

УДК 615.322

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТОЛБИКОВ С РЫЛЬЦАМИ КУКУРУЗЫ, ЗАГОТОВЛЕННЫХ НА АЛТАЕ

© Л.Г. Дворникова*, В.Ф. Турецкова

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40,
Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: dlq@agmu.ru

Изучены качественный состав и количественное содержание фенольных соединений столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае. Методами хроматографии в тонком слое сорбента и высокоэффективной жидкостной хроматографии установлено наличие девяти флавоноидов (в том числе лютеолина, ориентина и апигенина) и четырех гидроксикоричных кислот (в том числе кофейной, хлорогеновой кислот и производного феруловой кислоты). С помощью качественных реакций выявлено присутствие дубильных веществ гидролизуемой группы. Установлено количественное содержание флавоноидов, гидроксикоричных кислот и дубильных веществ в изучаемом виде сырья (0,70, 1,96 и 4,52% соответственно).

Ключевые слова: кукуруза обыкновенная, столбики с рыльцами, флавоноиды, гидроксикоричные кислоты, дубильные вещества.

Введение

Кукуруза обыкновенная (*Zea mays L.*) является одним из традиционных источников биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения. В официальной медицине используют столбики с рыльцами кукурузы, в состав которых входит целый комплекс биологически активных веществ (флавоноиды, гидроксикоричные кислоты, сапонины, фитостерины, филлохинон и др.) [1].

Кукуруза обыкновенная возделывается повсеместно, в том числе и на Алтае. По данным государственной службы статистики по Алтайскому краю, только в 2010 г. посевная площадь кукурузы на зерно, силос, зеленый корм и сенаж в регионе составила более 83 тыс. га. Несмотря на большую сырьевую базу кукурузы обыкновенной, в Алтайском крае в настоящее время заготовка сырья в медицинских целях не проводится. На фармацевтический рынок края поступает сырье, заготовленное в европейской части России [1].

Наиболее изученными классами БАВ столбиков с рыльцами кукурузы являются фенольные соединения, присутствие которых обуславливает желчегонную активность указанного сырья. Отечественными и зарубежными учеными во флавоноидной фракции БАВ столбиков с рыльцами кукурузы идентифицированы агликон лютеолин и такие гликозиды лютеолина и апигенина, как ориентин, витексин, изовитексин, гомоориентин, а также маисин [1–3]. Китайскими исследователями из водного экстракта столбиков с рыльцами кукурузы выделены три флавонона, идентифицированные как формонетин (7-гидрокси-4'-метоксиизофлавонон), 2"-О-альфа-L-рамнозил-6-С-(3-диоксигликозил)-3'-метоксилитеолин, 2"-О-альфа-L-рамнозил-6-С-(6-диоксиакс-5-метил-ксило-гексо-4-улозил)-3'-метоксилитеолин [4]. Из гидроксикоричных кислот в столбиках с рыльцами кукурузы найдены хлорогеновая, кофейная, феруловая кислоты, кроме того, отмечается присутствие дубильных веществ [2].

Дворникова Любовь Габдулбариевна – старший преподаватель кафедры фармацевтической технологии, тел.: (3852) 66-71-64, e-mail: dlq@agmu.ru
Турецкова Вера Феопеновна – заведующая кафедрой фармацевтической технологии, доктор фармацевтических наук, профессор, тел.: (3852) 66-71-64, e-mail: vft@agmu.ru

По данным литературы, количественное содержание фенольных соединений в столбиках с рыльцами кукурузы, заготовленных в европейской

* Автор, с которым следует вести переписку.

части России, варьирует в следующих пределах: флавоноидов – от 0,44 до 0,58%; гидроксикоричных кислот – от 1,35 до 1,74%; дубильных веществ – от 0,44 до 0,72% [2].

Данные об изучении химического состава, в том числе состава фенольных соединений, столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных в Алтайском крае, в литературе отсутствуют.

На основании вышеизложенного представляется актуальным углубленное изучение состава фенольных соединений столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, с использованием традиционных и современных методов хроматографического анализа, что и является целью данного исследования.

