

УДК 615.322, 542.943

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ КУЛЬТИВИРУЕМОГО ЦИКОРИЯ ОБЫКНОВЕННОГО И ИХ АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

© *О.Л. Сайбель*^{1*}, *А.И. Радимич*¹, *Г.В. Адамов*¹, *Т.Д. Даргаева*¹, *Н.Б. Фадеев*¹, *В.Н. Зеленков*¹,
*А.А. Лапин*²

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия),
e-mail: saybel@vilarnii.ru*

² *Российская академия естественных наук, пер. Сивцев Вражек, 29/16,
Москва, 119002 (Россия)*

Цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) – двулетнее или многолетнее травянистое растение семейства Астровые (*Asteraceae*), произрастающее на территории Российской Федерации в природных условиях на лугах, лесных полянах, травянистых склонах, а также на пустырях, полях, зарастающих свалках и обочинах дорог. Наряду с дикорастущим цикорием обыкновенным известны и селекционные сорта культивируемого растения, предназначенные для получения корней, при этом надземная часть, представляющая собой корневую розетку листьев, является отходом производства.

Цель настоящего исследования – изучение качественного состава и антиоксидантных свойств биологически активных веществ (БАВ) надземной части культивируемого цикория обыкновенного и оценки потенциала использования вторичного сырья данного растения в фармацевтической промышленности для получения лекарственных средств.

В результате проведенного исследования методом ВЭЖХ-УФ-МС/МС установлено, что фенольный комплекс надземной части культивируемого цикория представлен фенолкарбоновыми кислотами – эфирами кофейной, феруловой, кумаровой кислот с органическими кислотами (хинной и винной) в различных сочетаниях; следовыми количествами оксикумаринов (цикориин); флавоноидами (гликозидами кверцетина, лютеолина и изорамнетина).

Изучение антиоксидантных свойств фракций БАВ различной полярности показало, что наибольшей активностью обладает этилацетатная фракция. Установлено, что основным доминирующим соединением данной фракции является цикориевая кислота, что позволяет предположить, что именно этот метаболит вносит определяющий вклад в антиоксидантную активность фракции и экстракта в целом.

Ключевые слова: цикорий обыкновенный культивируемый, фенолкарбоновые кислоты, цикориевая кислота, антиоксидантная активность.

Введение

В настоящее время для профилактики и лечения различных заболеваний наряду с синтетическими препаратами широко используются лекарственные средства природного происхождения, основную долю которых составляют лекарственные формы на основе вторичных метаболитов растений.

Как правило, фармакологическое действие лекарственных растительных препаратов обусловлено комплексом биологически активных веществ (БАВ), воздействующих на различные механизмы развития

патологического процесса, обладая при этом минимальным проявлением токсических реакций.

В связи с этим расширение номенклатуры лекарственных средств посредством разработки новых эффективных и безопасных препаратов на основе БАВ растений является перспективным направлением исследований в области фармацевтической науки.

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

Радимич Андрей Иванович – старший научный сотрудник отдела химии природных соединений, e-mail: radimich@vilarnii.ru

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

Окончание на С. 166.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Среди представителей отечественной флоры особый интерес для изучения представляет цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.) – двулетнее или многолетнее травянистое растение семейства Астровые (*Asteraceae*) высотой до 1.5 м и имеющее стержневой корень. Родиной цикория считается Средиземноморье, откуда он расселился по Европе, Северной Африке и Азии, достигнув Индии. Затем он распространился как заносное растение в Северной и Южной Америке, Австралии и Новой Зеландии. Цикорий солнцелюбив и засухоустойчив. На территории Российской Федерации (РФ) встречается в природных условиях на лугах, лесных полянах, травянистых склонах, а также на пустырях, зарастающих свалках и обочинах дорог [1].

Наряду с дикорастущей формой цикория обыкновенного известны и селекционные сорта культивируемого растения. Являясь ценной сельскохозяйственной культурой, цикорий обыкновенный выращивается во многих странах мира, в том числе и в РФ. Мировые лидеры по культивированию цикория – Филиппины, Украина, Сербия, Казахстан, Южная Африка [2]. Основным направлением использования культивируемых сортов является получение корней, которые после обжаривания используются в пищевой промышленности для производства напитка – заменителя кофе. На производственных плантациях культивирования цикория заготовка корней осуществляется в конце первого года вегетации, при этом надземная часть, представляющая собой корневую розетку листьев, является отходом производства.

