

УДК 581.192

СОСТАВ ФЛАВОНОИДОВ ТРЕХ ВИДОВ РОДА *SERRATULA*

© Л.Н. Зибарева*, О.А. Котельников, В.С. Сидельников

Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия,
zibareva.lara@yandex.ru

Изучен состав флавоноидов в надземной части трех видов рода *Serratula* – *S. manschurica* Kitag., *S. gmelinii* Tausch., *S. cupuliformis* Nakai & Kitagawa, интродуцированных в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета (СибБС ТГУ). Сравнительный ВЭЖХ анализ экстрактов показал, что *S. cupuliformis* является наиболее перспективным видом по составу и содержанию флавоноидов.

Выделение суммы флавоноидов из надземной части *S. cupuliformis* селективной экстракцией и последующее разделение на колонках позволило выделить индивидуальный мажорный флавоноид. Методами ВЭЖХ-МС он идентифицирован как 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон, установлено присутствие ряда других флавоноидов: изосилихристин, резокемпферол, аморфигенин глюкозид и др. Анализ литературных данных показал, что 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон впервые выявлен в видах рода *Serratula*.

Результаты анализа содержания флавоноидов в процессе вегетации изученных видов свидетельствуют о том, что фазой максимального аккумуляции флавоноидов являются периоды активного роста растений – начало вегетации у *S. cupuliformis*, цветение у *S. manshurica* и *S. gmelinii*. Отмечено, что в процессе вегетационного развития видов *Serratula* одни флавоноиды обнаружены во все фазы вегетации, тогда как присутствие других установлено в определенные периоды развития. По всей вероятности, такое распределение и выборочный (селективный) синтез отдельных флавоноидов обусловлен потребностями растений и участием фенольных соединений в определенные этапы метаболизма.

Ключевые слова: флавоноиды, *Asteraceae*, *Serratula manschurica*, *Serratula gmelinii*, *Serratula cupuliformis*.

Для цитирования: Зибарева Л.Н., Котельников О.А., Сидельников В.С. Состав флавоноидов трех видов рода *Serratula* // Химия растительного сырья. 2026. №2. Online First. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260216410>.

Введение

Род *Serratula* (семейство *Asteraceae*) характеризуется наличием большого количества продуцентов фитостероидов (21 вид) [1–7]. В последнее время публикуются данные о синтезируемых видами этого рода вторичных метаболитах полифенольного комплекса, большей частью, флавоноидах. Повышенный интерес к фенольным соединениям обусловлен тем, что они играют важную роль в стратегии адаптации и выживания растений, во взаимоотношениях с окружающей средой и в итоге в общем процессе эволюции растительного и животного мира [8].

Анализ опубликованной литературы показал, что фенольные соединения изучали в 16 видах *Serratula*: *S. centauroides* L. [9], *S. cichoracea* [10], *S. gmelinii* [11], *S. komarovii* [12], *S. manshurica* [13], *S. strangulate* [14], *S. lyratifolia* [15] и др. Наиболее подробно изучен состав вторичных метаболитов *S. coronata* [16–19]. Впервые опубликованы данные о содержании флавоноидов в *Serratula cupuliformis* [20]. Для видов рода *Serratula* свойственно присутствие как агликонов (кверцетин, лютеолин, апигенин, кемпферол, их метил-, метокси – производные), так и гликозидов флавоноидов. Наиболее распространенными являются флавонолы – кверцетин и его производные (гиперозид, рутин, 3-метилкверцетин и др.).

Интерес к изученным видам обусловлен биологическими активностями, которые свойственны как экстрактам, так и отдельным химическим компонентам изученных видов. Известно, что кверцетин проявляет широкий спектр биологической активности. Для кверцетина характерна выраженная антиоксидантная активность. Это обусловлено его способностью легко окисляться до *o*-гидрохиноновой кислоты, которая далее превращается ферментами в *o*-хинон [21]. В связи с этим происходит нейтрализация свободных

* Автор, с которым следует вести переписку.

радикалов, оказывающих разрушительное действие на мембраны клеток. Приводятся данные [22], что кверцетин может оказывать противораковое действие. При этом важно отметить, что он не проявляет практически никаких нежелательных эффектов, что позволяет рассматривать его как перспективное соединение с противоопухолевым действием. Установлено, что он взаимодействует с рецепторами арильных углеродов, участвующими в формировании опухолей. Показано, что кверцетин может влиять на разнообразные биологические пути функционирования иммунных клеток при аллергическом иммунном ответе, а также оказывает комплексное противовоспалительное действие [23].

Апигенин – один из наиболее распространенных агликонов флавонов, природный антиоксидант, обладающий противовоспалительными и антиканцерогенными свойствами. Особый интерес исследователей к апигенину обусловлен обнаруженной его способностью подавлять развитие клеток новообразований в тканях организма, его противоаллергические свойства нашли в ряде случаев практическое применение [24]. Быстро растущий интерес к этому соединению обусловлен его способностью оказывать влияние на проницаемость стенок капилляров.

Лютеолин обладает мощными противоопухолевыми свойствами. Он блокирует рост новых кровеносных сосудов в опухолях, преграждает метаболическую активацию канцерогенов и останавливает деление раковой клетки. Лютеолин также может убивать различные типы раковых клеток и делать их более чувствительными к химиотерапии [25].

В настоящее время продолжается поиск недорогих и эффективных лекарств против COVID-19, в том числе и растительного происхождения. Полученные нами результаты предполагают наличие в бутанольной фракции *S. cupuliformis* биологически активных веществ, в том числе и флавоноидов, действующих деструктивно на вирионы SARS-CoV-2 и влияющих на один из основных этапов его «жизненного» цикла – на прикрепление к рецепторам чувствительных клеток, которые также могут стать основой для разработки эффективных лекарственных препаратов в виде экстрактов, инкапсулированных в наночастицы, и/или составов для местного применения для снижения рецидивов хронического герпеса [26, 27]. Широкий спектр биологической активности и низкая токсичность флавоноидов способствуют расширению поиска новых перспективных продуцентов и использования их в качестве основы фармакологических препаратов.

Цель настоящей работы – изучение состава флавоноидов в видах рода *Serratula* – *S. manshurica*, *S. gmelinii*, *S. cupuliformis*, интродуцированных в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета.

