

УДК 615. 322:547.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ТАТАРНИКА КОЛЮЧЕГО *ONOPORDUM ACANTHIUM* L.

© 2014 В.М. Рыжов, А.С. Бельченко

Самарский государственный медицинский университет

Поступила в редакцию 21.05.2014

Татарник колючий *Onopordum acanthium* L. – перспективный источник биологически активных соединений, обладающих антиоксидантной, адаптогенной и противовоспалительной активностью. Проведены сравнительные хроматографические и спектральные исследования плодов татарника колючего, произрастающего в Самарской области, и плодов расторопши пятнистой. Выявлен высокий уровень сходства хроматографических профилей водно-спиртовых извлечений плодов сравниваемых видов во всех использованных хроматографических системах. Были обнаружены фенольные соединения, сходные по подвижности и характеру детектирования с силибином – флаволигнаном расторопши пятнистой. Сравнительное спектроскопическое исследование выявило наличие в кривой спектра водно-спиртового извлечения из плодов татарника колючего, характерного для флаволигнанов, максимума поглощения при 289 нм. Количественное определение целевых групп веществ в плодах татарника показала высокое содержание фенольных соединений – 2,80% и терпеноидной – 5,20%. Полученные данные подтверждают перспективность использования плодов татарника в комплексной переработке его надземной части для получения современных препаратов с антиоксидантной и противовоспалительной активностью.

Ключевые слова: *Onopordum acanthium*, *Silybum marianum*, флаволигнаны, силибин, тритерпены, комплексная переработка

В рамках скринингового поиска новых лекарственных растений – перспективных источников флаволигнанов и фенилпропаноидов – интерес вызывают виды, имеющие филогенетическое сродство к расторопше пятнистой – известному источнику флаволигнановых структур [4, 6, 7]. К такому перспективному виду растения можно отнести татарник колючий *Onopordum acanthium* L., находящийся с расторопшей пятнистой в достаточно близком родстве. Согласно классификации, представленной во Флоре СССР, роды *Onopordum* L. и *Silybum* Adans. принадлежат одному подколену *Carduinae* O. Hoffm., входящему в колено *Synareae* Less. подсемейства *Carduoideae* Kitam. [8]. Близкое родство позволяет предполагать высокое сходство биохимических процессов метаболизма в тканях указанных видов, что, в свою очередь, говорит о высокой вероятности наличия в тканях этих растений схожих по структуре вторичных метаболитов, в частности, фенилпропаноидов и флаволигнанов (известных для расторопши пятнистой) [4].

Рядом ученых уже изучался химический состав некоторых морфологических органов татарника колючего. Известно, что в листьях *татарника колючего* содержатся сесквитерпеновые лактоны арктиопикрин и онопордопикрин [11], а также стериновые соединения таракастерол, таракастерилацетат [10]. На сегодняшний день изучен аминокислотный и минеральный состав травы татарника колючего. Установлено наличие 15 свободных аминокислот, 8 из которых являются незаменимыми [1]. По литературным данным, тритерпенолы татарника обыкновенного представлены следующими компонентами – α -амирином, β -амирином и лупеолом. В жирном масле плодов татарника найдены β -ситостерол, стигмастерол, кампестерол и аконизид [9].

Для извлечений из травы татарника колючего рядом исследователей обнаружена антифлогистическая, противовоспалительная, антиоксидантная активность [2]. Эти данные позволяют рассматривать надземную часть татарника колючего, в частности, траву, как источник ценных биологически активных веществ, возможных для использования в медицинской практике, однако плоды и их фенольный и стериновый состав изучены недостаточно.

Рыжов Виталий Михайлович, кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры фармакогнозии с ботаникой и основами фитотерапии. E-mail: lavr_vyt@mail.ru
Бельченко Анастасия Сергеевна, студентка

Цель работы: исследование перспективы использования плодов татарника колючего *Onopordum acanthium* L., произрастающего в Самарской области, в комплексной переработке его надземной части.

