

УДК 543.544:615.582.9

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КОРНЕВИЩ БОДЯКА ДЕВЯСИЛОВИДНОГО *C. HELENOIDES* (L.) HILL

© А.С. Сухих^{1*}, В.М. Ле¹, Н.О. Ронжин², О.А. Могильная², Е.Д. Посохина², В.С. Бондарь²,
Ю.В. Захарова³

¹ Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово, 650000, Россия, Suhih_as@list.ru

² Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/50, Красноярск, 660036, Россия

³ Кемеровский государственный медицинский университет, ул. Ворошилова, 22а, Кемерово, 650056, Россия

В работе представлены результаты изучения компонентного состава водно-спиртового экстракта из корневищ дикорастущего Бодяка девясилаовидного (*Cirsium helenioides* (L.) Hill). Образцы сырья заготовлены на территории Кемеровской области – Кузбасса. Исследование состава биологически активных веществ проведено с использованием комплекса хроматографических (ВЭЖХ, ГХ-МС, ТСХ) и спектральных (электронная спектроскопия, ИК-ФТ) методов анализа. Пробоподготовка экстракта осуществлялась с использованием сорбента сефадекса LH-20, модифицированного ванкомицином. Применение данного сорбента позволило осуществить очистку и препаративное накопление ключевых компонентов, а также минорных составляющих. В составе растения обнаружен монотерпен – борнеол, определено содержание углеводных компонентов, которые представлены моносахарами: галактозой, глюкопиранозой, фруктозой, β-D-(+)-ксилопиранозой, рибофуранозой. Выделены и препаративно накоплены фитостерины: кампестерол и стигмастерол. Установлено, что водно-спиртовой экстракт из подземной части растения содержит простые фенилпропаноиды: *n*-кумаровую, кофейную, феруловую, хлорогеновую кислоты и синаповый спирт. В режиме ВЭЖХ определено содержание следующих флавоноидов: апигенина, кемпферол-3-*O*-глюкозида, кемпферола, кверцетина. Обнаружены галловая, бензойная кетовалерьяновая, яблочная кислоты. Отмечено наличие многоатомных спиртов: *мезо*-эритритола, рибитола. Определено содержание жирных кислот: линолевой, линоленовой, олеиновой, пальмитиновой, стеариновой.

Ключевые слова: *Cirsium helenioides*. фенилпропаноиды, фитостерины, флавоноиды, модифицированный сефадекс LH-20, ванкомицин.

Для цитирования: Сухих А.С., Ле В.М., Ронжин Н.О., Могильная О.А., Посохина Е.Д., Бондарь В.С., Захарова Ю.В. Компонентный состав корневищ бодяка девясилаовидного *C. helenioides* (L.) Hill // Химия растительного сырья. 2026. №1. Online First. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260116856>.

Введение

Известно, что представители семейства сложноцветные *Asteraceae* обладают богатым компонентным составом вторичных метаболитов как по разнообразию, так и количественному содержанию [1]. В настоящее время особый интерес представляет исследование компонентного состава представителей рода бодяк *Cirsium*. В литературе описано свыше 300 видов данного рода [2]. Представители подтрибы чертополоховые хорошо известны в прописях официальной и народной медицины как лекарственные растения [3–5]. Фармакологические и фитохимические исследования показали, что растения рода *Cirsium* благодаря значительному разнообразию вторичных метаболитов (фенилпропаноиды, фенолкарбоновые кислоты, флавоноиды, стерины, тритерпеноиды, алкалоиды и др.) обладают широким спектром биологической активности [6–8]. Наличие выраженных эффектов: гепатопротекторного, противовоспалительного, антиоксидантного, антибактериального, противоопухолевого, нейропротекторного, нефропротекторного позволяет рассматривать растения рода *Cirsium* как перспективные, представляющие лекарственную ценность, растения [9]. Произрастающие в Сибири два вида Бодяка – Бодяк разнолистный *C. heterophyllum* (L.) Hill и Бодяк девясилаовидный *C. helenioides* (L.) Hill. – обладают некоторыми близкими морфологическими характеристиками, и по

* Автор, с которым следует вести переписку.

этой причине долгое время рассматривались как один вид. Однако при детальном анатомо-морфологическом анализе оба вида Бодяка обладают существенным различием и по современным представлениям рассматриваются как самостоятельные виды [10–12].

Известные работы, посвященные изучению компонентного состава *C. helenioides*, носят едичный характер. В суммарных эфирных вытяжках из подземной части *C. helenioides* с использованием ТСХ, ГХ-МС, ЯМР идентифицированы полиацетилены (аплотаксен, дигидроаплотаксен и тетрагидроаплотаксен), синнальдегид и изорамнетин [13]. В другом исследовании методом ГХ/МС изучен химический состав эфирных масел, полученных методом паровой дистилляции из соцветий *Cirsium* spp. (*Asteraceae*) [14]. Основными компонентами эфирного масла были кетоны и альдегиды с длинной углеродной боковой цепью. Эфирные масла также содержат небольшое количество терпенов: *beta*-линалоол, эвгенол, тимол, карвакрол и жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода – воски. Химический состав эфирных масел восьми видов *Cirsium* различался по качественным и количественным показателям [14]. Однако данное исследование не затронуло *C. helenioides*. По химическому составу, содержанию основных биологически активных соединений и биологическим эффектам *Cirsium helenioides* (L.) Hill. следует отнести к малоизученным.

Цель работы – изучение химического (компонентного) состава экстракта подземной части *Cirsium helenioides* (L.) Hill.

Экспериментальная часть

Объектом исследования стали корни и корневища Бодяка девясиловидного (*Cirsium helenioides* (L.) Hill). Сбор сырья осуществлялся на территории Прокопьевского муниципального округа Кемеровской области – Кузбасса, во второй половине августа 2021–2022 гг. в окрестностях предгорий Салаирского кряжа на террасах таежной реки Чистугаш с географической локацией – 53°83'02.8"с.ш., 86°50'93.0"в.д. Собранное и очищенное сырье подвергалось воздушно-теневого сушке. Растительный объект и корневища с корнями представлены на рисунке 1. Пробу сырья массой 50.0 г измельчали до величины частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 7 мм. Сырье при температуре 25 °С в условиях шейкер – инкубатора ES – 20/80 (Biosan), с экспозицией по 120 ч, трижды с экстрагировали 70% этанолом в соотношении сырье – экстрагент (1 : 10), с последующим объединением экстрактов.



