 2011. Vol. 72(8). Pp. 781–790. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.02.027.
12. Clifford M.N., Zheng W., Kuhnert N. Profiling the chlorogenic acids of aster by HPLC–MSn // Phytochemical Analysis. 2006. Vol. 17(6). Pp. 384–393. DOI: 10.1002/pca.935.
13. Ablajan K., Abliz Z., Shang X.-Y., He J.-M., Zhang R.-P., Shi J.-G. Structural characterization of flavonol 3,7-di-O-glycosides and determination of the glycosylation position by using negative ion electrospray ionization tandem mass spectrometry // Journal of Mass Spectrometry. 2006. Vol. 41(3). Pp. 352–360. DOI: 10.1002/jms.995.
14. Сайбель О.Л., Даргаева Т.Д., Цицилин А.Н., Дул В.Н. Разработка методики количественного анализа биологически активных веществ и оценка динамики их накопления в зависимости от фазы вегетации цикория обыкновенного L. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2016. №6. С. 20–24.
15. Carrazzone C., Mascherpa D., Gazzani G., Papetti A. Identification of phenolic constituents in red chicory salads (Cichorium intybus) by high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ionisation tandem mass spectrometry // Food Chem. 2013. Vol. 138 (2-3). Pp. 1062–1071. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.11.060.
16. Scarpati M.L., Oriente G. Chicoric acid (dicaffeoyltartaric acid): Its isolation from chicory (Cichorium intybus) and synthesis // Tetrahedron. 1958. Vol. 4(1-2). Pp. 43–48. DOI: 10.1016/0040-4020(58)88005-9.
17. Naegele E. Determination of Chlorogenic Acid in Coffee Products According to DIN 10767. Agilent Technologies, Inc., 2016. 8 p.
18. Jaiswal R., Kuhnert N. Hierarchical scheme for liquid chromatography/ multi-stage spectrometric identification of 3,4,5-triacetyl chlorogenic acids in green Robusta coffee beans // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. Vol. 24. Pp. 2283–2294. DOI: 10.1002/rcm.4639.
19. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пушино: Synchronbook, 2013. 310 с.
20. Gilani A.H., Janbaz K.H., Shah B.H. Esculetin prevents liver damage induced by paracetamol and CCl₄ // Pharmacological Research. 1998. Vol. 37(1). Pp. 31–35. DOI: 10.1006/phrs.1997.0262.
21. Prabakaran D., Ashokkumar N. Protective effect of esculetin on hyperglycemia-mediated oxidative damage in the hepatic and renal tissues of experimental diabetic rats // Biochimie. 2013. Vol. 95(2). Pp. 366–373. DOI: 10.1016/j.biochi.2012.10.008.

22. Choi R.-Y., Ham J.R., Lee M.-K. Esculetin prevents non-alcoholic fatty liver in diabetic mice fed high-fat diet // *Chemico-Biological Interactions*. 2016. Vol. 260. Pp. 13–21. DOI: 10.1016/j.cbi.2016.10.013.
23. Tusch D., Lajoix A.-D., Hosy E., Azay-Milhau J., Ferrare K., Jahannault C., Cros G., Petit P. Chicoric acid, a new compound able to enhance insulin release and glucose uptake // *Biochem Biophys Res Commun*. 2008. Vol. 377(1). Pp. 131–135. DOI: 10.1016/j.bbrc.2008.09.088.
24. Zhang H.-L., Dai L.-H., Wu Y.-H., Yu X.-P., Zhang Y.-Y., Guan R.-F., Liu T., Zhao J. Evaluation of hepatocyteprotective and anti-hepatitis B virus properties of Chicoric acid from *Cichorium intybus* leaves in cell culture // *Biological & Pharmaceutical Bulletin*. 2014. Vol. 37(7). Pp. 1214–1220.
25. Lee J., Scagel C.F. Chicoric acid: chemistry, distribution, and production // *Front Chem*. 2013. Vol. 1. P. 40. DOI: 10.3389/fchem.2013.00040.

Поступила в редакцию 17 февраля 2020 г.