Экспериментальная часть

Растительный материал. В качестве объекта исследования использовали столбики с рыльцами кукурузы обыкновенной (*Zea mays L.*) семейства Злаковых (*Grammineae*, syn.: *Poaceae*), заготовленные в различных районах Алтайского края в период молочно-восковой спелости початков кукурузы (конец августа 2009–2010 гг.) [5]. Сырье сушили до воздушно-сухого состояния, упаковывали в двойные бумажные мешки и хранили в сухом прохладном месте. Гербарные образцы растения хранятся на кафедре фармацевтической технологии Алтайского государственного медицинского университета.

Общие экспериментальные условия

Для установления качественного состава флавоноидов и гидроксикоричных кислот столбиков с рыльцами кукурузы получали извлечение на 70% спирте этиловом по стандартной методике [6], которое использовали для проведения качественных реакций на простые и сложные фенольные соединения (цианидиновая проба, реакции с диазореактивом, боро-лимонным реактивом, раствором ванилина в соляной кислоте, свинца (II) ацетатом, железа хлоридом (III), натрия гидроксидом, алюминия хлоридом) [6], а также при проведении хроматографии в тонком слое сорбента (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

При изучении состава агликонов флавоноидов и гидроксикоричных кислот методом ВЭЖХ предварительно проводили их кислотный гидролиз по следующей методике: 0,5 г сырья помещали в колбу с притертой крышкой, приливали 25 мл 10% спиртового раствора серной кислоты и нагревали на водяной бане в течение 30 мин [7, 8].

Пробоподготовка гидролизата для исследования методом ВЭЖХ заключалась в рекстрагировании фенольных соединений смесью этилацетат: диэтиловый эфир (1 : 1) с последующим промыванием органического извлечения водой очищенной до нейтрального значения pH, вакуумной сушкой (40 °С) и растворением сухого остатка в 95% спирте этиловом («реэкстракт»). Водный остаток упаривали до исчезновения запаха органического растворителя и подщелачивали раствором натрия гидрокарбоната до pH 3,0 («рафинад») [9].

Для обнаружения дубильных веществ получали водное извлечение по стандартной методике, которое использовали для проведения качественных реакций с растворами желатина, свинца ацетата, железо-аммонийных квасцов [6].

Хроматографирование полученных извлечений в тонком слое сорбента проводили на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ» (1020) в следующих системах растворителей:

а) *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 2), *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5), уксусная кислота – концентрированная хлористоводородная кислота – вода (30 : 3 : 10) при изучении состава флавоноидов [7];

б) бензол – метанол – уксусная кислота (45 : 8 : 3), бензол – метанол (8 : 2), хлороформ – метанол (4 : 1), хлороформ – уксусная кислота (3 : 2) при изучении состава гидроксикоричных кислот [8].

Обнаружение флавоноидов осуществляли в УФ-свете ($\lambda=365$ нм) до и после обработки хроматограмм 5% спиртовым раствором алюминия хлорида, обнаружение гидроксикоричных кислот – в УФ-свете ($\lambda=254$ нм) до и после обработки хроматограмм 10% раствором аммиака и по окраске пятен после обработки 4% спиртовым раствором серной кислоты [7, 8].

ВЭЖХ-анализ проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе «МилиХром А-02» («ЭкоНова», Новосибирск, Россия) с УФ-детектором, с последующей компьютерной обработкой результатов исследования с использованием программы «МультиХром» для Windows. Хроматографическая колонка – ProntoSIL 120-5-C18 AQ размером 2,0×75 мм. В качестве подвижной фазы использовали 0,01% водный

раствор трифторуксусной кислоты (элюент А) и ацетонитрил 100% (элюент Б) [10]. Температура колонки – 35 °С, скорость подачи элюента – 100 мкл/мин, объем пробы – 2 мкл, градиентное элюирование с изменением концентрации элюента Б от 5 до 55%.

Детектирование веществ проводили при четырех длинах волн: 220, 254, 300 и 360 нм. Вещества идентифицировали по времени удерживания (τ , мин), спектральным отношениям ($S\lambda/S_{220}$) и характеру УФ-спектров (λ_{\max} , нм), снятых в процессе хроматографирования, в сравнении с аналогичными показателями стандартных образцов (СО) флавоноидов: лютеолина, ориентина, апигенина, и гидроксикоричных кислот: феруловой, хлорогеновой и кофейной («SIGMA Aldrich» Inc.).

Количественное определение флавоноидов осуществляли методом дифференциальной спектрофотометрии (спектрофотометр Cary-50), основанным на реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия ($\lambda=400$ нм), по усовершенствованной нами ранее методике [11, 12].