Экспериментальная часть

Растительный материал выращен из семян, полученных из ботанических садов, *S. manshurica* Kitag. из Чита (Россия), *S. cupuliformis* Nakai & Kitagawa – Йена (Германия), *S. gmelinii* Tausch. – Клуж-Непока (Румыния). Виды успешно интродуцированы в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета, в коллекции которого имеется и ряд репродукций. Гербарные образцы хранятся в коллекциях Сибирского ботанического сада ТГУ.

Сухое сырье надземной части *S. cupuliformis* (455 г) экстрагировали трижды 70% этиловым спиртом. Объединенный экстракт сконцентрировали под вакуумом с помощью ротационного испарителя (ИКА RV 10 (Германия) при температуре 55 °С. В процессе концентрирования выпал желто-черный осадок (13.94 г, выход 3.06% от массы сырья). Концентрированный экстракт разбавили водой в соотношении 1 : 2, профильтровали. Фильтрат подвергли селективной экстракции органическими растворителями различной полярности – хлороформ, этиловый эфир уксусной кислоты, бутиловый спирт. Выход выделенных фракций составил: хлороформной – 0.16% от массы сырья, этилацетатной – 1.61%, бутанольной – 1.97% от массы сырья.

Разделение выделенных комплексов вторичных метаболитов проводили на колонках, заполненных силикагелем (КСКГ (ХромАналит), 0.10–0.16 мм), в качестве элюента использовали системы растворителей этанол-хлороформ в различных соотношениях 1 : 50 – 1 : 1. Десорбцию полярных соединений осуществляли 96% этанолом. Перекристаллизацию проводили в системе растворителей этилацетат-этанол в соотношении 3 : 1 и 96% этаноле.

Анализ вторичных метаболитов в экстрактах проводили с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-20AD» (Япония), диодно-матричный детектор, хроматографическая колонка Perfect Sil Target ODS-3; 4.6 × 250 мм, размер зерна сорбента – 5 мкм. Элюент А: смесь ацетонитрила, изопропилового спирта (5 : 2 по объему), элюент В: 0.1%

трифторуксусная кислота. Время анализа 60 мин. Скорость элюирования 1 мл/мин. Режим элюирования: градиент низкого давления; программа градиента: 0–40 мин 15–35% элюент А, 40–60 мин 35% элюент А. Объем пробы – 5 мкл. Аналитические длины волн для регистрации флавоноидов – λ_{\max} = 272 и 350 нм. Идентификацию сигналов на хроматограммах осуществляли сопоставлением времен удерживания и максимумов поглощения компонентов экстрактов и стандартных образцов. Фенольные соединения идентифицированы с использованием стандартов (Sigma-Aldrich, Lachema; чистота $\geq 95.0\%$). Содержание БАВ рассчитывали по площадям пиков образца и соответствующих стандартов с помощью калибровочной кривой, построенной с использованием программного обеспечения LC Postrun Calibration Curve. Анализ проводили в трех повторностях, статистические расчеты осуществляли в Microsoft Excel, 2007. Данные представлены в виде среднего арифметического и стандартной ошибки.

Используемые СИ: ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III HD (400 МГц), № 2400000592 (свид-во о поверке № С-ВЭ/18-11-2021/112580523 от 18.11.2021 г. до 17.11.2023 г.); хромато-масс-спектрометр жидкостный 6550 Q-TOF LC/MS с хроматографом жидкостным Agilent мод. 1260Infinity LC № 55932-13 (свид-во о поверке С-ВЭ/31-03-2022/144720371 от 01.03.2022 г. до 30.03.2023 г.); весы неавтоматического действия GR-200 (57514-14) №14247280 (свид-во о поверке № С-ВЭ/19-05-2021/64332948 от 19.05.2021 г. до 18.05.2022 г.)

Исследование структур выделенных флавоноидов, растворенных в 70% метаноле, проведено с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1260 и хромато-масс-спектрометра 6550 Q-TOF. Режим элюции – изократический. Подвижная фаза – 0.12% муравьиной кислоты в смеси метанол-вода (70 : 30). Масс-спектрометрический детектор, электроспрей-ионизация (ESI), режим регистрации отрицательных ионов. Температура источника ионизации (газа) – 230 °С. Ток осушающего газа – 15 л/мин. Давление газораспылителя – 50 psig. Температура газа-завесы – 230 °С. Ток газа-завесы – 12 л/мин. Напряжение на капилляре (VCap) – 2500 В. Напряжение сопла (Nozzle voltage) – 1000 В. Сканирующий режим, диапазон сканирования – 100–650 m/z. Время детектирования – 1.5–6.0 мин.

Исследование флавоноидов проведено на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400 III HD (400 МГц). Для подтверждения структуры исследуемого образца регистрировались одномерные спектры на ядрах ^1H (частота 400,17 МГц) и ^{13}C (частота 100,63 МГц), растворитель – ДМСО-*d*₆.

Обсуждение результатов

Для выявления перспективного вида и выделения из него индивидуальных соединений проведено сравнение состава и содержание флавоноидов трех видов *S. manshurica*, *S. gmelinii* и *S. cupuliformis*. Ранее *S. cupuliformis* рекомендован впервые в качестве источника экистероидов [6] и флавоноидов [20]. На основе данных ВЭЖХ и спектров поглощения показано, что исследуемые виды содержат богатый состав флавоноидов – от 7 до 21 флавоноида с разными максимумами поглощения – 270/335; 267/344; 251/351; 252/366 нм. Растения *S. gmelinii* обладают наименьшей способностью к накоплению и синтезу флавоноидов, суммарное содержание идентифицированных флавоноидов в фазу цветения составило 0.22%, тогда как в *S. manshurica* и *S. cupuliformis* – 0.33 и 0.93% соответственно. В нативных экстрактах *S. manshurica* и *S. cupuliformis* идентифицированы лютеолин, апигенин и кверцетин, изокверцитрин обнаружен в *S. gmelinii* и *S. cupuliformis*. Кроме того, выявлено высокое содержание неидентифицированных соединений, максимумы поглощения которых позволяют отнести их к группе флавоноидов.