После переработки 4 марта 2020 г.

Принята к публикации 7 апреля 2020 г.

Для цитирования: Сайбель О.Л., Радимич А.И., Адамов Г.В., Даргаева Т.Д. Сравнительное фитохимическое изучение надземной части дикорастущего и культивируемого растения цикория обыкновенного (*Cichorium intybus* L.) // *Химия растительного сырья*. 2020. №3. С. 187–195. DOI: 10.14258/jcrpm.2020037386.

*Saybel O.L.**, *Radimich A.I.*, *Adamov G.V.*, *Dargaeva T.D.* COMPARATIVE PHYTOCHEMICAL STUDY OF THE AERIAL PARTS OF THE WILD-GROWING AND CULTIVATED CHICORY ORDINARY (*CICHORIUM INTYBUS* L.)

All-Russian Scientific Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, ul. Grina, 7, Moscow, 117216 (Russia), e-mail: olster@mail.ru

The search for new plant species that are promising for use as a source of biologically active substances is an actual area of scientific research in the field of chemistry of natural compounds. The object of this study is the chicory (*Cichorium intybus* L.)

The purpose of our scientific research is to conduct a comparative phytochemical study of the aerial parts of wild-growing and cultivated chicory to establish differences in the qualitative composition and content of secondary metabolites.

As a result of studies by HPLC-MS, in the aerial part of a wild-growing plant, 10 compounds were identified esculetin, chicoriin, chicoric acid, chlorogenic acid, kaftaric acid, isochlorogenic A acid, caffeic acid, isoquercetin, astragalinal, rutin. The dominant group of substances are oxycoumarins. The phenolic complex of the cultivated plant has a similar composition of secondary metabolites, however, its derivatives are hydroxycinnamic acid derivatives.

The quantitative content of phenolic compounds in the wild-growing chicory herb was $2.56 \pm 0.12\%$, cultivated – $4.14 \pm 0.21\%$.

Significant differences in the content and qualitative composition of phenolic compounds make it possible to use the chicory of a wild-growing and cultivated population to obtain pharmaceutical substances with various pharmacological effects.

Keywords: chicory, hydroxycinnamic acids, coumarins, flavonoids, HPLC-UV, HPLC-MS.

* Corresponding author.