Содержание гидроксикоричных кислот в образцах столбиков с рыльцами кукурузы определяли спектрофотометрически ($\lambda=325$ нм) по методу Фирордта с учетом содержания флавоноидов [2, 13].

Количественное определение дубильных веществ (легкоокисляемых) проводили по методике ГФ XI изд. [14].

Повторность опытов составляла не менее пяти. Результаты анализов подвергались статистической обработке с использованием программы «STATISTICA 6.1».

Обсуждение результатов

Аналитические сигналы, полученные в результате проведения вышеуказанных качественных реакций (цианидиновая проба, реакции с диазореактивом, боро-лимонным реактивом, растворами желатина, свинца ацетата и др.), свидетельствовали о присутствии в столбиках с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, всех групп фенольных соединений, обнаруженных в других регионах. При этом было выявлено наличие простых фенольных соединений, флавоноидов производных флавона, флавонона, флавонола, катехина, а также флавоноидов, имеющих в структуре о-диоксигруппу, и дубильных веществ гидролизуемой группы [6].

В результате проведения хроматографии в тонком слое сорбента наиболее четкое разделение пятен флавоноидов извлечений столбиков с рыльцами кукурузы наблюдалось в системе растворителей *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5), которая была выбрана в качестве оптимальной (табл. 1).

Таблица 1. Хроматографические характеристики флавоноидов столбиков с рыльцами кукурузы (метод ТСХ)

№ пятна	Rf	Окраска пятен в видимом свете	Окраска пятен в УФ-свете до обработки реактивом	Цвет флуоресценции после обработки 5% раствором алюминия хлорида	Заключение
Спиртовое извлечение из кукурузы столбиков с рыльцами					
1	0,43	–	–	желтая	Агликон или гликозид флаво-на, 3-гликозид флавонола
2	0,56	–	–	желтая	Ориентин
3	0,66	желтая	коричневая	желто-зеленая	Агликон или гликозид флаво-на, 3-гликозид флавонола
4	0,70	желтая	коричневая	желто-зеленая	Агликон или гликозид флаво-на, 3-гликозид флавонола
5	0,81	желтая	коричневая	желто-зеленая	Смесь лютеолина и апигенина
СО ориентина					
1	0,56	желтая	слабо-коричневая	ярко-желтая	Ориентин
СО лютеолина					
1	0,81	желтая	коричневая	желто-зеленая	Лютеолин
СО апигенина					
1	0,82	желтая	коричневая	желто-зеленая	Апигенин
Смесь СО лютеолина и апигенина					
1	081	желтая	коричневая	желто-зеленая	Смесь лютеолина и апигенина

Примечание. Данные показателей Rf представляют собой средние значения пяти определений, отклонения полученных результатов не превышают 5%.

На хроматограмме спиртового извлечения столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, обнаружены три пятна, имеющие коричневое окрашивание в УФ-свете. После обработки хроматограммы 5% раствором хлорида алюминия указанные пятна приобрели желто-зеленую флуоресценцию, а также появились два дополнительных пятна с желтой флуоресценцией, что характерно для флавонов, флавонолов и их гликозидов [6, 7]. Пятно №2 по величине Rf и цвету флуоресценции соответствовало аналогичным показателям СО ориентина, пятно № 5 – СО лютеолина и апигенина, которые имеют сходные хроматографические характеристики, так как при хроматографировании их смеси разделения данных соединений в указанной системе не происходит.

Оптимальное разделение гидроксикоричных кислот наблюдалось при хроматографировании методом ТСХ извлечения из указанного вида сырья в системе растворителей «бензол – метанол – уксусная кислота» (45 : 8 : 3), результаты анализа представлены в таблице 2.

Результаты анализа методом ТСХ свидетельствовали о наличии в столбиках с рыльцами кукурузы двух соединений, имеющие фиолетовую флуоресценцию в УФ-свете и фиолетово-розовое окрашивание после обработки раствором серной кислоты, что указывает на их принадлежность к группе гидроксикоричных кислот [8]. Пятно №1 по хроматографическим показателям соответствовало СО хлорогеновой кислоты, пятно №2 – СО феруловой кислоты.