Рис. 1. Общий вид *Cirsium helenioides* (L.) Hill и его подземных частей: а – общий вид растения в условиях естественного произрастания; б – цветочная корзинка; в, г – корневище с корнями

Анализ веществ в режиме ВЭЖХ проводили на хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с диодно-матричным детектором Shimadzu SPD20MA, анализируя поглощения в диапазоне длин волн 190–750 нм. Использовалась хроматографическая колонка Gemini 5 мкм C18, 110 А, 250×4.6 мм; предколонка Security Guard Gartridge (C18) Phenomenex (США). Режим хроматографии – изократический. Подвижная фаза состояла из смеси ацетонитрила, изопропилового спирта и воды деионизированной (25 : 10 : 65) с добавлением ортофосфорной кислоты до pH 3.5. Объем ввода пробы – 20 мкл, скорость элюирования – 0.8 мл/мин. В работе использованы стандарты веществ: апигенин (Sigma, CAS: 520-36-5); галловая кислота (Sigma, CAS: 149-91-7); кверцетин (quercetin from *Sophora japonica*, J and K, CAS: 117-39-5); кверцетин – 3 – β-глюкозид (Sigma, CAS: 482-35-9); кемпферол (Sigma, CAS: 520-18-3); *транс*-феруловая кислота (Aldrich, CAS : 537-98-4); хлорогеновая кислота (Aldrich, CAS: 327-97-9). В работе использовались органические растворители: ацетонитрил («for HPLC gradient / UHPLC supergradient grade, ACS», CAS № 75-05-8 (PanReac)), изопропиловый спирт (ИПС) (PanReac, «for HPLC gradient» CAS: 67-63-0).

Модифицированный ванкомицином сорбент был упакован в колонку 25×1.0 см. Перед исследованием сорбент последовательно отмыт, 30 и 90% растворами ацетонитрила, 70% ИПС и окончательно отмыт бидистиллированной водой. Скорость элюции составляла 0.5 мл/мин. После нанесения образца в объеме 1.5 мл сорбент последовательно элюировался ступенчато возрастающим градиентом ацетонитрила: 20–90% по 10 мл, затем водой (30 мл) и 70% ИПС. Полученные фракции отдувались азотом до остаточного объема 2–3 мл или упаривали в вакууме до сухого остатка с использованием роторного испарителя ИКА RV 8, при температуре водяной бани 45 °С. В работе использована матрица – сорбент sephadex LH-20 (Кат. № 17009001, Healthcare).

ГХ-МС анализ проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хроматографе Agilent 7000 В. Использовали колонки: ZB-WAX, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; с режимом программируемого нагрева колонки: 80 °С – 5 мин, увеличивая на 8 °С/мин, до 220 °С, с выдерживанием при данной температуре в течение 5 мин, скорость потока – 1 мл/мин. На колонке Hp-5ms, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, условия хроматографирования в режиме программируемого нагрева колонки: 80 °С в течении 5 мин, линейный подъем температуры до 300 °С со скоростью 7 °С/мин, при достижении максимальной температуры, время выдерживания составляло 5 мин. Объемы проб – 2 мкл, ввод без деления потока. Ионизацию молекул осуществляли электронным ударом (электронная ионизация) с энергией 70 эВ. Температура испарителя – 220 °С, температура интерфейса – 280 °С. Спектры EI-MS получены в диапазоне *m/z* 35–600 а.е.м. Идентификация проводилась путем поиска в библиотеке NIST 17 с использованием программного обеспечения AMDIS и NIST MS Search, использован потоковый модулятор Agilent. Дериватизацию проводили в условиях [15] для этого к сухому остатку фракции добавляли 100 мкл пиридина и 100 мкл N,O-(бистриметилсил)трифторацетамид (БСТФА) (CAS: 25561-30-2, Sigma-Aldrich). Затем образец нагревали при 70 °С в течение 40 мин.

ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (ИК-ФТ) выполнена на приборе ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия) с использованием метода формирования дисков с бромидом калия квалификации для ИК -спектроскопии (Fluka, CAS: 7758-02-3). Исследование проводилось в следующих условиях: режим пропускания в диапазоне 4000–400 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ и числом сканов 25. В качестве образца сравнения использован (чистый диск с бромидом калия), запись образца сравнения проводился непосредственно перед анализом каждого образца. Полученные спектры обрабатывались ПО FSpec 4.03.01.06.

ТСХ хроматография. Анализ компонентного состава экстрактов и фракций в режиме тонкослойной хроматографии проводили на пластинках Sorbfil PTS-AF-A (ООО «ИМИД», Россия). Экстракт наносили на линию старта, высушивали и помещали в хроматографическую камеру, заполненную смесью: *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (60 : 15 : 25 об.). Проявляющий реактив готовили в следующей последовательности: 0.5 мл анисового альдегида смешивали с 10 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляли 85 мл метанола и 5 мл кислоты серной концентрированной. Хроматограмму обрабатывали реактивом, нагревали 5–10 мин при 100 °С и исследовали в видимом свете. Денситометрический анализ пластины проводили с использованием денситометра с системой фотофиксации Sony (Handycam HDR-CX405), ООО «ИМИД», Россия).

Результаты и обсуждение

Исследование растительных объектов. В настоящее время физико-химические методы анализа и, в частности, хроматографии и спектрометрии обладают достаточной чувствительностью и

воспроизводимостью, однако этап подготовки образцов перед анализом по-прежнему считается узким местом в аналитических исследованиях. Особого внимания в этой связи заслуживает область инструментального фитохимического анализа при определении следовых количеств вторичных метаболитов с разнообразной структурой [16]. Подготовка образцов включает в себя несколько процессов, в том числе разделение и предварительное концентрирование анализируемых веществ, устранение помех и преобразование анализируемых веществ в более подходящую форму с помощью дериватизации (при необходимости).

Универсальный реагент силилирования для предварительной дериватизации N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA) широко применяется для образования стабильных триметилсилильных производных, позволяя исследовать слаболетучие компоненты в режиме ГХ-МС. Данный реактив находит широкое применение для получения производных карбоновых кислот, фенолов, стероидов, аминов, спиртов и алкалоидов [17, 18].

При анализе компонентов экстракта без предварительного фракционирования и препаративного накопления в режиме ВЭЖХ и ГХ-МС было установлено наличие следующих классов соединений и их представителей: производные бензола – бензойная кислота; органические кислоты: хинная, 3-гидрокси-пропановая, гексановая, 3-метилпентановая, леволиновая, малоновая, пальмитиновая, линолевая. Идентифицированы углеводы: эритрол, рибитол, фруктоза, талофураноза, галактоза. Хроматограмма ГХ-МС нативного экстракта представлена на рисунке 2.