Согласно данным литературы и нашим исследованиям, в надземной части цикория обыкновенного накапливаются вторичные метаболиты, обуславливающие иммуномодулирующую, гепатопротекторную, противовоспалительную, антиоксидантную активность экстрактов этого сырья [3–5], что демонстрирует целесообразность его изучения для дальнейшего внедрения в фармацевтическое производство.

Таким образом, использование вторичного сырья корневого цикория открывает перспективу разработки технологии комплексного использования данного растения, позволяющую реализовать безотходную переработку растительного сырья и обеспечить получение ценных пищевых и лечебных продуктов для поддержания и сохранения здоровья населения РФ.

В связи с этим целью настоящего исследования – изучение качественного состава и антиоксидантных свойств БАВ надземной части культивируемого цикория обыкновенного и оценки потенциала использования вторичного сырья данного растения в фармацевтической промышленности для получения лекарственных средств.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся цикорий обыкновенный сорта Голевский. Данный сорт создан в ФГБНУ ВНИИ сахарной свеклы и сахара им. А.Л. Мазлумова. По данным Госреестра селекционных достижений Российской Федерации, допущен с 2011 г. для всех регионов возделывания культуры для промышленного производства [5]. Сорт диплоидный. Растение средней высоты. Лист зеленый, средней длины (до 20–30 см) и средней ширины. Корнеплод средней длины и ширины, плечики слегка округлые. Тенденция к цветущности слабая. Цветок голубой окраски. Урожайность корнеплодов составляет 45.2 ц/га. Пригоден к механизированной уборке. Максимальное накопление инулина происходит в конце первого года вегетации. По данным создателей сорта Голевский, он устойчив к грибным болезням – мучнистой росе и ризомании и среднеустойчив – к рамуляриозу и церкоспорозу [6].

Для исследования использовали надземную часть растения (листья), заготовленные с промышленных посевов первого года вегетации в Павловском районе Воронежской области в августе 2018 года. Не поврежденные вредителями и болезнями листья собирали вручную и максимально быстро доставляли к месту

сушки во избежание ферментации сырья. Сушку цельных листьев проводили воздушным способом при температуре 30–40 °С в солнечную погоду, раскладывая их тонким слоем на открытом воздухе на нетканом текстильном материале «Агротекс» (спанбонд) черного цвета и переворачивая сырье несколько раз в день.

Для наиболее информативной идентификации вторичных метаболитов надземной части культивируемого цикория обыкновенного были получены фракции БАВ различной полярности.

Даргаева Тамара Дарижаповна – доктор фармацевтических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела химии природных соединений, e-mail: dargaeva@vilarnii.ru

Фадеев Николай Борисович – старший научный сотрудник отдела растительных ресурсов, e-mail: fadeev@vilarnii.ru

Зеленков Валерий Николаевич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, главный научный сотрудник отдела химии природных соединений, e-mail: zelenkov-raen@mail.ru

Лاپин Анатолий Андреевич – кандидат химических наук, член-корреспондент РАЕН, e-mail: lapinanatol@mail.ru

Экстракцию сырья, измельченного до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями 3 мм, проводили спиртом этиловым 70% в соотношении 1 : 10 трехкратно. Объединенные извлечения концентрировали до водного остатка, очищали дихлорэтаном, затем последовательно обрабатывали трехкратно этилацетатом и *n*-бутанолом в соотношении 1 : 1. Этилацетатные и бутанольные извлечения объединяли и концентрировали досуха, получая этилацетатную (ЭА) и бутанольную (БУ) фракции соответственно. К водному остатку добавляли трехкратный объем спирта этилового 96% и выдерживали при температуре 4 °С в течение 12 ч. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и высушивали – водная фракция (ВО). Надосадочный раствор концентрировали на роторном испарителе и также высушивали – спиртовая фракция (СП).

Качественный состав полученных фракций изучали методом ВЭЖХ-УФ-МС/МС с использованием системы LCMC-8040 (Shimadzu, Япония), включающей ультраэффективный жидкостный хроматограф Nexera и тройной квадрупольный масс-спектрометр (ионизация – электрораспыление (ESI), сканирование масс в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов в диапазоне m/z 100–1000, напряжение на капилляре источника ионизации 5 кВ, температура нагревательного блока 400 °С, поток азота (газа осушителя) 20 л/мин) и диодно-матричный детектор. 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 0.2% раствор муравьиной кислоты (А) и ацетонитрил (В) в градиентном режиме элюирования: (0–20 мин – 10% В, 20–30 мин – 10–25% В, 30–40 мин – 40% В, 40–44 мин – 60% В, 44–48 мин – 80% В, 48–60 мин – 10% В). Идентификацию веществ проводили на основании анализа характеристик УФ- и масс-спектров, их сопоставлением с данными литературы, а также сравнением с ранее выделенными нами индивидуальными соединениями [7–10].