Для более детального изучения компонентного состава фенольных соединений столбиков с рыльцами кукурузы был применен метод ВЭЖХ, с помощью которого анализировали качественный состав БАВ трех видов извлечений: спиртовое извлечение из исследуемого вида сырья (при анализе нативного состава фенольных соединений); «резэкстракт» гидролизата данного спиртового извлечения (при изучении характера агликонов флавоноидов и гидроксикоричных кислот) и очищенное от основной части агликонов фенольных соединений извлечение («рафинад»), методики получения которых представлены выше. Данные проведенных исследований представлены на рисунках 1–3 и в таблице 3.

В ходе анализа данных хроматографического разделения фенольных соединений спиртового извлечения, представленных в таблице 3 и на рисунке 1, установлено, что в столбиках с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, присутствуют 15 соединений фенольной природы, поглощающих при длинах волн 324 и 360 нм. Девять соединений имеют УФ-спектры в интервале длин волн от 190 до 360 нм, характерные для флавоноидов ($\tau = 13,62; 14,91; 15,22; 17,41; 19,00; 19,69; 21,69; 23,00; 24,18$ мин), четыре соединения – для гидроксикоричных кислот ($\tau = 8,97; 10,44; 10,93; 11,90$ мин). По сравнению со спектроскопическими и хроматографическими характеристиками стандартных образцов пики со временем удерживания 10,44; 11,90; 13,62; 21,69 и 24,18 мин идентифицированы как хлорогеновая, кофейная кислоты, ориентин, лютеолин и апигенин соответственно. Следует отметить, что с использованием метода ТСХ кофейная кислота в изучаемом виде сырья не была обнаружена, что возможно связано с низкой чувствительностью метода и невысоким содержанием данного соединения в сырье.

Таблица 2. Хроматографические характеристики гидроксикоричных кислот столбиков с рыльцами кукурузы (метод ТСХ)

№ пятна	Rf	Цвет флуоресценции в УФ-свете		Окраска пятен в видимом свете после обработки 4% р-м H ₂ SO ₄	Заключение
		до обработки реактивом	после обработки парами NH ₃		
Спиртовое извлечение из кукурузы столбиков с рыльцами					
1	0,37	фиолетовое	розовое	фиолетово-розовое	Хлорогеновая кислота Феруловая кислота
2	0,65	фиолетовое	розовое	фиолетово-розовое	
СО хлорогеновой кислоты					
1	0,37	фиолетовое	розовое	фиолетово-розовое	Хлорогеновая кислота
СО кофейной кислоты					
1	0,53	фиолетовое	розовое	фиолетово-розовое	Кофейная кислота
СО феруловой кислоты					
1	0,65	фиолетовое	розовое	фиолетово-розовое	Феруловая кислота

Примечание. Данные показателей Rf представляют собой средние значения пяти определений, отклонения полученных результатов не превышают 5%.

Таблица 3. Хроматографические и спектроскопические характеристики фенольных соединений столбиков с рыльцами кукурузы (метод ВЭЖХ)