Выделение флавоноидов. В связи с тем, что *S. cupuliformis* рекомендуется как перспективный источник флавоноидов, в настоящей работе исследовали состав этих вторичных метаболитов. ВЭЖХ анализ показал, что наибольшее содержание флавоноидов в выпавшем осадке оказалось примерно в 2 раза больше, чем в этилацетатной фракции. При этом состав этилацетатной фракции чище и богаче, но содержание одинаковых соединений меньше, чем в осадке.

Пул флавоноидов состоит из основных 10 соединений (рис. 1). Значительный вклад в общую сумму флавоноидов вносят соединения кверцетин, лютеолин, апигенин и соединение 4.

В результате хромато-масс-спектрометрического анализа этилацетатной фракции и осадка предполагается присутствие следующих фенольных соединений в осадке, выделенном из надземной части *Serratula cupuliformis* (табл. 1 и 2). Большая часть флавоноидов *Serratula cupuliformis*, аналогично как у других видов рода, представлена гликозидами кверцетина, лютеолина, апигенина. Присутствуют также агликоны – лютеолин, витексин, дигидрохалкон, кверцетин, апигенин.

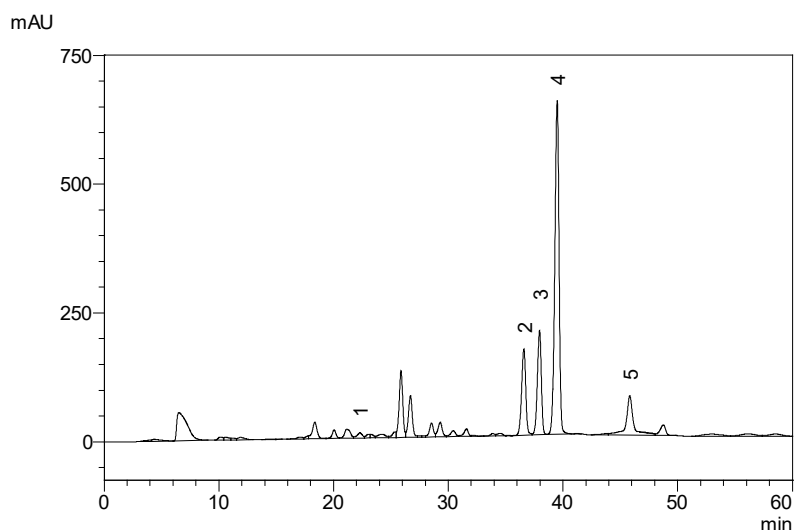


Рис. 1. ВЭЖХ этилацетатной фракции *Serratula cupuliformis*, детектирование 272 нм (1 – изокверцитрин, 2 – кверцетин, 3 – лютеолин, 4 – 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон, 5 – апигенин)

Сравнение состава флавоноидов этилацетатной фракции (табл. 1) и осадка, выпавшего при концентрировании объединенного экстракта (табл. 2), показало, что в осадке присутствуют агликоны – кверцетин, апигенин, тогда как в этилацетатной фракции – лютеолин. Производные флавоноидов представлены гликозидами, большей частью кверцетина – в этилацетатной фракции; тогда как гликозидами апигенина в осадке. Мирицетин галлоилрамнозид и 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон обнаружены в обоих субстратах. Мажорным компонентом флавоноидного комплекса *Serratula cupuliformis* является 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон, который впервые обнаружен и выделен из вида рода *Serratula*.

Из этилацетатной фракции и осадка флавоноидов выделено и идентифицировано индивидуальное соединение $t_r = 39.49$ мин (рис. 1). На рисунке 2 представлена хроматограмма по полному ионному току в режиме регистрации отрицательных ионов.

Выделенное соединение представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в этиловом спирте. Имеет максимумы поглощения 255/356 нм. На масс-спектре (рис. 3) исследованного образца обнаружены наиболее интенсивные сигналы, соответствующие значениям m/z 300.0 и 315.0. Масс-спектр образца по молекулярному иону и характеру фрагментации соответствует веществу с брутто-формулой $C_{16}H_{12}O_7$. Значение m/z 315.0 соответствует молекулярному иону $[M-H]^-$, m/z 300.0 – фрагментарному иону, образуемому при отщеплении метильной группы от молекулярного иона.

Таблица 1. ВЭЖХ-МС этилацетатной фракции *Serratula cupuliformis*

№	RT, мин	m/z ($[M-H]^-$), Да	Предполагаемое соединение	Предполагаемая брутто-формула
1	2.277	763.13	Отсутствует фрагмент, характерный для агликона	-
2	2.402	413.09	Отсутствует фрагмент, характерный для агликона	$C_{29}H_{26}O_{16}$
3	2.517	221.04	Отсутствует фрагмент, характерный для агликона	-
4	2.915	515.23	Отсутствует фрагмент, характерный для агликона	-
5	3.095	577.23	Отсутствует фрагмент, характерный для агликона	-
6	3.496	463.04	Кверцетин глюкопиранозид	$C_{21}H_{19}O_{12}$
7	3.543	463.04	Кверцетин глюкопиранозид (изомер)	$C_{21}H_{19}O_{12}$
8	3.756	477.15	Мальвидин 3-рамнозид	$C_{23}H_{25}O_{11}$
9	4.308	658.098	Кверцетин 5-глюкозид	$C_{23}H_{25}O_{11}$
10	4.78	545.12, 447.14	Производное лютеолина глюкуронопиранозид	$C_{26}H_{26}O_{13}$
11	4.914	615.20	Кверцетин галлоилгалактозид	$C_{28}H_{24}O_{16}$
12	5.484	577.23	Кверцетин метиловый эфир глюкозид сульфат	$C_{22}H_{22}O_{15}S$
13	7.353	629.22	Метилмирицетин рамнозид галлат	$C_{29}H_{26}O_{16}$
14	9.353	571.04	Аморфигенин О-глюкозид	$C_{29}H_{32}O_{12}$
15	9.598	701.00	Производное кверцетина	-
16	10.201	629.04	Мирицетин галлоилрамнозид	$C_{29}H_{26}O_{16}$
17	11.135	315.02	5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоон (с определенной долей вероятности), коэлюируется с флавоноидом с m/z 729 и двумя изомерами с m/z 707	$C_{16}H_{12}O_7$
18	15.610	269.02	Резокемпферол (3,7,4'-Trihydroxyflavone)	$C_{15}H_{10}O_5$
19	17.205	285.01	Лютеолин	$C_{15}H_{10}O_6$