В условиях ГХ-МС в экстракте Бодяка девясила обнаружен мезо-эритритол. В исследуемом объекте обнаружено относительно высокое содержание яблочной (2-гидроксипропановой) кислоты. По нашему мнению, данный компонент, в том числе, может способствовать повышению адаптивности *C. helenioides* (L.) Hill в сложных условиях произрастания.

Пробоподготовка является ключевым этапом аналитических схем при фитохимическом анализе. Особое значение приобретает определение следовых количеств анализируемых веществ в сложных матрицах растительных объектов. Для достижения высокой эффективности экстракции, очистки и препаративного накопления ключевых веществ при ограниченном времени анализа в качестве твердофазных сорбентов разрабатываются различные сорбционные материалы [19]. В нашем исследовании применение модифицированного сорбента с гликопептидным модификатором позволило повысить селективность препаративного выделения с последующим инструментальным анализом экстракта *Cirsium helenioides* (L.) Hill.

Ванкомицин представляет перспективный модификатор сорбентов благодаря своей структуре и способности образовывать супрамолекулярные комплексы. Химическая структура ванкомицина основана на гептапептиде, который приобрел трициклическую структуру благодаря связям, образующимся между ароматическими боковыми цепями, дисахаридными фрагментами. По-видимому, способность связывать низкомолекулярный субстрат образца у ванкомицина формируется за счет комбинации гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей. В нашем исследовании синтезирован сорбент с ванкомицином, иммобилизованным на полисахаридной матрице-носителе. Структура полученного сорбента представлена на рисунке 3.

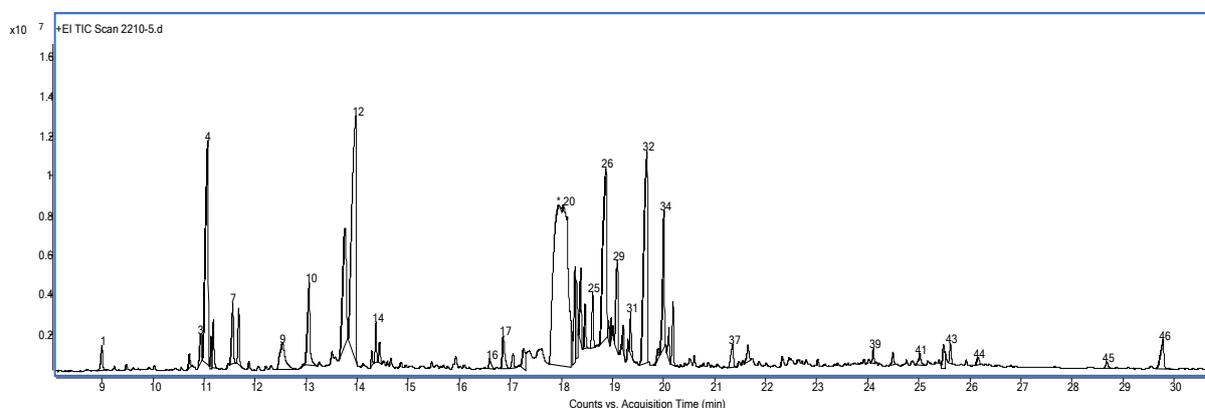


Рис. 2. ГХ-МС экстракта *Cirsium helenioides* (L.) Hill. после дериватизации BSTFA. Номера пиков соответствуют приведенным в таблице 1. Пики №: 5, 6, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 21, 27, 29, 30, 31, 33, 36, 37, 40, 41, 43, 44, 45 – неидентифицированные соединения

Таблица 1. Компонентный состав нативного экстракта по данным ГХ-МС

№ пика	Компонент	ИУ	m/z (%)	Содержание, %
1	2- гидроксипропановая кислота	899	18 (45), 28 (21), 45 (100)	0.52
2	Бензойная кислота	1071	179 (84), 135 (68), 105 (100)	0.26
3	Глицерол	1093	73 (100), 147 (54)	0.56
4	Гексановая кислота	1107	60 (100), 73 (44)	7.17
7	3-метил пентановая кислота	1156	27 (21), 45 (35), 57 (100)	1.35
8	Глицерин α -моноацетат	1167	43 (100), 103 (52)	0.95
9	α -Кетовалериановая кислота	1253	88 (31), 100 (21), 116 (95)	1.73
11	2-гидроксипентандионовая кислота	1376	133 (90), 233 (100), 245 (64)	17.13
13	мезо-эритритол	1428	103 (59), 147 (96), 217 (100)	0.24
16	Рибитол	1656	73 (100), 103 (29), 147 (30)	1.26
19	Рибофураноза	1725	88 (17), 102 (100), 147 (38)	0.73
20	Фруктоза	1803	103 (100), 147 (43), 217 (41)	26.98
23	Эритротетрафураноза	1838	77 (50), 91 (48), 93 (86), 121 (30)	1.22
24	<i>D</i> (-)-Хинная кислота	1846	43 (100), 59 (84), 87 (20), 147 (31)	0.76
25	Арабинофураноза	1861	29 (62), 59 (100), 73 (96), 120 (40)	1.03
26	Галактоза	1887	103 (83), 147 (100), 160 (25)	7.76
27	Треитол	1892	103 (64), 117 (52), 147 (100)	0.24
32	β - <i>D</i> -Глюкопираноза	1967	160 (79), 205 (88), 319 (100)	9.02
34	β - <i>D</i> (+)-Ксилопираноза	2001	103 (100), 147 (35), 217 (41)	2.96
35	Пальмитиновая кислота	2010	73 (100), 75 (71), 117 (82)	0.5
38	Линолевая кислота	2165	95 (100), 117 (75), 129 (94)	0.45
39	Тагатофураноза (β -фураноза)	2411	29 (42), 31 (46), 59 (100), 89 (80)	0.23
46	Трегалоза	2978	103 (85), 147 (100), 191 (68)	1.18