Количественное определение цикориевой кислоты в исследуемых фракциях проводили методом ВЭЖХ-УФ. В качестве стандартного образца (чистота не менее 98%) была использована цикориевая кислота, выделенная нами ранее из надземной части цикория.

Исследование суммарной антиоксидантной активности проводили методом кулонометрии на приборе «Эксперт-006» с помощью электрогенерированного брома. Электрогенерацию брома осуществляли из 0.2 М раствора калия бромида в 0.1 М водном растворе кислоты серной при постоянной силе тока 50.0 мА. Величина разности потенциалов, накладываемая на индикаторные электроды, составляла 300 мВ. Определение проводили при комнатной температуре, результат выражали в мг рутина в пересчете на 100 г абсолютно сухого вещества.

Результаты и обсуждение

При фракционировании суммарного водно-спиртового экстракта были получены фракции, содержащие вещества различной полярности в зависимости от используемого экстрагента.

Хромато-масс-анализ показал, что наиболее представительной является этилацетатная фракция, в которой идентифицированы фенольные соединения, относящиеся к фенолкарбоновым кислотам, оксикумаринам и флавоноидам. Качественный состав фенолкарбоновых кислот представлен сложными эфирами кофейной, феруловой, кумаровой кислот с органическими кислотами (хинной и винной) в различных сочетаниях. Такое разнообразие соединений данной группы свойственно растениям семейства Астровые [7, 8].

Оксикумарин цикориин содержится в листьях в следовых количествах. Флавоноиды (агликоны и гликозиды кверцетина, лютеолина и изорамнетина) в основном представлены как в этилацетатной, так и бутанольной фракции.

В результате изучения УФ- и масс-спектров метаболитов во всех фракциях установлено наличие более 120 веществ, среди которых идентифицировано 34. Обобщенные данные по указанным соединениям исследуемых фракций представлены в таблице 1.

Учитывая, что в настоящее время всё большее внимание ученые уделяют исследованиям по изучению роли свободных радикалов в возникновении и развитии патологических процессов в организме человека, нами было проведено изучение антиоксидантной активности полученных фракций в сравнении с суммарным экстрактом надземной части культивируемого цикория обыкновенного. Результаты проведенного исследования представлены в таблице 2.

Таблица 1. Фенольные соединения, идентифицированные в надземной части цикория обыкновенного культивируемого