Объект и методы исследования. Исследованию подвергали плоды татарника колючего, заготовленные в июле-августе 2013 г. в совхозе «Черновский» Волжского района Самарской области. В качестве сравнения использовали плоды расторопши пятнистой, а также стандартные образцы веществ флаволигнановой природы – ГСО силибин (СамГМУ 2011 г.), флавоноидной природы: РСО триандрин, РСО лютеолин, РСО рутин, РСО циннарозид (СамГМУ 2011 г.), а также стеринаминой природы – РСО β -ситостерин (СамГМУ 2011 г.).

В качестве методов исследования использовали хроматографию в тонком слое сорбента (ТСХ), а также спектральные методы исследования. Хроматографическое разделение суммы компонентов, анализируемого сырья проводили на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ» (Россия) в хроматографических системах:

- бутанол-уксус-вода – 4:2:1 (гликозидная система $pH < 7$);
- хлороформ-этанол-вода – 26:16:3 (гликозидная система $pH = 7$);
- хлороформ-этанол – 16:1 (агликоновая система).

Детектирование веществ проводили при просматривании в УФ-свете при $\lambda = 254$ нм, 366 нм, а также обработкой реактивами: раствором диазобензолсульфокислоты (ДСК) (обнаружение фенольных соединений) [12], 10% раствором фосфорно-молибденовой кислоты в спирте (ФМК) (стерины, тритерпены, фенольные соединения), 20% раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты (ФВК) (стерины, тритерпены, флавоноиды), 20% раствором серной кислоты (стерины, тритерпены, флавоноиды) [12]. В качестве экстрагента использовался спирт этиловый в концентрациях 70%, 96% и хлороформ.

Результаты и их обсуждение. На начальном этапе исследования нами проанализированы хроматографические профили водно-спиртовых извлечений из плодов татарника колючего и расторопши пятнистой в сравнении со стандартными веществами. ТСХ-анализ подтвердил ряд литературных данных, в частности, присутствие β -ситостерина в плодах обоих видов. β -ситостерин детектируется на хроматограммах в виде пятна с фактором подвижности (рис. 1). Помимо β -ситостерина выявлено содержание тритерпеновых соединений β - и α -амирина, а также лупеол, проявляющихся на хроматограммах в виде

розовых пятен ($R_f = 0,55$; $R_f = 0,19$; $R_f = 0,1$) при обработке реактивом ФВК (рис. 1Б).

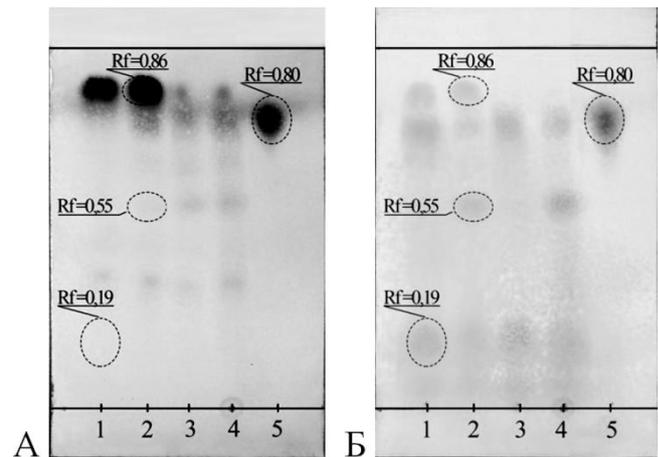


Рис. 1. Хроматограмма извлечений из семян расторопши, татарника (система бутанол-уксус-вода – 4:1:2.)