№ пика	Время удерживания, мин	Спектральные отношения $S\lambda/S_{220}$			Максимумы поглощения (λ_{max}), нм	Заключение
		254	324	360		
Спиртовое извлечение из кукурузы столбиков с рыльцами						
1	8,97	0,495	1,343	0,298	...	Гидроксикоричная кислота
2	10,44	0,375	1,160	0,305	203, 235-244 пл, 325	Хлорогеновая кислота
3	10,93	0,513	1,351	0,220	217, 235 пл, 300пл, 327	Производное феруловой кислоты
4	11,90	0,506	1,346	0,242	...	Кофейная кислота
5	12,50	0,225	0,880	0,122	202, 275	Фенольное соединение
6	13,09	0,271	0,249	0,265	...	Фенольное соединение
7	13,62	0,536	0,466	0,540	202, 272, 350	Ориентин
8	14,91	0,408	0,250	0,453	202, 272, 360	Флавоноид
9	15,22	0,682	0,574	0,738	202, 272, 360	Флавоноид
10	17,41	0,578	0,539	0,683	204, 255 пл, 270, 350	Флавоноид
11	19,00	0,556	0,659	0,716	202, 272, 345	Флавоноид
12	19,69	0,573	0,609	0,639	207, 258, 266, 350	Флавоноид
13	21,69	0,745	0,522	0,857	202, 252, 266, 350	Лютеолин
14	23,00	0,769	0,597	0,933	196, 260пл, 267, 356	Флавоноид
15	24,18	0,603	0,677	0,647	196, 207, 270, 340	Апигенин
Гидролизат спиртового извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами («реэктракт»)						
1	8,97	0,495	1,343	0,298	...	Гидроксикоричная кислота
2	10,44	0,375	1,160	0,305	203, 235-244 пл, 325	Хлорогеновая кислота
3	11,90	0,506	1,346	0,242	...	Кофейная кислота
4	13,62	0,536	0,466	0,540	202, 272, 350	Ориентин
5	14,42	0,062	1,034	0,013	...	Гидроксикоричная кислота
6	15,29	0,589	1,453	0,322	...	Гидроксикоричная кислота
7	16,10	0,516	1,484	0,319	215, 235, 300 пл, 325	Феруловая кислота
8	17,41	0,578	0,539	0,683	204, 255 пл, 270, 350	Флавоноид
9	18,95	0,404	1,262	0,258	...	Гидроксикоричная кислота
10	21,69	0,745	0,522	0,857	202, 252, 266, 350	Лютеолин
11	23,61	0,657	1,158	0,361	...	Гидроксикоричная кислота
12	24,18	0,603	0,677	0,647	...	Апигенин
13	26,12	0,562	1,178	0,469	...	Гидроксикоричная кислота
Гидролизат спиртового извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами («рафинад»)						
1	7,01	1,361	0,100	0,006	...	Фенольное соединение
2	8,97	0,495	1,343	0,298	...	Гидроксикоричная кислота
5	10,44	0,375	1,160	0,305	203, 235-244 пл, 325	Хлорогеновая кислота
6	11,90	0,506	1,346	0,242	...	Кофейная кислота
7	12,50	0,225	0,880	0,122	...	Фенольное соединение
8	13,62	0,536	0,466	0,540	...	Ориентин
9	14,91	0,408	0,250	0,453	202, 272, 360	Флавоноид
10	15,22	0,682	0,574	0,738	202, 272, 360	Флавоноид
11	16,10	0,516	1,484	0,319	215, 235, 300 пл, 325	Феруловая кислота
12	17,41	0,578	0,539	0,683	204, 255 пл, 270, 350	Флавоноид
14	19,69	0,573	0,609	0,639	207, 258, 266, 350	Флавоноид
СО ориентина						
1	13,63	0,553	0,479	0,511	202, 272, 350	Ориентин
СО лютеолина						
1	21,30	0,765	0,520	0,872	207, 255, 265, 350	Лютеолин
СО апигенина						
1	24,23	0,530	0,678	0,650	195, 207, 268, 338	Апигенин
СО кофейной кислоты						
1	11,87	0,503	1,346	0,237	217, 235 пл, 300 пл, 325	Кофейная кислота
СО феруловой кислоты						
1	15,90	0,513	1,553	0,214	215, 235, 300 пл, 325	Феруловая кислота
СО хлорогеновой кислоты						
1	10,33	0,372	1,140	0,302	203, 235-244 пл, 325	Хлорогеновая кислота

Примечание. Все данные представляют собой средние значения пяти определений, отклонения полученных результатов не превышают 2% (норма, указанная в технической документации к хроматографу «Милихром А-02»).

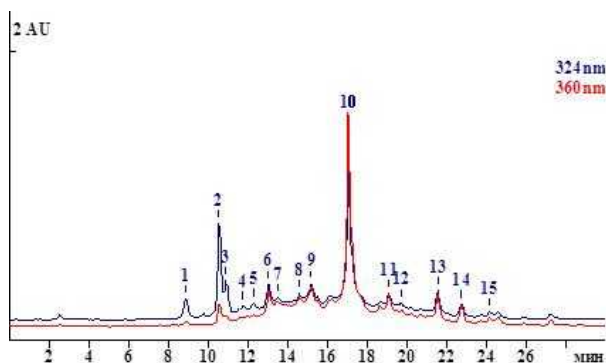


Рис. 1. Хроматограмма спиртового извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами ($\lambda = 324, 360$ нм)