Фракция	Время удерживания, мин	Вещество	λ_{\max} , нм	Молекулярная масса, Da	Положительная ионизация, m/z фрагменты	Отрицательная ионизация, m/z фрагменты
1	2	3	4	5	6	7
ЭА БУ СП ВО	3.92	Хинная кислота	220 272	192	–	191 [M-H] ⁻
ЭА	9.51	Дигидроксибензойная кислота	295	154	155 [M+H] ⁻	153 [M-H] ⁻
ЭА БУ СП	9.82	Неохлорогеновая кислота (кофеоилхинная кислота)	325	354	163 (кофейная-H ₂ O) 181 (кофейная) 355 [M+H] ⁻ 377 [M+Na] ⁻	353 [M-H] ⁻
ЭА БУ	10.24	Цикориин	289 340	340	179 (эскулетин) 341 [M+H] ⁻ 358 [M+H ₂ O] ⁻ 363 [M+Na] ⁻ 703 [2M+Na] ⁻	177 (эскулетин) 339 [M-H] ⁻
ВО	11.27	Кофеоилдиферулоилхинная/ диферулоилкофеоилхинная	–*	706	707 [M+H] ⁻ 724 [M+H ₂ O] ⁻ 729 [M+Na] ⁻	705 [M-H] ⁻
БУ СП ВО	12.55	Кафтаровая кислота (кофеоилвинная) (изомер 1)	329	312	163 (кофейная-H ₂ O) 181 (кофейная) 313 [M+H] ⁻ 330 [M+H ₂ O] ⁻ 335 [M+Na] ⁻ 647 [2M+Na] ⁻	149 (винная) 179 (кофейная) 311 [M-H] ⁻ 623 [2M-H] ⁻
ЭА	12.78	<i>n</i> -гидроксибензойная кислота	255	138	139 [M+H] ⁻	137 [M-H] ⁻
ЭА БУ СП ВО	13.14	Хлорогеновая кислота (кофеоилхинная)	217 325	354	163 (кофейная-H ₂ O) 181 (кофейная) 355 [M+H] ⁻ 372 [M+H ₂ O] ⁻ 377 [M+Na] ⁻ 731 [2M+Na] ⁻	191 (хинная) 353 [M-H] ⁻ 707 [2M-H] ⁻
ВО	13.47	Кафтаровая кислота (кофеоилвинная) (изомер 2)	329	312	163 (кофейная-H ₂ O) 181 (кофейная) 313 [M+H] ⁻ 330 [M+H ₂ O] ⁻ 335 [M+Na] ⁻ 647 [2M+Na] ⁻	149 (винная) 311 [M-H] ⁻ 623 [2M-H] ⁻
БУ	15.52	Криптохлорогеновая кислота (кофеоилхинная)	325	354	163 (кофейная-H ₂ O) 181 (кофейная) 355 [M+H] ⁻ 372 [M+H ₂ O] ⁻ 377 [M+Na] ⁻	353 [M-H] ⁻ 399 [M+HCOO] ⁻
ЭА СП ВО	15.67	Кофейная кислота	323	180	163 (кофейная-H ₂ O) 181 [M+H] ⁻	179 [M-H] ⁻ 359 [2M-H] ⁻
ЭА БУ	16.96	Кумароилхинная кислота (изомер 1)	241 321	338	147 (кумаровая-H ₂ O) 339 [M+H] ⁻ 361 [M+Na] ⁻ 699 [2M+Na] ⁻	191 (хинная) 337 [M-H] ⁻ 383 [M+HCOO] ⁻ 675 [2M-H] ⁻
ЭА БУ	18.33	Ферулоилхинная кислота (изомер 1)	328	368	177 195 (феруловая) 369 [M+H] ⁻ 391 [M+Na] ⁻ 759 [2M+Na] ⁻	367 [M-H] ⁻ 735 [2M-H] ⁻