Таблица 2. Флавоноиды, идентифицированные хромато-масс-спектрометрией в осадке экстракта *Serratula cupuliformis*

№	RT, мин	m/z ([M-H] ⁻), Да	Предполагаемое соединение	Предполагаемая брутто-формула
1	1.766	477.6	Метилкверцетин глюкуронопиранозид	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂
2	1.973	576.6	Апигенин рутинозид	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄
3	2.477	629.0	Мирицетин галлоилрамнозид	C ₂₃ H ₂₄ O ₈
4	3.146	593.1	Кемпферол рутинозид	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅
5	4.071	571.0	Аморфигенин глюкозид	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂
6	4.102	430.9	Витексин	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀
7	5.175	460.9	Лютеолин глюкуронид	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂
8	5.957	481.0	Изосилихрестин	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₀
9	6.311	680.1	Пеларгонидин малонилсофорозид	C ₃₀ H ₃₃ O ₁₈
10	7.230	883.1	—	—
11	7.952	209.1	Дигидрохалкон	C ₁₅ H ₁₄ O
12	9.25	677.14	Апигенин diacetylallosidealloside	C ₃₁ H ₃₄ O ₁₇
13	9.346	737.0	Апигенин рамнозилметоксициннамойлглюкозид	C ₃₇ H ₃₈ O ₁₆
14	9.19	693.14	Апигенин 7-глюкуронид-4'-(6"-малонилглюкозид)	C ₃₀ H ₃₀ O ₁₉
15	9.612	301.0	Кверцетин	C ₁₅ H ₁₀ O ₇
16	10.285	269.0	Апигенин	C ₁₅ H ₁₀ O ₅
17	11.05	315.14	5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоны	C ₁₆ H ₁₂ O ₇
18	11.347	680.1	Пеларгонидин малонилглюкозид	C ₃₀ H ₃₃ O ₁₈
19	15.46	637.02	Лютеолин диглюкуронид (или digalacturonide)	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₈
20	17.06	265.12	7-Метокси-2-метилизофлавоны (m/z 293.15 – аддукт с муравьиной кислотой)	C ₁₇ H ₁₄ O ₃
21	20.09	396.99	Пренилкверцетин метиловый эфир	C ₂₂ H ₂₂ O ₇

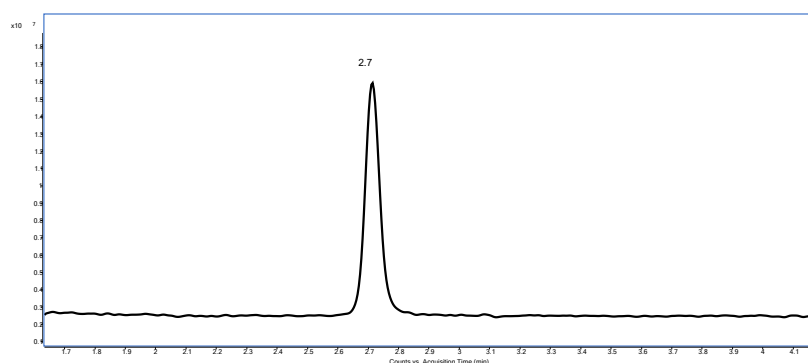


Рис. 2. Хроматограмма образца 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоны по полному ионному току в режиме регистрации отрицательных ионов

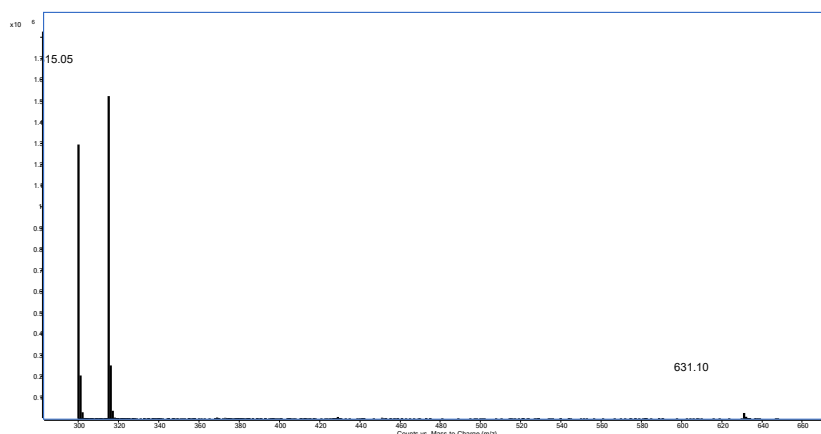


Рис. 3. Масс-спектр образца 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавоны в режиме регистрации отрицательных ионов

На протонном спектре наблюдается сигнал метоксильной группы при 3.78 м.д. (рис. 4). В ароматической области присутствуют пять сигналов незамещенных атомов водорода. Сигналы 6.19 м.д. и 6.41 м.д. соответствуют протонам (2) и (6), расщепленным друг на друга в виде дублетов ($4J=1.72$ Гц). Сигнал 6.90 м.д. соответствует протону в положении (2'), расщеплен на соседнем протоне (3') и проявляется в виде дублета ($3J=8.44$ Гц). Сигнал 7.54 м.д. соответствует протону в положении (5'), расщепляется через четыре связи на протоне (3'), проявляясь дублетом ($4J=1.96$ Гц). Сигнал протона в положении (3') расщепляется на протонах (2') и (5') с образованием дублета дублетов в интервале 7.43–7.46 м.д. В области слабого поля четко проявляется сигнал гидроксильной группы в положении (5) при 12.71 м.д., остальные протоны гидроксильных групп дают уширенные, неразрешенные сигналы в области 9–11 м.д. Сигнал растворителя соответствует пику 2.51 м.д., остаточная вода в растворителе – 3.41 м.д.

На углеродном спектре (рис. 5) сигнал метоксильной группы наблюдается при 60.1 м.д. Пять сигналов ароматических атомов углерода метинового типа (CH_{Ar}): 94.0, 99.0, 115.8, 116.2, 121.2 м.д. В интервале 156–165 м.д. проявляются четыре сигнала ароматических атомов углерода, связанных с гидроксильной группой. Сигнал 178.3 м.д. соответствует углероду карбонильной группы.