А) – обработка ФМК; Б) – ФВК. 1 – извлечение плодов расторопши пятнистой 96% этанолом; 2 – извлечение плодов татарника колючего 96% этанолом; 3 – извлечение плодов расторопши пятнистой 70% этанолом; 4 – извлечение плодов татарника колючего 70% этанолом; 5 – РСО β -ситостерин

Необходимо отметить, что вещества, а также выявленные тритерпеновые структуры с фактором подвижности $R_f = 0,19$ и $R_f = 0,1$, содержатся в обоих сравниваемых образцах. Вещество с подвижностью $R_f = 0,55$, напротив, присутствует только в плодах татарника колючего. Сравнение водно-спиртовых извлечений из плодов с образцами флавоноидов не выявило содержания искомого вещества в объектах (рис. 2). Что касается детектирования флаволигнана силибина, необходимо отметить присутствие вещества фенольной природы (реакция с ДСК) в извлечениях из плодов татарника колючего в виде пятна с $R_f = 0,86$ (на уровне пятна силибина), что позволяет предположить лигнановую природу обнаруженного соединения (рис. 2Б). Обобщенный анализ хроматографических профилей водно-спиртовых извлечений из плодов расторопши пятнистой и татарника колючего позволил выявить высокий уровень сходства сравниваемых образцов.

Для подтверждения лигнановой природы обнаруженного в ТСХ-анализе вещества водно-спиртовых извлечений из плодов татарника нами были проведены дополнительные исследования оценки спектральных характеристик. Как известно, качественным показателем спектральной кривой для флаволигнанов расторопши пятнистой (силибин) является наличие одного максимума поглощения при $\lambda = 289$ нм [3]. Сравнение спектральных кривых водно-спиртового

извлечения (96%) из плодов татарника колючего со спектральной кривой ГСО силибина выявило наличие максимума поглощения в области 289 нм (рис. 3А), что косвенно позволяет сделать вывод о флаволигнановой структуре веществ, входящих в состав плодов татарника.

Для выявления перспективы использования плодов при комплексной переработке надземной части нами проведено количественное определение фенольных соединений методом

прямой спектрофотометрии в пересчете на ГСО силибин при $\lambda=289$ нм, результаты анализа приведены на гистограмме (рис. 3Б). Анализ показал, что содержание фенолов (флаволигнанов) в плодах расторопши пятнистой составляет около 3%, что согласуется с литературными данными [3, 7]. Содержание фенольных соединений в плодах татарника при прочих равных условиях анализа составило 2,80%.

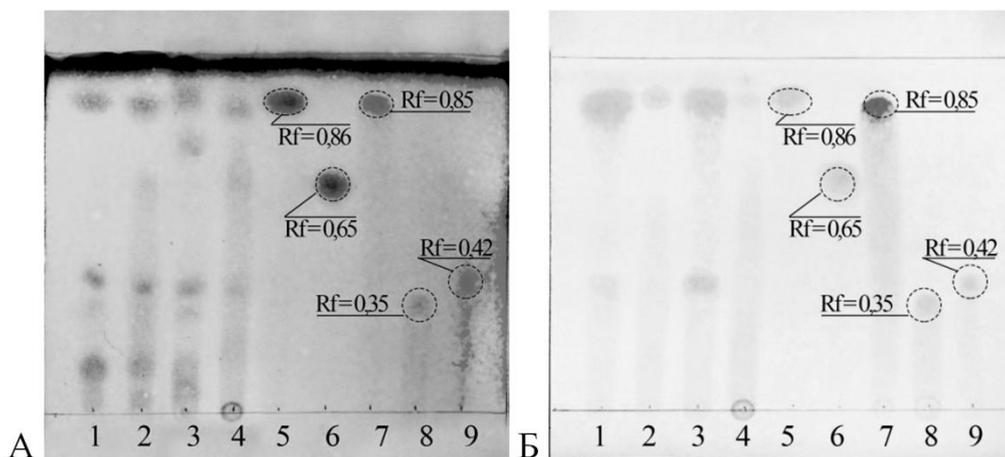


Рис. 2. Хроматограмма извлечений из семян расторопши, татарника (система хлороформ-этанол-вода – 26:16:3).