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
ЭА	18.98	Кумароилхинная кислота (изомер 2)	241 321	338	147 (кумаровая-Н ₂ O) 339 [M+H] ⁻ 356 [M+H ₂ O] ⁻ 361 [M+Na] ⁻	337 [M-H] ⁻ 383 [M+HCOOH] ⁻ 675 [2M-H] ⁻
ЭА	19.29	Ферулоилхинная кислота (изомер 2)	328	368	163 (кофейная-Н ₂ O) 181 (кофейная) 369 [M+H] ⁻ 391 [M+Na] ⁻ 759 [2M+Na] ⁻	367 [M-H] ⁻
ЭА БУ	20.52	Рутин	354	610	303 (кверцетин) 465 (рамноза) 611 [M+H] ⁻ 633 [M+Na] ⁻	609 [M-H] ⁻
ЭА	21.51	Кверцетин-рамнозид	348	448	303 (кверцетин) 449 [M+H] ⁻	–
ЭА БУ	21.85	Изокверцетин (кверцетин-3-глюкозид)	353	464	303 (кверцетин) 465 [M+H] ⁻ 487 [M+Na] ⁻ 951 [2M+Na] ⁻	463 [M-H] ⁻ 927 [2M-H] ⁻
БУ	22.85	Кверцетин-глюкуронид (изомер 1)	353	478	303 (кверцетин) 479 [M+H] ⁻ 501 [M+Na] ⁻	477 [M-H] ⁻ 955 [2M-H] ⁻
ЭА БУ ВО	23.19	Лютеолин-глюкуронид (изомер 1)	348	462	463 [M+H] ⁻ 480 [M+H ₂ O] ⁻ 485 [M+Na] ⁻	461 [M-H] ⁻ 923 [2M-H] ⁻
ЭА БУ СП ВО	23.46	Кверцетин-глюкуронид (изомер 2)	351	478	303 (кверцетин) 479 [M+H] ⁻ 501 [M+Na] ⁻	477 [M-H] ⁻ 955 [2M-H] ⁻
ЭА	24.05	Изохлорогеновая В кислота (дикофеоилхинная)	325	516	163 (кофейная-Н ₂ O) 181 (кофейная) 499 [M-Н ₂ O] ⁻ 517 [M+H] ⁻	515 [M-H] ⁻
ЭА	24.38	Лютеолин-глюкозид / галактозид	339	448	287 (лютеолин) 449 [M+H] ⁻ 471 [M+Na] ⁻ 919 [2M+Na] ⁻	447 [M-H] ⁻ 895 [2M-H] ⁻
ЭА	25.04	Изохлорогеновая А кислота (дикофеоилхинная)	327	516	163 (кофейная-Н ₂ O) 181 (кофейная) 499 [M-Н ₂ O] ⁻ 517 [M+H] ⁻ 539 [M+Na] ⁻	353 [M-H] ⁻ (кофеоилхинная) 515
ЭА БУ	25.29	Лютеолин-глюкуронид (изомер 2)	–	462	287 (лютеолин) 463 [M+H] ⁻ 485 [M+Na] ⁻ 947 [2M+Na] ⁻	461 [M-H] ⁻ 923 [2M-H] ⁻
ЭА БУ	25.79	Изорамнетин-глюкуронид	342	492	317 (изорамнетин) 493 [M+H] ⁻ 515 [M+Na] ⁻	491 [M-H] ⁻
ЭА	26.14	Изохлорогеновая С кислота (дикофеоилхинная)	327	516	163 (кофейная-Н ₂ O) 181 (кофейная) 499 [M-Н ₂ O] ⁻ 517 [M+H] ⁻ 539 [M+Na] ⁻	515 [M-H] ⁻
ЭА БУ СП ВО	27.14	Цикориевая кислота (дикофеоилвинная)	329	474	163 (кофейная-Н ₂ O) 181 (кофейная) 295 475 [M+H] ⁻ 492 [M+H ₂ O] ⁻ 497 [M+Na] ⁻ 971 [2M+Na] ⁻	293 (кофеоилвинная-Н ₂ O) 311(кофеоилвинная) 473 [M-H] ⁻ 947 [2M-H] ⁻

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
БУ СП ВО ЭА	30.37 31.28	Дикумароилферулоил- винная кислота (изомер 1) Лютеолин	331 347	488 286	489 [M+H] ⁻ 506 [M+H ₂ O] ⁻ 511 [M+Na] ⁻ 287 [M+H] ⁻ 309 [M+Na] ⁻	293 [M-феруловая] ⁻ 325 487 [M-H] ⁻ 285 [M-H] ⁻
БУ СП ВО	31.62	Дикумароилферулоил- винная кислота (изомер 2)	–	488	195 (феруловая) 177 506 [M+H ₂ O] ⁻ 511 [M+Na] ⁻	487 [M-H] ⁻
ЭА	31.62	Кверцетин	370	302	303 [M+H] ⁻	301 [M-H] ⁻
ЭА	32.19	Диферулоилхинная кислота	–	544	527 [M+H ₂ O] ⁻ 545 [M+H] ⁻	367 (ферулоилхинная) 543 [M-H] ⁻
ЭА	32.46	Диметоксикоричная кислота	323	208	209 [M+H] ⁻	207 [M-H] ⁻

* – неинформативный спектр.

Из данных таблицы 2 следует, что наибольшей антиоксидантной активностью обладает этилацетатная фракция, имеющая наиболее разнообразный состав фенольных соединений, при этом массовая доля этой фракции в суммарном экстракте наименьшая. Основным доминирующим соединением этилацетатной фракции является цикориевая кислота, содержание которой составляет $10.38 \pm 0.31\%$.

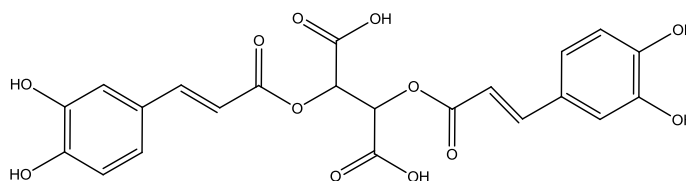
Согласно данным литературы, фенолкарбоновые кислоты, относятся к наиболее эффективным природным антиоксидантам, при этом полифенолы обладают большей активностью по сравнению с монофенолами, поскольку подвижный протон фенольного гидроксила является первичным центром ингибирования свободных радикалов. Кроме того, замещение ароматического кольца в *орто*- или *пара*-положении повышает антиоксидантную активность молекулы, ввиду образования стабильных резонансных структур антиоксидантного радикала, образующегося при улавливании других радикалов [11, 12].