Пять сигналов четвертичных атомов углерода ароматического фрагмента: 149.1, 145.7, 138.1, 121.0 и 104.6 м.д. Сигнал 39–40 м.д. соответствует растворителю.

По результатам проведенных исследований методами жидкостной хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии установлено, что выделенное соединение по массе молекулярного иона, характеру фрагментации, по числу сигналов и областям химических сдвигов соответствует веществу 2-(2,4-дигидроксифенил)-5,7-дигидрокси-3-метокси-4H-хромен-4-он (рис. 6).

Установлено, что выделенный флавоноид из *Serratula cupuliformis* идентичен по структуре ранее выделенному из *Morus australis* [28] флавоноиду – 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонону.

Следует отметить, что состав флавоноидов различается в разные периоды развития всех изученных видов растений (табл. 3). По всей вероятности, синтез флавоноидов регулируется необходимостью присутствия отдельных компонентов в определенные периоды. Так, например, лютеолин в *S. gmelinii* выявлен во все фазы, тогда как изокверцитрин лишь в плодоношении. В процессе вегетационного развития *S. cupuliformis* одни флавоноиды, например 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонон, обнаружены во все фазы вегетации, тогда как присутствие других установлено в определенные фазы вегетации: кверцетин – во все стадии, кроме конца вегетации, изокверцитрин – в период цветения и в конце вегетации, лютеолин – в начале вегетации, цветении и конце вегетации, тогда как апигенин – в начале вегетации и в цветении. А присутствие апигенина в *S. manshurica* установлено только в период формирования бутонов и плодов.

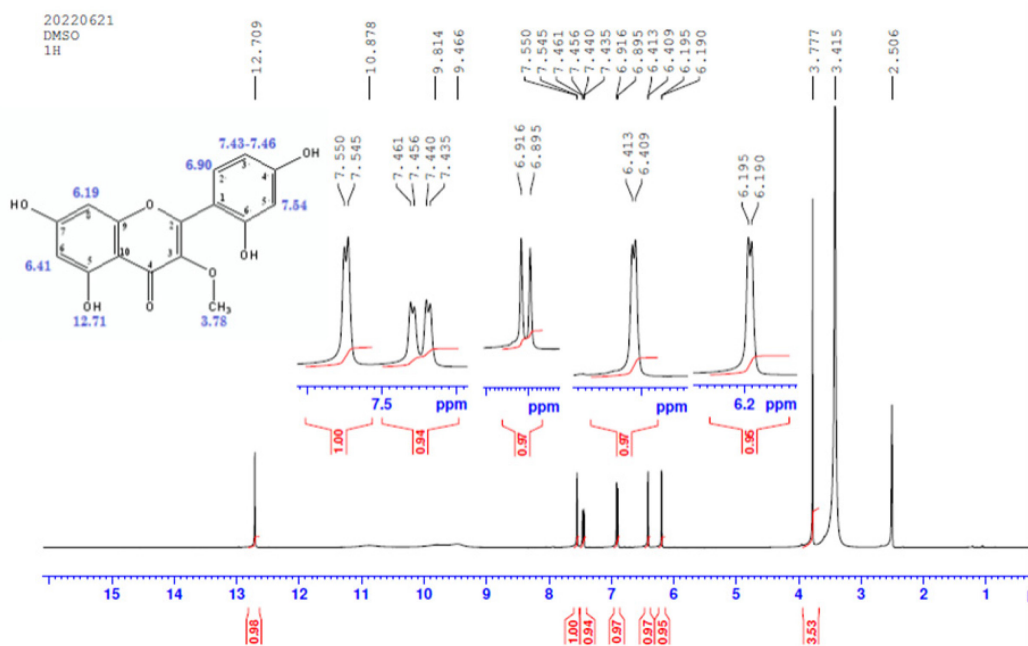
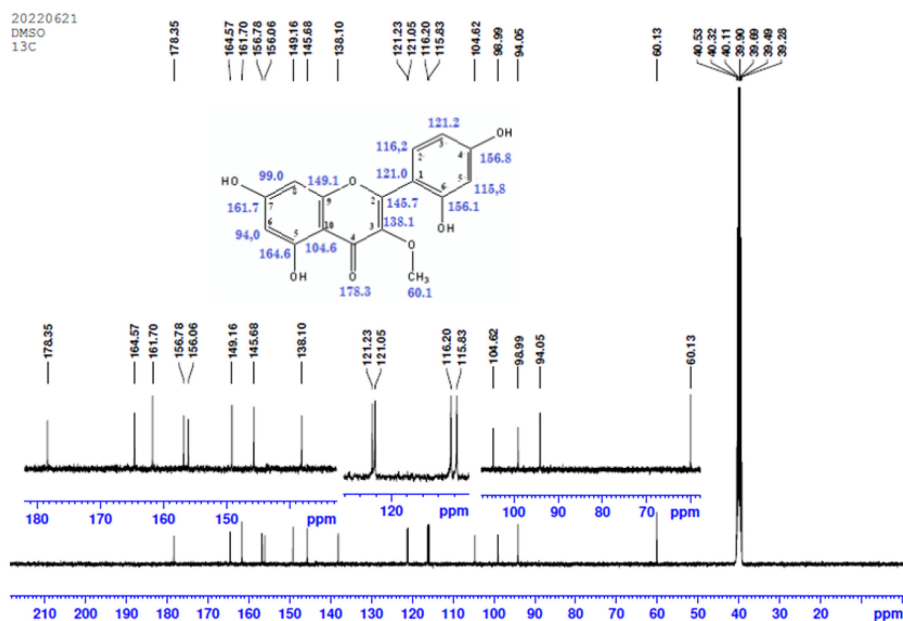


Рис. 4. 1H ЯМР-спектр исследуемого образца 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонона

Рис. 5. ^{13}C -ЯМР спектр исследуемого образца 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавононТаблица 3. Сезонная динамика содержания флавоноидов в видах *Serratula*