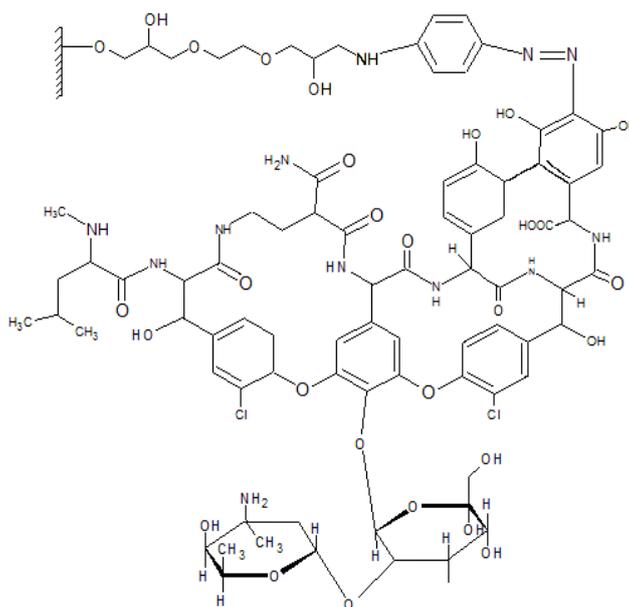


Рис. 3. Структура полисахаридного сорбента с иммобилизованным ванкомицином

В исследованиях были выявлены гидрофобные взаимодействия между ароматическими остатками ванкомицина и боковыми метильными группами, переносимыми последовательностью *D*-Ala–*D*-Ala. Помимо энтропийного вклада гидрофобные эффекты также могут быть обусловлены энтальпийным высвобождением связанных молекул воды, получивший определение неклассического гидрофобного эффекта [20]. Сорбционно-хроматографические свойства сорбента с ванкомициновым лигандом-модификатором определяются несколькими типами взаимодействий, включая: π - π -взаимодействия водородных связей, диполь-дипольные, гидрофобные, а также стерические взаимодействия. Поэтому сорбенты с макроциклическими гликопептидами рассматриваются как мультимодальные сорбенты с широкими возможностями вариации подвижной фазы. Данное свойство, связанное со сложной структурой ванкомицинового лиганда как селектора, допускает множество различных взаимодействий между иммобилизованной молекулой ванкомицина и хроматографически разделяемыми соединениями и объясняет универсальность сорбентов с ванкомицином.

В нашем исследовании предварительное хроматографирование с применением сорбента сефадекса LH-20 модифицированного ванкомицином в режиме последовательного элюирования градиентом ацетонитрила 25→80% позволило выделить ряд ключевых вторичных метаболитов. Десорбированные фракции суммарно содержали фенилпропаноиды представленных в виде следующих кислот: коричной, *n*-кумаровой, кофейной и феруловой кислотами. Также отмечено содержание 3-гидроксibenзойной и *n*-гидроксibenзойной кислот. Элюирование *n*-кумаровой и кофейной кислот наблюдалась в двух фракциях при использовании в качестве элюента растворов ацетонитрила 45 и 50% соответственно. Данная особенность может рассматриваться с различных позиций. Как перегрузкой сорбента фенилпропаноидами отличительными особенностями сорбции обусловлена разделением *цис- транс*- изомеров соответствующих кислот. Известно, что изомеры *транс*- и *цис*-фенилпропаноидов и, в частности, фумаровой кислоты, обладают отличительными физическими свойствами, и обнаруживаются в различных растительных объектах [21]. В свою очередь описано разделение изомеров олигостильбена из экстракта *Vitis thunbergii* с использованием немодифицированного сефадекса LH-20 [22].

При элюировании 80% AcCN была выделена фракция, содержащая ароматические спирты: синаповый, *n*-кумаровый.

В полученном экстракте установлено содержание бициклического монотерпеноида борнеола. Интересно, что в недавнем исследовании эфирных масел видов *Cirsium* spp., по данным ГХ-МС обнаружено содержание небольшого количества терпенов (*b*-линалоола, эвгенола), а также тимола, карвакрола и жирных кислот с нечетным числом атомов углерода [14].

Следует отметить, что хроматографический профиль в режиме ГХ-МС, выделенный после модифицированного сорбента, показал лучшую эффективность и информативность позволяя идентифицировать минорные соединения. Хроматограмма представлена на рисунке 4.

Используя эпоксимодифицированный сорбент, модифицированный ванкомицином при элюции 80% AcCN, выделены борнеол, фенилпропаноиды, минорные фитостероиды: кампестрол и стигмастерол (рис. 5). Из полученных результатов видно, что сорбент удерживает липофильные группы веществ, элюируемые 80% ацетонитрилом.

В условиях ВЭТСХ анализ с использованием специальных проявителей: анисового альдегида и фосфорно-вольфрамовой кислоты, изучено содержание терпеноидных (изопреноидных) и фенольных соединений. Денситограмма проявленной пластины представлена на рисунке 6. При проявлении в условиях фосфорно-вольфрамовой кислоты обнаружили зоны со значением R_f 0.625; 0.74; 0.86 с окрасками сиреневая, зеленая, розовая соответственно (рис. 6, трек 1). При проявлении реактивом с анисовым альдегидом обнаружили зоны с R_f 0.59, 0.74, 0.89, окрашенные в серовато-коричневый, сине-зеленый и васильково-синий цвета соответственно (рис. 6, трек 2). Положение полос, соответствующее значению R_f и специфичности окраски (положение полос и цвет) стандартов, позволило предположить наличие стероидных соединений производных циклоартана, а также амирана.

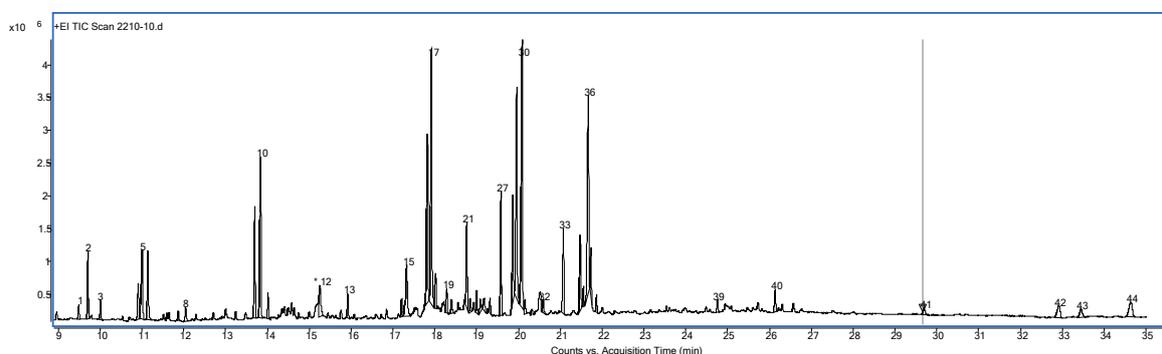


Рис. 4. Хроматограмма ГХ-МС фракции элюируемой 80% AcCN, выделенной с применением модифицированного сорбента. Номера пиков соответствуют приведенным в таблице 2. Пики №: 2, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 34, 39, 40, 41, 44 – неидентифицированные соединения