Структура цикориевой кислоты содержит два фрагмента кофейной кислоты, которые в свою очередь содержат *орто*-дигидроксифенильную группу (рис.), что и обуславливает антиоксидантные свойства данного метаболита цикория обыкновенного.

Цикориевая кислота, как и другие производные оксикоричной кислоты, в которой карбоксильная группа отделена от ароматического кольца виниленовым мостиком, характеризуется более высокой антиоксидантной активностью, чем соответствующие производные бензойной кислоты. Проявлению значительной активности также способствует стабилизация феноксилов, образуемых оксикоричными кислотами за счет делокализации неспаренного электрона на виниленовый фрагмент [12].

Таблица 2. Суммарная антиоксидантная активность (САОА) фракций надземной части цикория обыкновенного культивируемого

Наименование исследуемого образца	САОА г рутина (Ru) на 100 г абсолютно сухого образца	Массовая доля фракции, %	Содержание цикориевой кислоты, %
Суммарный экстракт (W=2.5%)	15.479±0.218	100	4.60±0.09
ЭА (W=1.6%)	59.263±0.266	8.1	10.38±0.18
БУ (W=1.3%)	26.167±0.221	23.5	6.63±0.12
СП (W=0.9%)	4.112±0.128	23.3	1.76±0.03
ВО (W=1.8%)	11.629±0.200	15.1	4.43±0.08



Структурная формула цикориевой кислоты

Безусловно, свой вклад в антиоксидантное действие этилацетатной фракции и экстракта надземной части цикория обыкновенного вносят и другие фенолкарбоновые кислоты (кафтаровая, хлорогеновая, изохлорогеновая, кофейная, ферулоилхинная и др.), идентифицированные в данном сырье, а также флавоноиды. Вместе с тем доминирующая роль в обеспечении антиоксидантной активности фракции и экстракта, обусловленная особенностями структуры и преобладающим содержанием, принадлежит именно цикориевой кислоте. В пользу данного факта также свидетельствуют результаты исследований других представителей семейства Астровых, например, эхинацеи пурпурной [13, 14], подтверждающие наибольшую антиоксидантную активность цикориевой кислоты по сравнению с другими соединениями данной группы – вторичными метаболитами растения.

В свою очередь, проявление антиоксидантной активности производных гидроксикоричной кислоты является одним из механизмов реализации биологического действия фармацевтических субстанций на их основе, обеспечивая противовоспалительное, гепатопротекторное, антиатеросклеротическое действие [15–18]. Также в литературе описаны результаты исследований, подтверждающих потенциал использования гидроксикоричных кислот в качестве иммуномодулирующих и противовирусных субстанций [15, 16, 19].

Выводы

В результате проведенных исследований изучен качественный состав надземной части культивируемого цикория обыкновенного, являющегося вторичным сырьевым ресурсом выращивания корневых сортов этого растения.

Исследование антиоксидантных свойств показало, что наибольшей активностью обладает этилацетатная фракция, представленная преимущественно фенолкарбоновыми кислотами, производными гидроксикоричной кислоты.

Учитывая, что доминирующим компонентом этилацетатной фракции является цикориевая кислота, можно предположить основополагающий вклад данного соединения в антиоксидантное действие фракции и экстракта в целом.

Полученные данные о химическом составе и антиоксидантной активности экстракта и фракций надземной части цикория обыкновенного свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения данного сырья в направлении разработки лекарственного средства на его основе.