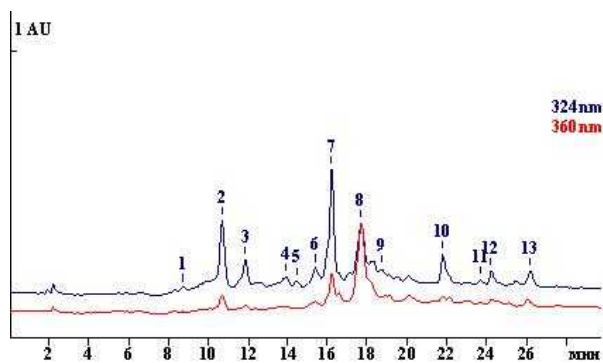


Рис. 2. Хроматограмма «реэкстракта» гидролизата извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами ($\lambda = 324, 360$ нм)

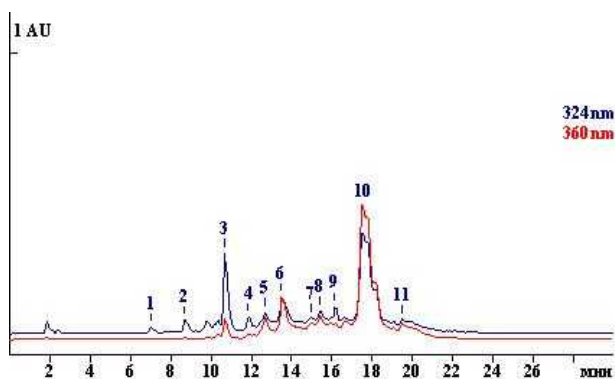


Рис. 3. Хроматограмма «рафинада» гидролизата извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами ($\lambda = 324, 360$ нм)

Изучение состава флавоноидов «реэкстракта» гидролизата (рис. 2, табл. 3) позволило обнаружить только четыре соединения из девяти присутствующих в спиртовом извлечении и относящихся к данному классу фенольных соединений (ориентин, лютеолин, апигенин, а также флавоноид, образующий пик со временем удерживания 17,41 мин). После гидролиза также произошли изменения в качественном составе гидроксикоричных кислот столбиков с рыльцами кукурузы. В частности, наблюдалось появление соединения, образующего пик со временем удерживания 16,10 мин, которое было идентифицировано как феруловая кислота, по сравнению со спектроскопическими и хроматографическими характеристиками стандартного образца. Наряду с появлением нового пика не был выявлен пик со временем удерживания 10,93 мин, что позволило предположить, что соединение, образующее данный пик, является производным феруловой кислоты. Кроме того, на хроматограмме «реэкстракта» были выявлены пять новых пиков веществ, спектральные отношения которых позволили отнести образующие их соединения к классу гидроксикоричных кислот ($\tau = 14,42; 15,29; 18,95; 23,61; 26,12$ мин). Отсутствие данных соединений на хроматограмме исходного спиртового извлечения (рис. 1, табл. 3), по нашему мнению, свидетельствует о том, что они в нативном извлечении находятся в связанном состоянии, в котором не хроматографируются в данной системе растворителей.

Анализ состава БАВ оставшегося извлечения («рафинада») позволил сделать заключение о присутствии в нем только трех флавоноидных соединений ($\tau = 14,91; 15,22; 19,69$ мин), не найденных в реэкстракте и обнаруженных в исходном спиртовом извлечении (рис. 3, табл. 3). Учитывая условия гидролиза и методики получения «реэкстракта» и «рафинада», можно сделать вывод, что они являются С-гликозидами флавоноидов, которые подвергаются гидролизу в более жестких условиях [6, 7]. Оставшиеся два флавоноида ($\tau = 19,00; 23,00$ мин), не обнаруженные ни в «реэкстракте», ни в «рафинаде», по нашему мнению, подверглись гидролизу и являются гликозидами вышеуказанных агликонов флавоноидов (лютеолина, апигенина).

Количественное содержание фенольных соединений в столбиках с рыльцами кукурузы, заготовленных в Алтайском крае, составило: флавоноидов (дифференциальная спектрофотометрия в пересчете на лютеолин) – от $0,57 \pm 0,01$ до $0,70 \pm 0,01\%$, гидроксикоричных кислот (спектрофотометрия по методу Фи-

родта в пересчете на феруловую кислоту) – от $1,21 \pm 0,02$ до $1,96 \pm 0,03\%$, дубильных (легкоокисляемых) веществ (перманганатометрия) – от $2,26 \pm 0,01$ до $4,52 \pm 0,02\%$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что по составу основных групп фенольных соединений столбики с рыльцами кукурузы, заготовленные на Алтае, соответствуют сырью, поставляемому из европейской части России.