Таблица 2. Компонентный состав фракции элюируемой 80% AcCN, по данным ГХ-МС

№ пика	Компонент	ИУ	m/z (%)	Содержание, %
1	Пинакол	948	43 (16), 57 (12), 59 (100)	0.46
3	2-метил-3-гироксибутановая к-та	1001	29 (41), 45 (83), 57 (100), 73 (44)	0.63
5	Глицерол	1100	43 (80), 44(46), 61 (100)	2.97
7	Глицериновая кислота	1186	102 (43), 133 (44), 147 (100)	0.23
8	2,3-бутандиол	1204	29 (11), 43 (14), 45 (100)	0.54
10	2-гидроксипутандионовая кислота	1369	133 (90), 234 (100), 245 (63)	5.41
13	4-гидрокси-5-(гидроксиметил)оксолан-2-он	1591	29 (30), 43 (100), 60 (54), 73 (80)	0.82
15	Рибофураноза	1723	88 (17), 102 (100), 147 (38)	2.99
17	Фруктоза	1791	103 (100), 148 (43), 217 (41)	9.85
25	<i>n</i> -кумаровая кислота	1918	45 (35), 105 (48), 118 (100), 147 (60)	0.55
29	Борнеол	1995	55 (14), 95 (100), 110 (36), 140 (39)	7.79
30	Пальмитиновая кислота	2009	41 (90), 60 (88), 73 (92)	10.6
32	Синаповый спирт	2059	89 (30), 105 (20), 133 (40), 208 (75)	0.45
33	Кофейная кислота	2107	73 (50), 147 (10), 191 (15), 219 (61)	3.06
35	Линолевая кислота	2155	81 (100), 95 (63), 117 (49), 129 (53)	3.33
36	Олеиновая кислота	2166	43 (65), 55 (95), 67 (33), 83 (34)	8.41
37	Линоленовая кислота	2173	83 (15), 93 (100), 108 (66), 122 (34)	1.25
38	Стеариновая кислота	2186	73 (100), 117 (79), 129 (36)	0.56
42	Кампестерол	3290	43 (100), 83 (50), 372 (43), 385 (99)	1.14
43	Ситостерол	3344	43 (39), 55 (100), 159 (70), 255 (100)	0.7

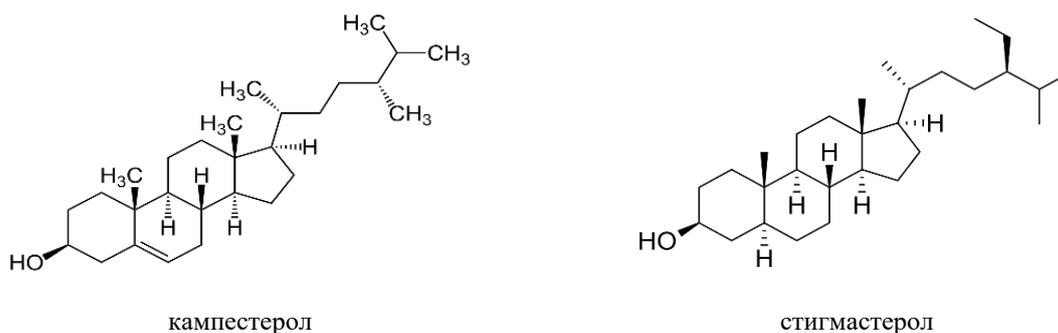
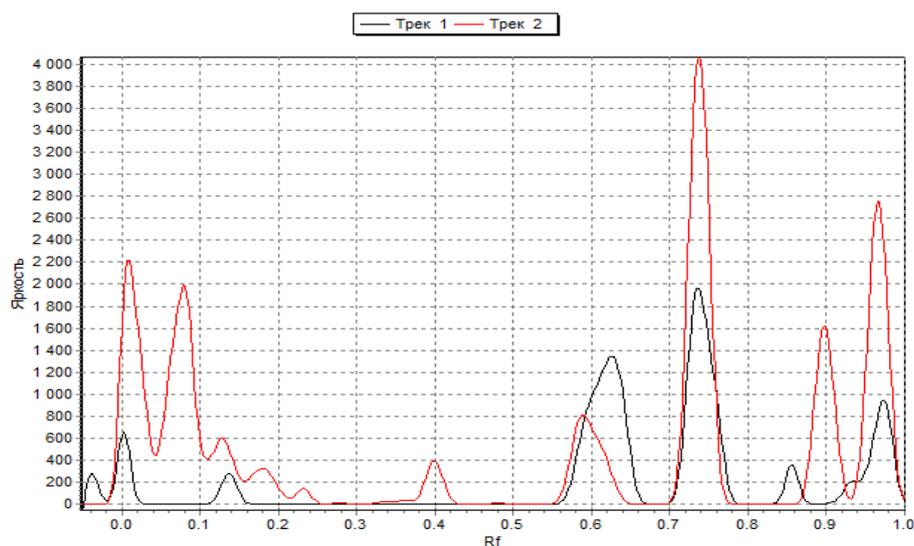


Рис. 5. Структура а) кампестерола и б) стигмастерола

Рис. 6. Денситограмма пластины ТСХ Sorbfil водной фракции *Cirsium helenioides* (L.) Hill. после сефадекса LH-20 с ванкомициновым модификатором, полученной в подвижной фазе (Б : У : В (60 : 15 : 25)). Трек 1 – проявитель 25% – раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты; трек 2 – проявитель анисовый альдегид [23]

Визуализированные на денситограммах зоны с R_f 0.97, 0.98, представлены несколькими неидентифицированными соединениями, до обработки пластины реактивами характеризующиеся наличием компонентов с флуоресценцией голубого цвета в УФ свете.

Накопленные в препаративном режиме ТСХ зоны со значением R_f 0.74; 0.89 были выделены и проанализированы в режиме ИК-ФТ (рис. 7).

Полученные результаты основных полос поглощения соответствуют следующим частотам: 3433, 2953, 2919, 2851, 1735, 1631, 1576, 1256, 1401, 1384, 1102 см^{-1} для соединения с R_f 0.89. Для компонента, выделенного R_f 0.74, характерны следующие полосы поглощения: 3433, 2953, 2919, 2851, 1735, 1631, 1576, 1256, 1401, 1384, 1102 см^{-1} для соединения. При этом полоса 1576 см^{-1} , более выраженная у компонента из области R_f 0.74. По совокупности свойств можно предположить о принадлежности указанных соединений к производным амирана с различающимися гликозидными остатками. По совокупности свойств можно предположить о принадлежности указанных соединений к производным амирана с различающимися гликозидными остатками, что требует отдельного углубленного исследования.