Список литературы

1. Ефремов А.П. Дикорастущие лекарственные растения средней полосы России. М., 2020. 304 с.
2. TRIDGE – Chicory root [Электронный ресурс]. URL: <https://www.tridge.com/intelligences/chicory-roots/production>.
3. Li G.-Y., Gu J.-K. Hepatoprotective effect of Cichorium intybus L., a traditional Uighur medicine, against carbon tetrachloride-induced hepatic fibrosis in rats // *World J Gastroenterol*. 2014. Vol. 20(16). Pp. 4753–4760. DOI: 10.3748/wjg.v20.i16.4753.
4. Kanj D., Raafat K., El-Lakany A., Baydoun S., Aboul-Ela M. Phytochemical Compounds of Cichorium intybus by Exploring its Antioxidant and Antidiabetic Activities // *Pharmacognosy Journal*. 2019. Vol. 11. Pp. 248–257. DOI: 10.5530/pj.2019.11.39.
5. ФГБУ «Госсорткомиссия» – сорт Голевский [Электронный ресурс]. URL: <https://reestr.gossortrf.ru/sorts/9051789/>.
6. 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.
7. Carazzone 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.
8. 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.
9. Jaiswal R., Sovdat T., Vivian 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.
10. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Pagana G. Free Radical Biology and Medicine. 1996. Pp. 933–956.
11. Машенцева А.А., Сейтембетов Т.С. Экспериментальное и теоретическое исследование взаимосвязи «структура-активность» производных коричной кислоты // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2010. Vol. 3. Pp. 183–192.
12. Thygesen L. et al. Antioxidant activity of cichoric acid and alkamides from *Echinacea purpurea*, alone and in combination // *Food chemistry*. 2007. Vol. 101. Pp. 74–81. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.11.048.

13. Pellati F., Benvenuti S., Magro L., Melegari M., Soragni F. Analysis of phenolic compounds and radical scavenging activity of Echinacea spp. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2004. Vol. 2(35). Pp. 289–301. DOI: 10.1016/S0731-7085(03)00645-9.
14. Zhang H.-L., Dai L.-H., Wu Y.-H., Yu X.-P., Zhang Y.-Y., Guan R.-F., Liu T., Zhao J. Evaluation of hepatocyte-protective and anti-hepatitis B virus properties of Cichoric acid from Cichorium intybus leaves in cell culture // *Biological & Pharmaceutical Bulletin*. 2014. Vol. 37(7). Pp. 1214–1220. DOI: 10.1248/bpb.b14-00137.
15. Lee J., Scagel C.F. Chicoric acid: chemistry, distribution, and production // *Front Chem*. 2013. Vol. 31. P. 40. DOI: 10.3389/fchem.2013.00040.
16. Peng Y., Sun Q., Park Y. The Bioactive Effects of Chicoric Acid As a Functional Food Ingredient // *J. Med Food*. 2019. Vol. 22(7). Pp. 645–652. DOI: 10.1089/jmf.2018.0211.
17. Tsai K.L., Kao C.L., Hung C.H., Cheng Y.H., Lin H.C., Chu P.M. Chicoric acid is a potent anti-atherosclerotic ingredient by anti-oxidant action and anti-inflammation capacity // *Oncotarget*. 2017. Vol. 8(18). Pp. 29600–29612. DOI: 10.18632/oncotarget.16768.
18. Adem Ş., Eyupoglu V., Sarfraz I., Rasul A., Zahoor A.F., Ali M., Abdalla M., Ibrahim I.M., Elfiky A.A. Caffeic acid derivatives (CAFDs) as inhibitors of SARS-CoV-2: CAFDs-based functional foods as a potential alternative approach to combat COVID-19 // *Phytomedicine*. 2020. 153310. DOI: 10.1016/j.phymed.2020.153310.

Поступила в редакцию 17 марта 2021 г.

После переработки 1 июня 2021 г.

Принята к публикации 5 августа 2021 г.

Для цитирования: Сайбель О.Л., Радимич А.И., Адамов Г.В., Даргаева Т.Д., Фадеев Н.Б., Зеленков В.Н., Лапин А.А. Химический состав фракций надземной части культивируемого цикория обыкновенного и их антиоксидантная активность // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 165–173. DOI: 10.14258/jcrpm.2021049316.

Saybel O.L.^{1}, Radimich A.I.¹, Adamov G.V.¹, Dargaeva T.D.¹, Fadeev N.B.¹, Zelenkov V.N.¹, Lapin A.A.²* THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE FRACTIONS OF THE AERIAL PART OF CULTIVATED CHICORY AND THEIR ANTI-OXIDANT ACTIVITY

¹ *All-Russian Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, ul. Grina, 7, Moscow, 117216 (Russia), e-mail: saybel@vilarnii.ru*

² *Russian Academy of Natural Sciences, per. Sivtsev Vrazhek, 29/16, Moscow, 119002 (Russia)*

Chicory (*Cichorium intybus* L.) is a biennial or perennial herb of the Asteraceae family, growing in the Russian Federation under natural conditions in meadows, forest glades, grassy slopes, as well as on wastelands, fields, overgrown dumps and roadsides. Along with the wild-growing chicory, breeding varieties of cultivated plants are also known, intended for obtaining roots, while the aboveground part, which is a root rosette of leaves, is a production waste.