Выводы

1. В столбиках с рыльцами кукурузы, заготовленных в Алтайском крае, выявлено наличие девяти флавоноидных соединений, четырех гидроксикоричных кислот, а также дубильных веществ гидролизуемой группы. Количественное содержание флавоноидов, гидроксикоричных кислот и дубильных веществ в изучаемом виде сырья достигает $0,70 \pm 0,01$, $1,96 \pm 0,03$ и $4,52 \pm 0,02\%$ соответственно.

2. Флавоноиды столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, представлены агликонами и гликозидами, среди которых методом ТСХ, на основании цвета флуоресценции и величины Rf, и методом ВЭЖХ, на основании времени удерживания, характера УФ-спектров и спектральных отношений в сравнении с достоверными образцами идентифицированы агликаны лютеолин и апигенин, а также гликозид лютеолина ориентин.

3. Гидроксикоричные кислоты анализируемого вида сырья находятся как в свободном, так и в связанном состоянии. Методом ТСХ, на основании цвета флуоресценции и величины Rf, и методом ВЭЖХ, на основании времени удерживания, характера УФ-спектров и спектральных отношений в сравнении с достоверными образцами выявлены кофейная и хлорогеновая кислоты, а также производное феруловой кислоты.

Список литературы

1. Лавренова Г.В., Лавренов В.К. Энциклопедия лекарственных растений. Донецк, 1997. 643 с.
2. Никифорова Е.Б. Совершенствование технологии, стандартизации жидкого экстракта и получение водозэкстрагируемого фитокомплекса в условиях малоотходной переработки кукурузных рылец: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пенза, 2007. 24 с.
3. Zhang H.E., Xu D.P. Study on the chemical constituents of flavones from corn silk // *Zhong Yao Cai*. Wuxi. 2007. Vol. 30(2). Pp. 164–166.
4. Widstrom N.W., Snook M.E. Recurrent selection for maysin, a compound in maize silks, antibiotic to earworm // *Plant Breeding*. 2001. Vol. 120(4). Pp. 357–359.
5. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Сравнительная оценка состава биологически активных веществ кукурузы столбиков с рыльцами, заготовленных на Алтае в различные фазы спелости початков кукурузы // *Вестник Пермской государственной фармацевтической академии*. 2010. №7. С. 55–58.
6. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. М., 1983. 174 с.
7. Бандюкова В.А., Шинкаренко А.Л., Казаков А.Л. Методы исследования природных флавоноидов. Пенза, 1977. 72 с.
8. Бандюкова В.А. Фенолокислоты растений, их эфиры и гликозиды // *Химия природных соединений*. 1983. Вып. 3. С. 263–273.
9. Турецкова В.Ф., Фильчукова Н.М. Изучение химического состава гидрофильной фракции коры осины обыкновенной // *Вопросы клинической и теоретической медицины*. Барнаул, 1994. Т. 2. С. 135–136.
10. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Анализ состава фенольных соединений кукурузы столбиков с рыльцами, заготовленных на Алтае, методом ВЭЖХ // *Разработка, исследования и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр.* Пенза, 2010. С. 308–310.
11. Евдокимова О.И. Валидация методики количественного определения суммы флавоноидов в столбиках с рыльцами кукурузы // *Фармация*. 2008. Вып. 7. С. 14–17.
12. Босенко Л.Г., Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Совершенствование методики количественного определения флавоноидов методом спектрофотометрии в кукурузы столбиках с рыльцами // *Актуальные проблемы фармакологии и фармации: сб. науч. ст.* Барнаул, 2010. С. 31–37.
13. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Исследования по изучению влияния концентрации спирта этилового на извлечение фенолокислот из кукурузы столбиков с рыльцами // *Разработка, исследования и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр.* Пенза, 2011. С. 64–66.
14. Государственная Фармакопея СССР. Общие методы анализа. 11-е изд. М., 1987. Вып. 1. 336 с.

Поступило в редакцию 28 февраля 2012 г.

После переработки 12 февраля 2013 г.