По данным ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием, во фракции, элюированной с сорбента 70% ИПС, идентифицированы флавоноиды: кемпферол-3-*O*-гликозид, апигенин, кемпферол, кверцетин, а также хлорогеновая и галловая кислоты (рис. 8).

Данные компоненты по временам удерживания и спектральным характеристикам соответствовали используемым стандартам. Полученные результаты открывают богатый компонентный состав *Cirsium helenioides* (L.) Hill.

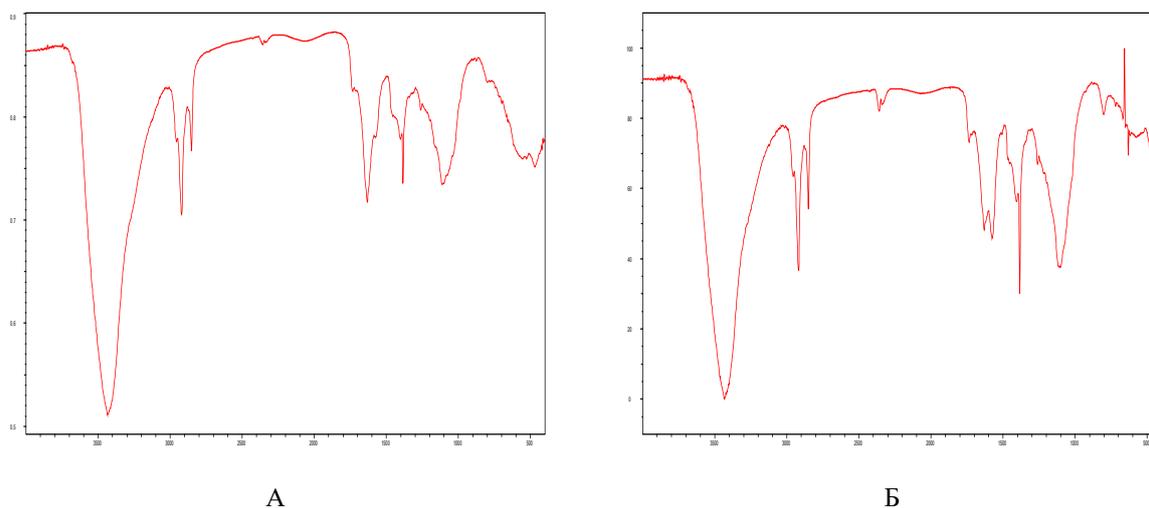


Рис. 7. ИК-ФТ спектр компонентов с зоной R_f 0.89 (А) и 0.74 (Б)

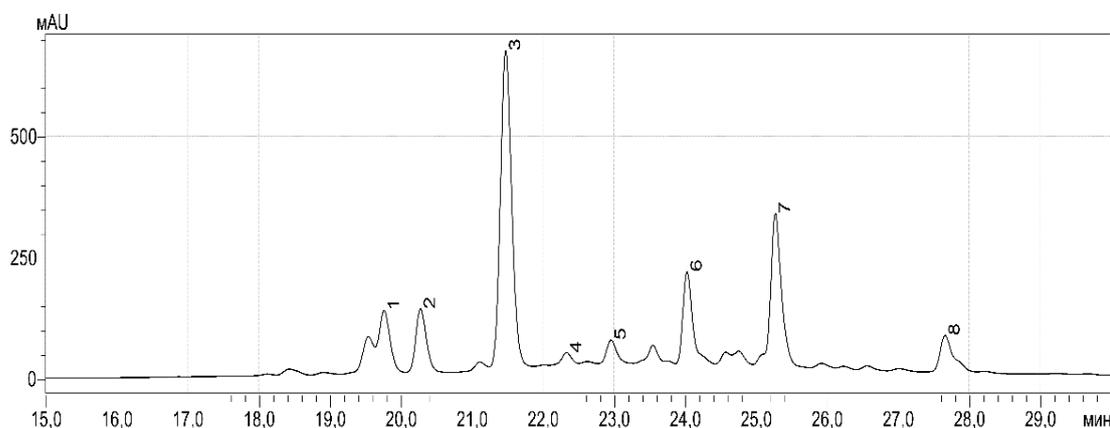


Рис. 8. ВЭЖХ фракции *Cirsium helenioides* (L.) Hill, выделенной с колонки sephadex LH-20 с ванкомициновым лигандом (1 – галловая кислота, 2 – хлорогеновая кислота, 3 – кемпферол-3-*O*-гликозид, 5 – апигенин, 6 – кемпферол, 7 – кверцетин; 4, 8 – неидентифицированные пики)