The purpose of this study was to study the qualitative composition and antioxidant properties of biologically active substances (BAS) of the aerial part of cultivated chicory and to assess the potential for using secondary raw materials of this plant in the pharmaceutical industry for obtaining medicines.

As a result of the study by HPLC-UV-MS / MS, it was found that the phenolic complex of the aerial part of the cultivated chicory is represented by phenol carboxylic acids - esters of caffeic, ferulic, coumaric acids with organic acids (quinic and tartaric) in various combinations; trace amounts of oxycoumarins (chicoriin); flavonoids (glycosides of quercetin, luteolin and isorhamnetin).

The study of the antioxidant properties of BAS fractions of different polarity showed that the ethyl acetate fraction has the highest activity. It was found that the main dominant compound of this fraction is cichoric acid, which suggests that it is this metabolite that makes a decisive contribution to the antioxidant activity of the fraction and the extract as a whole.

Keywords: chicory cultivated, phenolcarboxylic acids, chicoric acid, antioxidant activity.

* Corresponding author.

Referenses

1. Yefremov A.P. *Dikorastushchiye lekarstvennyye rasteniya sredney polosy Rossii*. [Wild-growing medicinal plants of central Russia]. Moscow, 2020, 304 p. (in Russ.).
2. TRIDGE – *Chicory root*. URL: <https://www.tridge.com/intelligences/chicory-roots/production>.
3. Li G.-Y., Gu J.-K. *World J Gastroenterol*, 2014, vol. 20(16), pp. 4753–4760. DOI: 10.3748/wjg.v20.i16.4753.
4. Kanj D., Raafat K., El-Lakany A., Baydoun S., Aboul-Ela M. *Pharmacognosy Journal*, 2019, vol. 11, pp. 248–257. DOI: 10.5530/pj.2019.11.39.
5. FGBU «Gossortkomissiya» – *sort Golevskiy* [FSBI "State Variety Commission" – grade Golevsky]. URL: <https://reestr.gossortrf.ru/sorts/9051789/>. (in Russ.).
6. Jaiswal R., Kiprotich J., Kuhnert N. *Phytochemistry*, 2011, vol. 72(8), pp. 781–790. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.02.027.
7. Carazzone 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.
8. Clifford M.N., Zheng W., Kuhnert N. *Phytochemical Analysis*, 2006, vol. 17(6), pp. 384–393. DOI: 10.1002/pca.935.
9. Jaiswal R., Sovdat T., Vivan F., Kuhnert N. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58(9), pp. 5471–5484. DOI: 10.1021/jf904537z.
10. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Pagana G. *Free Radical Biology and Medicine*, 1996, pp. 933–956.
11. Mashentseva A.A., Seytembetov T.S. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, vol. 3, pp. 183–192. (in Russ.).
12. Thygesen L. et al. *Food chemistry*, 2007, vol. 101, pp. 74–81. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.11.048.
13. Pellati F., Benvenuti S., Magro L., Melegari M., Soragni F. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, vol. 2(35), pp. 289–301. DOI: 10.1016/S0731-7085(03)00645-9.
14. 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. DOI: 10.1248/bpb.b14-00137.
15. Lee J., Scagel C.F. *Front Chem.*, 2013, vol. 31, p. 40. DOI: 10.3389/fchem.2013.00040.
16. Peng Y., Sun Q., Park Y. *J. Med Food.*, 2019, vol. 22(7), pp. 645–652. DOI: 10.1089/jmf.2018.0211.
17. Tsai K.L., Kao C.L., Hung C.H., Cheng Y.H., Lin H.C., Chu P.M. *Oncotarget*, 2017, vol. 8(18), pp. 29600–29612. DOI: 10.18632/oncotarget.16768.
18. Adem Ş., Eyupoglu V., Sarfraz I., Rasul A., Zahoor A.F., Ali M., Abdalla M., Ibrahim I.M., Elfiky A.A. *Phytomedicine*, 2020, 153310. DOI: 10.1016/j.phymed.2020.153310.

Received March 17, 2021

Revised June 1, 2021

Accepted August 5, 2021

For citing: Saybel O.L., Radimich A.I., Adamov G.V., Dargaeva T.D., Fadeev N.B., Zelenkov V.N., Lapin A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 165–173. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021049316.