*Dvornikova L.G.**, *Turetskova V.F.* STUDY OF PHENOLIC COMPOUNDS OF CORN SILK, GATHERED IN ALTAI REGION

Altai State Medical University, pr. Lenina, 40, Barnaul, 656038 (Russia), e-mail: dlg@agmu.ru

The qualitative composition and the quantitative content of phenolic compounds of corn silk, gathered in the Altai, were studied. 9 flavonoids (including luteolin, orientin and apigenin) and 4 phenolic acids (including caffeic, chlorogenic acids and ether of ferulic acid) were found by a thin-layer chromatography and high performance liquid chromatography methods. Tannins of hydrolyzed group were identified by qualitative reactions. The quantitative content of flavonoids, phenolic acids and tannins in a studied kind of raw materials was determined (0,70, 1,96 and 4,52% accordingly).

Keywords: *Zea mays L.*, corn silk, flavonoids, phenolic acids, tannins.

References

1. Lavrenova G.V., Lavrenov V.K. *Entsiklopediia lekarstvennykh rastenii*. [Encyclopedia of Medicinal Plants]. Donetsk, 1997, 643 p. (in Russ.).
2. Nikiforova E.B. *Sovershenstvovanie tekhnologii, standartizatsii zhidkogo ekstrakta i poluchenie vodoekstragiruemogo fitokompleksa v usloviakh malootkhodnoi pererabotki kukuruznykh rylets: avtoref. dis. ... kand. farmats. nauk*. [Improvement of technology, standardization of liquid extract and getting vodoekstragiruemogo phytoextract in low-waste processing corn stigmas: summary of the candidate of pharmaceutical sciences]. Pyatigorsk, 2007, 24 p. (in Russ.).
3. Zhang H.E., Xu D.P. *Zhong Yao Cai. Wuxi*, 2007, vol. 30, no. 2, pp. 164–166.
4. Widstrom N.W., Snook M.E. *Plant Breeding*, 2001, vol. 120, no. 4, pp. 357–359.
5. Dvornikova L.G., Turetskova V.F. *Vestnik Permskoi gosudarstvennoi farmatsevticheskoi akademii*, 2010, no. 7, pp. 55–58. (in Russ.).
6. Grinkevich N.I., Safronich L.N. *Khimicheskii analiz lekarstvennykh rastenii*. [Chemical analysis of medicinal plants]. Moscow, 1983, 174 p. (in Russ.).
7. Bandiukova V.A., Shinkarenko A.L., Kazakov A.L. *Metody issledovaniia prirodnykh flavonoidov*. [Methods of investigation of natural flavonoids]. Pyatigorsk, 1977, 72 p. (in Russ.).
8. Bandiukova V.A. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1983, no. 3, pp. 263–273. (in Russ.).
9. Turetskova V.F., Fil'chukova N.M. *Voprosy klinicheskoi i teoreticheskoi meditsiny*, 1994, vol. 2, pp. 135–136. (in Russ.).
10. Dvornikova L.G., Turetskova V.F. *Razrabotka, issledovaniia i marketing novoi farmatsevticheskoi produktsii: sbornik nauchnykh trudov*. [Development, research and marketing of new pharmaceuticals: a collection of scientific papers]. Pyatigorsk, 2010, pp. 308–310. (in Russ.).
11. Evdokimova O.I. *Farmatsiia*, 2008, no. 7, pp. 14–17. (in Russ.).
12. Bosenko L.G., Dvornikova L.G., Turetskova V.F. *Aktual'nye problemy farmakologii i farmatsii: sbornik nauchnykh statei*. [Actual problems of pharmacology and pharmacy: a collection of scientific articles.]. Barnaul, 2010, pp. 31–37. (in Russ.).
13. Dvornikova L.G., Turetskova V.F. *Razrabotka, issledovaniia i marketing novoi farmatsevticheskoi produktsii: Sbornik nauchnykh trudov*. [Development, research and marketing of new pharmaceuticals: Proceedings.]. Pyatigorsk, 2011, pp. 64–66. (in Russ.).
14. *Gosudarstvennaia Farmakopeia SSSR. Obshchie metody analiza. 11-e izd.* [State Pharmacopoeia of the USSR. Common methods of analysis. 11th Edition]. Moscow, 1987, no. 1, 336 p. (in Russ.).

Received February 28, 2012

Revised February 12, 2013

* Corresponding author.