References

1. *Cichorium // Plantarium: otkrytyy onlayn atlas-opredelitel' rasteniy i lishaynikov Rossii i sopredel'nykh stran. 2007–2020.* [Cichorium // Plantarium: open online atlas-identifier of plants and lichens in Russia and neighboring countries. 2007–2020] [Electronic resource]. URL: <https://www.plantarium.ru/page/view/item/42456.html> (in Russ.).
2. Semenikhin I.D., Semenikhin V.I. *Entsiklopediya lekarstvennykh rasteniy, vozdeleyvayemykh v Rossii.* [Encyclopedia of medicinal plants cultivated in Russia]. Moscow, 2015, vol. II, 312 p. (in Russ.).
3. *Gosudarstvennyy reyestr selektsionnykh dostizheniy, dopushchennykh k ispol'zovaniyu. T. 1. «Sorta rasteniy» (ofitsial'noye izdaniye).* [State register of breeding achievements approved for use. Vol. 1. "Plant varieties" (official publication)]. Moscow, 2019, 516 p. (in Russ.).
4. Ahmed B., Al-Howiriny T.A., Siddiqui A.B. *Journal of Ethnopharmacology*, 2003, vol. 87(2-3), pp. 237–240. DOI: 10.1016/s0378-8741(03)00145-4.
5. Saggu S., Sakeran M.I., Zidan N., Tousson E., Mohan A., Rehman H. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, vol. 72, pp. 138–146. DOI: 10.1016/j.fct.2014.06.029.
6. Jamshidzadeh A., Khoshnood M.J., Dehghani Z., Niknahad H. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2006, vol. 1, pp. 41–46. DOI: 10.22037/IJPR.2010.651.
7. Mares D., Romagnoli C., Tosi B., Andreotti E., Chillemi G., Poli F. *Mycopathologia*, 2005, vol. 160(1), pp. 85–91. DOI: 10.1007/s11046-004-6635-2.
8. Abdel-Rahim E.A., Rashed M.M., El-Hawary Z.M., Abdelkader M.M., Kassem S.S., Mohamed R.S. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2016, vol. 4, no. 5, pp. 276–281. DOI: 10.12691/jfnr-4-5-2.
9. Mulinacci N., Innocenti M., Gallori S., Romani A., la Marca G., Vincieri F.F. *Chromatographia*, 2001, vol. 54(7), pp. 455–461. DOI: 10.1007/BF02491199.
10. Jaiswal R., Sovdat T., Vivian F., Kuhnert N. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58(9), pp. 5471–5484. DOI: 10.1021/jf904537z.
11. Jaiswal R., Kiprotich J., Kuhnert N. *Phytochemistry*, 2011, vol. 72(8), pp. 781–790. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.02.027.
12. Clifford M.N., Zheng W., Kuhnert N. *Phytochemical Analysis*, 2006, vol. 17(6), pp. 384–393. DOI: 10.1002/pca.935.
13. Ablajan K., Abliz Z., Shang X.-Y., He J.-M., Zhang R.-P., Shi J.-G. *Journal of Mass Spectrometry*, 2006, vol. 41(3), pp. 352–360. DOI: 10.1002/jms.995.
14. Saybel' O.L., Dargayeva T.D., Tsitsilin A.N., Dul V.N. *Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy i farmatsevticheskoy khimii*, 2016, no. 6, pp. 20–24. (in Russ.).
15. Carrazzone C., Mascherpa D., Gazzani G., Papetti A. *Food Chem.*, 2013, vol. 138 (2-3), pp. 1062–1071. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.11.060.
16. Scarpati M.L., Oriente G. *Tetrahedron*, 1958, vol. 4(1-2), pp. 43–48. DOI: 10.1016/0040-4020(58)88005-9.
17. Naegele E. *Determination of Chlorogenic Acid in Coffee Products According to DIN 10767*, Agilent Technologies, Inc., 2016, 8 p.
18. Jaiswal R., Kuhnert N. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2010, vol. 24, pp. 2283–2294. DOI: 10.1002/rcm.4639.
19. Tarakhovskiy Yu.S., Kim Yu.A., Abdrasilov B.S., Muzafarov Ye.N. *Flavonoidy: biokhimiya, biofizika, meditsina.* [Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine]. Pushchino: Sunchrobook, 2013, 310 p. (in Russ.).
20. Gilani A.H., Janbaz K.H., Shah B.H. *Pharmacological Research*, 1998, vol. 37(1), pp. 31–35. DOI: 10.1006/phrs.1997.0262.
21. Prabakaran D., Ashokkumar N. *Biochimie*, 2013, vol. 95(2), pp. 366–373. DOI: 10.1016/j.biochi.2012.10.008.
22. Choi R.-Y., Ham J.R., Lee M.-K. *Chemico-Biological Interactions*, 2016, vol. 260, pp. 13–21. DOI: 10.1016/j.cbi.2016.10.013.
23. Tusch D., Lajoix A.-D., Hosi E., Azay-Milhou J., Ferrare K., Jahannault C., Cros G., Petit P. *Biochem Biophys Res Commun*, 2008, vol. 377(1), pp. 131–135. DOI: 10.1016/j.bbrc.2008.09.088.
24. Zhang H.-L., Dai L.-H., Wu Y.-H., Yu X.-P., Zhang Y.-Y., Guan R.-F., Liu T., Zhao J. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2014, vol. 37(7), pp. 1214–1220.
25. Lee J., Scagel C.F. *Front Chem.*, 2013, vol. 1, p. 40. DOI: 10.3389/fchem.2013.00040.

Received February 17, 2020

Revised March 4, 2020

Accepted April 7, 2020

For citing: Saybel O.L., Radimich A.I., Adamov G.V., Dargaeva T.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 187–195. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpm.2020037386.