Флавоноид	Начало вегетации	Бутонизация	Цветение	Плодоношение	Конец вегетации
<i>S. manshurica</i>					
Кверцетин	0.07±0.01	0.08±0.01	0.06±0.01	0.06±0.01	-
Лютеолин	0.04±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	0.09±0.01	-
Апигенин	-	0.02±0.01	-	0.03±0.01	-
5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонон	0.10±0.01	0.14±0.01	0.21±0.01	0.11±0.01	0.03±0.01
<i>S. gmelinii</i>					
Изокверцитрин	-	-	-	0.03 ±0.02	-
Лютеолин	0.14±0.01	0.17±0.01	0.08±0.01	0.11 ±0.02	0.13±0.01
5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонон	-	-	0.14±0.01	-	-
<i>S. cupuliformis</i>					
Изокверцитрин	-	-	0.04±0.01	-	0.05±0.01
Кверцетин	0.24±0.01	0.09±0.01	0.17±0.01	0.07±0.01	-
Лютеолин	0.47±0.01	-	0.13±0.01	-	0.09±0.01
Апигенин	0.06±0.01	-	0.04±0.01	-	-
5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонон	0.62±0.01	0.39±0.01	0.55±0.01	0.26±0.01	0.26±0.01

Результаты анализа содержания флавоноидов в процессе вегетационного развития изученных видов (табл. 3) свидетельствуют о том, что фазой максимального накопления флавоноидов являются периоды активного роста растений – начало вегетации у *S. cupuliformis*, аналогичный характер распределения продемонстрирован авторами в работе [18] у вида *S. coronata*, цветение – у *S. manshurica* и *S. gmelinii*.

Выводы

Показано, что экстракты интродуцированных видов *S. cupuliformis*, *S. manshurica* и *S. gmelinii* содержат кверцетин, изокверцетрин, лютеолин, апигенин и ряд других флавоноидов в *Serratula cupuliformis*: изосилихристин, резокемпферол, аморфигенин глюкозид и др. Сравнительный ВЭЖХ анализ нативных экстрактов показал, что *S. cupuliformis* является наиболее перспективным видом по составу и содержанию флавоноидов.

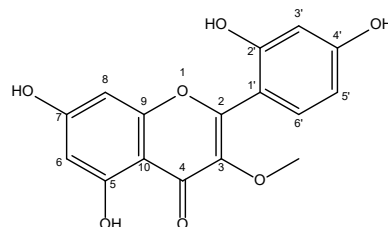


Рис. 6. Структура исследуемого образца – 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлавонон

Впервые выделен из растений рода *Serratula* редко встречающийся флавоноид, идентифицированный методами ВЭЖХ-МС как 5,7,2',4'-тетрагидрокси-3-метоксифлаван.

Установлено, что фазой максимального аккумуляирования флавоноидов являются периоды активного роста растений – начало вегетации у *S. cupuliformis*, цветение у *S. manshurica* и *S. gmelinii*. Отмечено, что в процессе вегетационного развития видов *Serratula* одни флавоноиды обнаружены во все фазы вегетации, тогда как присутствие других установлено в определенные периоды развития.

Полученные результаты обуславливают перспективность разработки лекарственных средств на основе биологически активных веществ *Serratula cupuliformis*.

Финансирование

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект №FSWM-2024-0009.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

- Новосельская И.Л., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. Фитоэктоиды *Serratula coronata* // Химия природных соединений. 1981. С. 668–669.
- Miladera K., Saatov Z., Kholodova Yu.D., Gorovits M.B., Shashkov A.S., Abubakirov N.K. Phytoecdysteroids of plants of the genus *Serratula*. Ajugasterone C 20,22-monoacetone from *Serratula wolffii* // Chem. Nat. Comp. 1992. Vol. 28. Pp. 59–63.
- Báthori M., Kalász H., Csikkelné S.A., Máthé I. Components of *Serratula* species; screening for ecdysteroid and inorganic constituents of some *Serratula* plants // Acta Pharm Hung. 1999. Vol. 69 (2). Pp. 72–76.
- Volodin V.V., Alexeeva L.I., Kolegova N.A., Saker S.D., Sik V., Lafont R., Dinan L. Further ecdysteroids from *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // Biochem. Syst. Ecol. 1998. Vol. 26. Pp. 459–461.
- Зарембо Б.В. и др. Содержание 20-гидроксиэкдизона в видах родов *Rhaponticum* Ludw. и *Serratula* L. Флоры Дальнего Востока // Растительные ресурсы. 2001. №3. С. 59–64.
- Zibareva L.N., Athipornchai A., Wonganan O., Suksamrarn A. Application of ultrasound to extraction of biologically active substances of some *Serratula* species // International Journal of Food and Biosystems Engineering. 2017. Vol. 5, no. 1. Pp. 31–37.
- Оленников Д.Н., Кащенко Н.И. Фитоэктоиды родов *Serratula* L. и *Klasea* Cass. (Asteraceae): хемотропизме, методы выделения и анализа // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 123–135. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017042016>.
- Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства Гречишных. Новосибирск, 2004. 240 с.
- Nikolaev S., Nikolaeva I., Razuvaeva Y., Matkhanov I., Tsybiktarova L., Shantanova L., Nikolaeva G. Phenolic compounds of *Serratula centauroides* and anxiolytic effect // Farmacia. 2019. Vol. 67, no. 3. Pp. 504–510.
- Aliouche L., Zater H., Zama D., Bentamene A., Seghiri R., Mekkiou R., Benayache S., Benayache F. Flavonoids of *Serratula cichoracea* and their antioxidant activity // Chemistry of Natural Compounds. 2007. Vol. 43, no. 5. Pp. 618–619.
- Мягчилов А.В. Флавоноиды растений *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (гречихи посевной) и *Serratula coronata* L. (серпухи венценосной) (методы выделения, идентификация веществ, перспективы использования): автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2015. 21 с.
- Мягчилов А.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. Флавоноиды *Serratula komarovii* Hjin (Семейство Asteraceae) // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 141–148.
- Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г. Флавоноиды восточноазиатского вида *Serratula manshurica* Kitag. // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 167–173. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018269>.
- Dai J-Q., Hou Z-F., Zhu, Q-X. Yang L., Li Y. Sesquiterpenes and Flavonoids from *Serratula strangulata* // Journal of the Chinese Chemical Society. 2001. Vol. 48. Pp. 249–252.
- Kusano K. et al. Flavonoid Diversity of Saussurea and Serratula Species in Tien Shan Mountains // Natural Product Communications. 2007. Vol. 2, no. 11. Pp. 1121–1128.
- Bathori M., Zupko I., Hunyadi A., Gacsne-Baitz E., Dinya Z., Forgo P. Monitoring the antioxidant activity of extracts originated from various *Serratula* species and isolation of flavonoids from *Serratula coronata* // Fitoterapia. 2004. Vol. 75. Pp. 162–167.