Выводы

Впервые показан уникальный многокомпонентный состав подземной части Бодяка девясилаовидного *Cirsium helenioides* (L.) Hill., представленный такими вторичными метаболитами, как: флавоноиды (кемпферол-3-*O*-глюкозид, апигенин, кемпферол, кверцетин); фенилпропаноиды (фенолоксиды: *n*-кумаровая, *цис*-кофейная и феруловая кислоты); синаповый и *n*-кумаровый спирт; хорогеновая кислота; фитостероиды (кампестрол и стигмастерол). Определено содержание углеводных компонентов, которые представлены моносахарами глюкопиранозой, фруктозой, β -D-(+)-ксилопиранозой. Зафиксировано наличие следующих многоатомных спиртов: мезо-эритритола, рибитола. Установлено содержание жирных кислот (линолевой, линоленовой, олеиновой, пальмитиновой, стеариновой). Сравнительный анализ результатов определения соединений (в экстрактах *Cirsium helenioides* (L.) Hill) с применением модифицированного сефадекса LH-20 с ванкомициновым лигандом, с последующим хроматографическим анализом выделенных фракций показал, что предварительное разделение на фракции использованием модифицированного адсорбента, сокращает время подготовки образцов, способствует концентрированию, в том числе, некоторых минорных компонентов, и расширяет список определяемых веществ.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Кемеровского государственного университета, Института биофизики и Кемеровского государственного медицинского университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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 дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Porras G., Chassagne F., Lyles J.T. et al. Ethnobotany and the role of plant natural products in antibiotic drug discovery // *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 121, no. 6. Pp. 3495–3560. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00922>.
2. Luo W., Wu B., Tang L. et al. Recent research progress of *Cirsium medicinal* plants in China // *Journal of Ethnopharmacology*. 2021. Vol. 280. 114475. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114475>.
3. Marmouzi I., Bouyahya A., Ezzat S.M., Jemli M.E., Kharbac M. The food plant *Silybum marianum* (L.) Gaertn.: phytochemistry, ethnopharmacology and clinical evidence // *Journal of Ethnopharmacology*. 2021. Vol. 265. 113303. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113303>.
4. Zayed A., Serag A., Farag M.A. *Cynara cardunculus* L.: Outgoing and potential trends of phytochemical, industrial, nutritive and medicinal merits // *Journal of Functional Foods*. 2020. Vol. 69. 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.103937>.
5. Jin X., Liu S., Chen S., Wang L., Cui Y., He J., Fang S., Li J., Chang Y. A systematic review on botany, ethnopharmacology, quality control, phytochemistry, pharmacology and toxicity of *Arctium lappa* L. fruit // *Journal of Ethnopharmacology*. 2023. Vol. 308. 116223. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2023.116223>.
6. Jeong G.H., Park E.K., Kima T.H. New anti-glycative flavonoids from *Cirsium setidens* with potent radical scavenging activities // *Phytochemistry Letters*. 2018. Vol. 26. Pp. 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2018.05.029>.
7. Shin S., Saravanakumar K., Sathiyaseelan A. et al. Phytochemical profile and antidiabetic effect of the bioactive fraction of *Cirsium setidens* in streptozotocin-induced type 2 diabetic mice // *Process Biochemistry*. 2022. Vol. 116. Pp. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.02.017>.
8. Лугманова М.Р., Федоров Н.И., Михайленко О.И., Гуркова Я.О. Суммарное содержание алкалоидов в некоторых растениях лесного пояса Южного Урала // *Растительные ресурсы*. 2011. Т. 47, №4. С. 113–118.
9. Aggarwal G., Kaur G., Bhardwaj G., Mutreja V., Sohal H.S., Nayik G.A., Bhardwaj A., Sharma A. Traditional uses, phytochemical composition, pharmacological properties, and the biodiscovery potential of the genus *Cirsium* // *Chemistry*. 2022. Vol. 4. Pp. 1161–1192. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040079>.
10. Тупицына Н.Н., Зверева О.А. О двух видах рода бодяк – *Cirsium* Mill (*Asteraceae*) в средней Сибири // *Вестник КрасГАУ*. 2010. №11 (50). С. 49–52.
11. Волкова Л.В., Ломоносова М.Н. О двух видах рода *Cirsium* HILL (*Asteraceae*) в Сибири // *Turczaninowia*. 2001. Т. 4, №1-2. С. 73–78.
12. Куприянов А.Н., Куприянов О.А. Семейство *Asteraceae* Berct. et J. Presl Кемеровской области // *Ботанические исследования Сибири и Казахстана*. 2019. №25. С. 43–69.

13. Christensen L.P. Apilotaxene derivatives from *Cirsium helenioides* // *Phytochemistry*. 1992. Vol. 31, no. 6. Pp. 2039–2041.
14. Kozyra M., Mardarowicz M., Kochmańska J. Chemical composition and variability of the volatile components from inflorescences of *Cirsium species* // *Natural Product Research*. 2015. Vol. 29, no. 20. Pp. 1942–1944. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1010165>.
15. Robbins R.J. Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. Pp. 2866–2887. <https://doi.org/10.1021/jf026182>.
16. Мильман Б.Л., Журкович И.К. Современная практика нецелевого химического анализа // *Журнал аналитической химии*. 2022. Т. 77, №5. С. 412–426. <https://doi.org/10.31857/S0044450222050085>.
17. Dagar R., Gautam A., Priscilla K., Sharma V., Gupta P., Kumar R. Sample Preparation from Plant Tissue for Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) // *Plant Functional Genomics. Methods in Molecular Biology*. Humana, New York, 2024. Vol. 2788. Pp. 19–37. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3782-1_2.
18. Темердашев З.А., Виницкая Е.А., Коробкова В.В. Газохромато-масс-спектрометрическое определение фенольных соединений в водных экстрактах *Hypericum perforatum* L. с использованием твердофазной аналитической дериватизации // *Журнал аналитической химии*. 2022. Т. 77, №11. С. 1040–1051. <https://doi.org/10.31857/S0044450222110123>.
19. Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Ghorbani H., Zabihi A. Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction // *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 158. 105250. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105250>.
20. Flint A.J., Davis A.P. Vancomycin mimicry: towards new supramolecular antibiotics // *Org. Biomol. Chem.* 2022. Vol. 20. Pp. 7694–7712. <https://doi.org/10.1039/d2ob01381a>.
21. Tang Y., Hao J., Fan C., Cao X. Preparative separation of high-purity trans- and cis-ferulic acid from wheat bran by pH-zone-refining counter-current chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2021. Vol. 1636. 461772. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461772>.
22. Chena L.-G., Wang C.-C. Preparative separation of oligostilbenes from *Vitis thunbergii* var. *taiwaniana* by centrifugal partition chromatography followed by Sephadex LH-20 column chromatography // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 66. Pp. 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.025>.
23. Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., Kowalska T. Thin layer chromatography in phytochemistry. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008. 896 p.

Поступила в редакцию 28 января 2025 г.

После переработки 4 апреля 2025 г.

Принята к публикации 8 июля 2025 г.

Sukhikh A.S.^{1*}, Le V.M.¹, Ronzhin N.O.², Mogilnaya O.A.², Posokhina E.D.², Bondar V.S.², Zakharova Yu.V.³ THE COMPONENT COMPOSITION OF THE RHIZOMES OF THE *CIRSIMUM HELENOIDES* (L.) HILL

¹ Kemerovo State University, st. Krasnaya, 6, Kemerovo, 650000, Russia, Suhikh_as@list.ru

² Institute of Biophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademgorodok, 50/50, Krasnoyarsk, 660036 Russia

³ Kemerovo State Medical University, st. Voroshilova, 22a, Kemerovo, 650056, Russia

The biologically active substances of water-alcohol extraction from the rhizomes of wild elderberry (*Cirsium helenioides* (L.) Hill) were studied in the work. Samples of raw materials were harvested on the territory of the Kemerovo region – Kuzbass. The study was carried out using a complex of chromatographic (low pressure column chromatography, HPLC, GC-MS, TLC) and spectral (electron spectroscopy, IR–FT) analysis methods. Low-pressure chromatography was performed using sephadex LH-20 modified with vancomycin as a sorbent. The use of this sorbent made it possible to carry out the preparative accumulation of key components, as well as minor components. Thus, the isomers p - coumaric acid and caffeic acid were isolated into separate fractions. Phytosterols campesterol and stigmaterol were isolated and preparatively accumulated for the first time. It has been established that water-alcohol extraction from the underground part of the plant contains simple phenylpropanoids: p-coumaric, caffeic, ferulic acids. The presence of monoterpene borneol is shown for the plant. The content of carbohydrate components was determined, which are represented by monosaccharides: glucopyranose, fructose, β-D-(+)-xylopyranose. The presence of the following polyatomic alcohols was noted: meso-erythritol, ribitol.