17. Мягчилов А.В., Гончаренко О.Э., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Дмитренко П.С. Выделение и идентификация флавоноидов из соцветий серпухи венценосной – *Serratula coronata* L. (Asteraceae) // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2011. №1. С. 53–56.
18. Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Савченко В.Г. 3-Метилкверцетин-4'-О-β-d-глюкуронопиранозид – новый флавоноид, выделенный из *Serratula coronata* L.S.L. // Химия растительного сырья. 2016. №4. С. 77–81.
19. Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Дмитренко П.С. Новые флавоноиды растения *Serratula coronata* L. // Химико-фармацевтический журнал. 2017. Т. 51, №2. С. 23-27.
20. Зибарева Л.Н., Казанцева Д.И., Коннова С.И. Состав и содержание флавоноидов видов *Serratula*, интродуцированных на территории Западной Сибири // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы докладов XI международного симпозиума (Москва, 11–15 апреля 2022 г). М., 2022. С. 97.
21. Chiriapkin A.S., Zolotykh D.S., Pozdnyakov D.I. Review of Biological Activity of Flavonoids: Quercetin and Kaempferol. // *Juvenis scientia*. 2023. Vol. 9(2). Pp. 5–20. https://doi.org/10.32415/jscentia_2023_9_2_5-20.
22. Murakami A., Ashida H., Terao J. Multi targeted cancer prevention by quercetin // *Cancer Letters*. 2008. Vol. 269(2). Pp. 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2008.03.046>.
23. Mlcek J., Jurikova T., Skrovankova S. et al. Quercetin and Its Anti-Allergic Immune Response // *Molecules*. 2016. Vol. 21(5). 623. <https://doi.org/10.3390/molecules21050623>.
24. Насибуллин Р.С., Спирихин Л.В., Фахретдинова Д.И., Галеева Р.И. О молекулярном механизме биологической активности апигенина // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 43, №8. С. 71-74.
25. Prasher P. et al. Luteolin: a flavonoid with a multifaceted anticancer potential // *Cancer Cell International*. 2022. Vol. 22. 386. <https://doi.org/10.1186/s12935-022-02808-3>.
26. Казачинская Е.И., Зибарева Л.Н., Филоненко Е.С., Иванова А.В., Гаджиева М.М., Бекشوков К.К., Кононова Ю.В., Чепурнов А.А., Шестопапов А.М. Исследование ингибирующей активности экстрактов, фракций и вторичных метаболитов *Silene* spp. (*Caryophyllaceae*) и *Serratula cupuliformis* (*Asteraceae*) на репликацию коронавируса SARS-CoV-2 // *Юг России: экология, развитие*. 2023. Т. 18, №1. С. 62-81. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-1-62-81>.
27. Казачинская Е.И., Зибарева Л.Н., Филоненко Е.С., Иванова А.В., Кононова Ю.В., Чепурнов А.А., Шестопапов А.М. Исследование ингибирующей активности экстрактов, фракций и вторичных метаболитов *Silene* spp. (*Caryophyllaceae*) и *Serratula cupuliformis* (*Asteraceae*) на «вход» простого герпеса 2 типа в чувствительные клетки линии Vero // *Юг России: экология, развитие*. 2024. Т. 19, №1. С. 30-46. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2024-1-3>.
28. Zhang Q.J., Li D.Z., Chen R.Y., Quan D. A new benzofuranolignan and a new flavonol derivative from the stem of *Morus australis* // *Chinese Chemical Letters*. 2008. Vol. 19. Pp. 196–198.

Поступила в редакцию 30 ноября 2024 г.

После переработки 4 июня 2025 г.

Принята к публикации 23 марта 2026 г.

Zibareva L.N.*, Kotelnikov O.A., Sidelnikov V.S. THE COMPOSITION OF FLAVONOIDS OF THREE SPECIES OF THE GENUS *SERRATULA*

National Research Tomsk State University, ave. Lenina, 36, Tomsk, 634050, Russia, zibareva.lara@yandex.ru

The composition of flavonoids in the above-ground part of *Serratula* species – *S. manshurica* Kitag., *S. gmelinii* Tausch., *S. cupuliformis* Nakai & Kitagawa, introduced in the Siberian Botanical Garden of Tomsk State University, was studied. Comparative HPLC analysis of extracts showed that *S. cupuliformis* is the most promising species in terms of flavonoid composition and content. The isolation of the sum of flavonoids from the above-ground part of *Serratula cupuliformis* by selective extraction and subsequent separation on columns allowed us to isolate an individual major flavonoid. Using HPLC-MS methods, it was identified as 5,7,2',4'-tetrahydroxy-3-methoxyflavone; the presence of a number of other flavonoids was established: isosilichristin, resokaempferol, amorphenin glucoside, etc. An analysis of the literature data showed that 5,7,2',4'-tetrahydroxy-3-methoxyflavone was identified for the first time in the species of the genus *Serratula*. The results of the analysis of the flavonoid content during the vegetative development of the studied species indicate that the phase of maximum flavonoid accumulation is the periods of active plant growth - the beginning of the vegetation period for *S. cupuliformis*, flowering for *S. manshurica* and *S. gmelinii*. It is noted that during the vegetative development of *S. cupuliformis*, some flavonoids (5,7,2',4'-tetrahydroxy-3-methoxyflavone) are found in all phases of vegetation, while the presence of others is established in certain periods of development. In all likelihood, such distribution and selective synthesis of individual flavonoids is due to the needs of plants and the participation of phenolic compounds in certain stages of metabolism.

Keywords: flavonoids, *Asteracea*, *Serratula manshurica*, *Serratula gmelinii*, *Serratula cupuliformis*.

For citing: Zibareva L.N., Kotelnikov O.A., Sidelnikov V.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260216410>.