Keywords: *Cirsium helenioides*, flavonoids, phenylpropanoids, sitosterol, campesterol, modified sephadex LH-20, vancomycin.

For citing: Sukhikh A.S., Le V.M., Ronzhin N.O., Mogilnaya O.A., Posokhina E.D., Bondar V.S., Zakharova Yu.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260116856>.

* Corresponding author.

References

1. Porras G., Chassagne F., Lyles J.T. et al. *Chemical Reviews*, 2021, vol. 121, no. 6, pp. 3495–3560. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00922>.
2. Luo W., Wu B., Tang L. et al. *Journal of Ethnopharmacology*, 2021, vol. 280, 114475. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114475>.
3. Marmouzi I., Bouyahya A., Ezzat S.M., Jemli M.E., Kharbac M. *Journal of Ethnopharmacology*, 2021, vol. 265, 113303. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113303>.
4. Zayed A., Serag A., Farag M.A. *Journal of Functional Foods*, 2020, vol. 69, 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.103937>.
5. Jin X., Liu S., Chen S., Wang L., Cui Y., He J., Fang S., Li J., Chang Y. *Journal of Ethnopharmacology*, 2023, vol. 308, 116223. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2023.116223>.
6. Jeong G.H., Park E.K., Kima T.H. *Phytochemistry Letters*, 2018, vol. 26, pp. 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2018.05.029>.
7. Shin S., Saravanakumar K., Sathiyaseelan A. et al. *Process Biochemistry*, 2022, vol. 116, pp. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.02.017>.
8. Lugmanova M.R., Fedorov N.I., Mikhaylenko O.I., Gurkova Ya.O. *Rastitel'nyye resursy*, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 113–118. (in Russ.).
9. Aggarwal G., Kaur G., Bhardwaj G., Mutreja V., Sohal H.S., Nayik G.A., Bhardwaj A., Sharma A. *Chemistry*, 2022, vol. 4, pp. 1161–1192. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040079>.
10. Tupitsyna N.N., Zvereva O.A. *Vestnik KrasGAU*, 2010, no. 11 (50), pp. 49–52. (in Russ.).
11. Volkova L.V., Lomonosova M.N. *Turczaninowia*, 2001, vol. 4, no. 1-2, pp. 73–78. (in Russ.).
12. Kupriyanov A.N., Kupriyanov O.A. *Botanicheskiye issledovaniya Sibiri i Kazakhstana*, 2019, no. 25, pp. 43–69. (in Russ.).
13. Christensen L.P. *Phytochemistry*, 1992, vol. 31, no. 6, pp. 2039–2041.
14. Kozyra M., Mardarowicz M., Kochmańska J. *Natural Product Research*, 2015, vol. 29, no. 20, pp. 1942–1944. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1010165>.
15. Robbins R.J. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, pp. 2866–2887. <https://doi.org/10.1021/jf026182>.
16. Mil'man B.L., Zhurkovich I.K. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2022, vol. 77, no. 5, pp. 412–426. <https://doi.org/10.31857/S0044450222050085>. (in Russ.).
17. Dagar R., Gautam A., Priscilla K., Sharma V., Gupta P., Kumar R. *Plant Functional Genomics. Methods in Molecular Biology*. Humana, New York, 2024, vol. 2788, pp. 19–37. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3782-1_2.
18. Temerdashev Z.A., Vinitzkaya Ye.A., Korobkova V.V. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2022, vol. 77, no. 11, pp. 1040–1051. <https://doi.org/10.31857/S0044450222110123>. (in Russ.).
19. Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Ghorbani H., Zabih A. *Microchemical Journal*, 2020, vol. 158, 105250. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105250>.
20. Flint A.J., Davis A.P. *Org. Biomol. Chem.*, 2022, vol. 20, pp. 7694–7712. <https://doi.org/10.1039/d2ob01381a>.
21. Tang Y., Hao J., Fan C., Cao X. *Journal of Chromatography A*, 2021, vol. 1636, 461772. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461772>.
22. Chena L.-G., Wang C.-C. *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 66, pp. 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.025>.
23. Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., Kowalska T. *Thin layer chromatography in phytochemistry*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008, 896 p.

Received January 28, 2025

Revised April 4, 2025

Accepted July 8, 2025

Сведения об авторах

Сухих Андрей Сергеевич – кандидат фармацевтических наук, доцент, заведующий лабораторией физико-химических исследований фармакологически активных и природных соединений, Suhih_as@list.ru

Ле Виолета Мироновна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории биотестирования природных нутрицевтиков, ya808@yandex.ru

Ронжин Никита Олегович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанобиотехнологии и биолюминесценции, roniol@mail.ru

Могильная Ольга Алексеевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанобиотехнологии и биолюминесценции, ol_mog@mail.ru

Посохина Екатерина Дмитриевна – младший научный сотрудник лаборатории нанобиотехнологии и биолюминесценции, katerina.p.93@mail.ru

Бондарь Владимир Станиславович – доктор биологических наук, заведующий лабораторией нанобиотехнологии и биолюминесценции, bondvs@mail.ru

Захарова Юлия Викторовна – доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии и вирусологии, yvz@bk.ru

Information about authors

Sukhikh Andrey Sergeevich – Candidate of Pharmaceutical Sciences, associate professor, head of the laboratory for physicochemical studies of pharmacologically active and natural compounds, Suhih_as@list.ru

Le Violeta Mironovna – Candidate of Chemical Sciences, research associate at the Laboratory for Biotesting of Natural Nutraceuticals, ya808@yandex.ru

Ronzhin Nikita Olegovich – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Nanobiotechnology and Bioluminescence, roniol@mail.ru

Mogilnaya Olga Alekseevna – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Nanobiotechnology and Bioluminescence, ol_mog@mail.ru

Posokhina Ekaterina Dmitrievna – Junior Researcher, Nanobiotechnology and Bioluminescence Laboratory, katerina.p.93@mail.ru

Bondar Vladimir Stanislavovich – Doctor of Biological Sciences, Head of the Nanobiotechnology and Bioluminescence Laboratory, bondvs@mail.ru

Zakharova Yulia Viktorovna – Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Microbiology and Virology, yvz@bk.ru