References

1. Novosel'skaya I.L., Gorovits M.B., Abubakirov N.K. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1981, pp. 668–669. (in Russ.).
2. Miladera K., Saatov Z., Kholodova Yu.D., Gorovits M.B., Shashkov A.S., Abubakirov N.K. *Chem. Nat. Comp.*, 1992, vol. 28, pp. 59–63.
3. Báthori M., Kalász H., Csikkelné S.A., Máthé I. *Acta Pharm. Hung.*, 1999, vol. 69 (2), pp. 72–76.
4. Volodin V.V., Alexeeva L.I., Kolegova N.A., Saker S.D., Sik V., Lafont R., Dinan L. *Biochem. Syst. Ecol.*, 1998, vol. 26, pp. 459–461.
5. Zarembo B.V. i dr. *Rastitel'nyye resursy*, 2001, no. 3, pp. 59–64. (in Russ.).
6. Zibareva L.N., Athipornchai A., Wonganan O., Suksamrarn A. *International Journal of Food and Biosystems Engineering*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 31–37.
7. Olennikov D.N., Kashchenko N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 123–135. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017042016>. (in Russ.).
8. Vysochina G.I. *Fenol'nyye soyedineniya v sistematike i filogenii semeystva Grechishnykh*. [Phenolic compounds in the systematics and phylogeny of the Buckwheat family]. Novosibirsk, 2004, 240 p. (in Russ.).
9. Nikolaev S., Nikolaeva I., Razuvaeva Y., Matkhanov I., Tsybiktarova L., Shantanova L., Nikolaeva G. *Farmacia*, 2019, vol. 67, no. 3, pp. 504–510.
10. Aliouche L., Zater H., Zama D., Bentamene A., Seghiri R., Mekkiou R., Benayache S., Benayache F. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, vol. 43, no. 5, pp. 618–619.
11. Myagchilov A.V. *Flavonoidy rasteniy Fagopyrum sagittatum Gilib. (grechikhi posevnoy) i Serratula coronata L. (serpukhi vitenosnoy) (metody vydeleniya, identifikatsiya veshchestv, perspektivy ispol'zovaniya): avtoref. dis. ... kand. biol. nauk*. [Flavonoids of plants *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (sowing buckwheat) and *Serratula coronata* L. (crowned saw palmetto) (isolation methods, identification of substances, prospects for use): author's abstract. diss. Cand. of Biological Sciences]. Vladivostok, 2015, 21 p. (in Russ.).
12. Myagchilov A.V., Gorovoy P.G., Sokolova L.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 141–148. (in Russ.).
13. Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoi P.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 167–173. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018269>. (in Russ.).
14. Dai J-Q., Hou Z-F., Zhu, Q-X. Yang L., Li Y. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2001, vol. 48, pp. 249–252.
15. Kusano K. et al. *Natural Product Communications*, 2007, vol. 2, no. 11, pp. 1121–1128.
16. Bathori M., Zupko I., Hunyadi A., Gacsne-Baitz E., Dinya Z., Forgo P. *Fitoterapia*, 2004, vol. 75, pp. 162–167.
17. Myagchilov A.V., Goncharenko O.E., Sokolova L.I., Gorovoy P.G., Dmitrenok P.C. *Izvestiya VUZov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2011, no. 1, pp. 53–56. (in Russ.).
18. Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoy P.G., Savchenko V.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 4, pp. 77–81. (in Russ.).
19. Myagchilov A.V., Sokolova L.I., Gorovoy P.G., Dmitrenok P.S. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2017, vol. 51, no. 2, pp. 23–27. (in Russ.).
20. Zibareva L.N., Kazantseva D.I., Konnova S.I. *Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty: materialy dokladov XI mezhdunarodnogo simpoziuma (Moskva, 11–15 aprelya 2022 g)*. [Phenolic compounds: fundamental and applied aspects: materials of reports of the XI international symposium (Moscow, April 11–15, 2022)]. Moscow, 2022, p. 97. (in Russ.).

* Corresponding author.

21. Chiriapkin A.S., Zolotykh D.S., Pozdnyakov D.I. *Juvenis scientia*, 2023, vol. 9(2), pp. 5–20. https://doi.org/10.32415/jscientia_2023_9_2_5-20.
22. Murakami A., Ashida H., Terao J. *Cancer Letters*, 2008, vol. 269(2), pp. 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2008.03.046>.
23. Mlcek J., Jurikova T., Skrovankova S. et al. *Molecules*, 2016, vol. 21(5), 623. <https://doi.org/10.3390/molecules21050623>.
24. Nasibullin R.S., Spirikhin L.V., Fakhretdinova D.I., Galeyeva R.I. *Butlerovskiye soobshcheniya*, 2015, vol. 43, no. 8, pp. 71–74. (in Russ.).
25. Prasher P. et al. *Cancer Cell International*, 2022, vol. 22, 386. <https://doi.org/10.1186/s12935-022-02808-3>.
26. Kazachinskaya E.I., Zibareva L.N., Filonenko Ye.S., Ivanova A.V., Gadzhiyeva M.M., Bekshokov K.K., Kononova Yu.V., Chepurnov A.A., Shestopalov A.M. *Yug Rossii: ekologiya, razvitiye*, 2023, vol. 18, no. 1, pp. 62–81. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-1-62-81>. (in Russ.).
27. Kazachinskaya E.I., Zibareva L.N., Filonenko Ye.S., Ivanova A.V., Kononova Yu.V., Chepurnov A.A., Shestopalov A.M. *Yug Rossii: ekologiya, razvitiye*, 2024, vol. 19, no. 1, pp. 30–46. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2024-1-3>. (in Russ.).
28. Zhang Q.J., Li D.Z., Chen R.Y., Quan D. *Chinese Chemical Letters*, 2008, vol. 19, pp. 196–198.

Received November 30, 2024

Revised June 4, 2025

Accepted March 23, 2026

Сведения об авторах

Зибарева Лариса Николаевна – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях, zibareva.lara@yandex.ru

Котельников Олег Алексеевич – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа, Kot_o_a@mail.ru

Сидельников Владимир Сергеевич – заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, Sidelnikov.tsu@gmail.com

Information about authors

Zibareva Larisa Nikolaevna – Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory for the Application of Supercritical Fluid Technologies in Agri-Food Biotechnology, zibareva.lara@yandex.ru

Kotelnikov Oleg Alekseevich – Junior Researcher, Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, Kot_o_a@mail.ru

Sidelnikov Vladimir Sergeevich – Head of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, Sidelnikov.tsu@gmail.com