А) обработка ФМК; Б) обработка ДСК. 1 – извлечение плодов расторопши пятнистой 96% этанолом; 2 – извлечение плодов татарника колючего 96% этанолом; 3 – извлечение плодов расторопши пятнистой 70% этанолом; 4 – извлечение плодов татарника колючего 70% этанолом; 5 – ГСО силибин; 6 – РСО триандрин; 7 – РСО лютеолин; 8 – ГСО рутин; 9 – РСО циннарозид

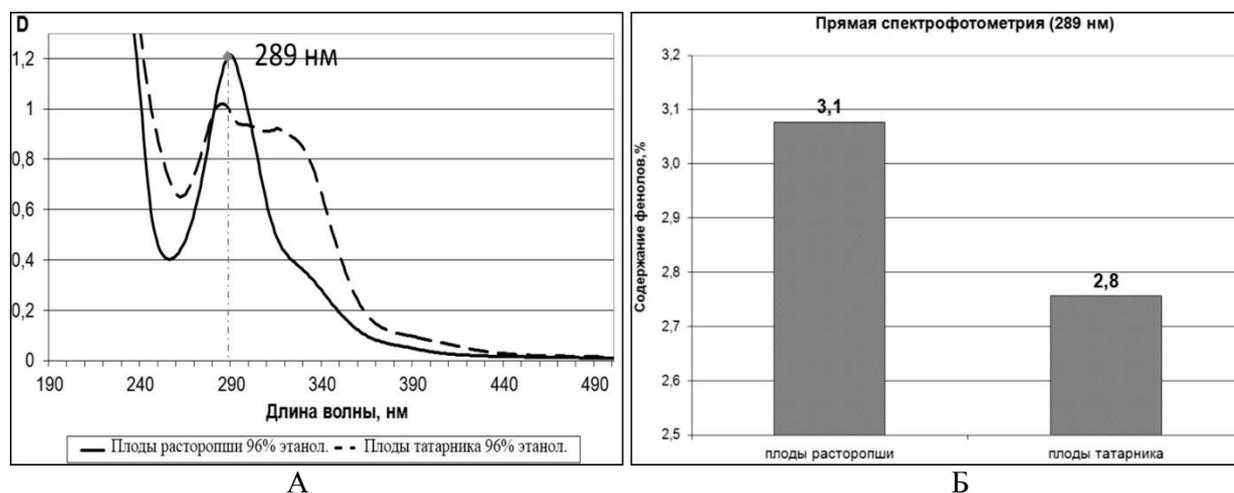


Рис. 3. Спектральный анализ фенолов в пересчете на ГСО Силибин

А – спектральные кривые поглощения извлечений образцов (96% этанол); Б – гистограмма сравнительного количественного содержания фенольных соединений в плодах

ТСХ-анализ позволил выявить присутствие в изучаемых объектах веществ стереновой и тритерпеновой природы. Так, как указанные вещества являются фармакологически активными, они могут рассматриваться как потенциальная группа БАС данного ЛРС. Известно, что тритерпеновые соединения не обладают диагностически

значимыми максимумами поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Однако имеющиеся методы позволяют детектировать данные группы БАС при спектрофотометрировании в среде концентрированной серной кислоты (Муравьев, И.А. 1972). При этом для тритерпенов и

стеринов имеются характерные максимумы поглощения при длинах волн в области 310 нм [5].

В качестве экстрагента использовали хлороформ. Пробоподготовку проводили по методике (Муравьев, И.А. 1972) [5]. Анализ спектральных кривых показал сходные спектральные характеристики извлечений из плодов татарника и расторопши. У обоих образцов спектральная кривая имеет один максимум поглощения при

313 нм (рис. 4А). Пересчет содержания терпеноидов производили при длине волны $\lambda = 310$ нм на РСО урсоловая кислота. Результаты определения представлены в гистограмме (рис. 4Б). Из гистограммы видно, что наибольшее содержание тритерпеновых соединений определяется в плодах расторопши пятнистой - 7,60%, в плодах татарника колючего сумма тритерпеновых веществ составляет 5,20%.

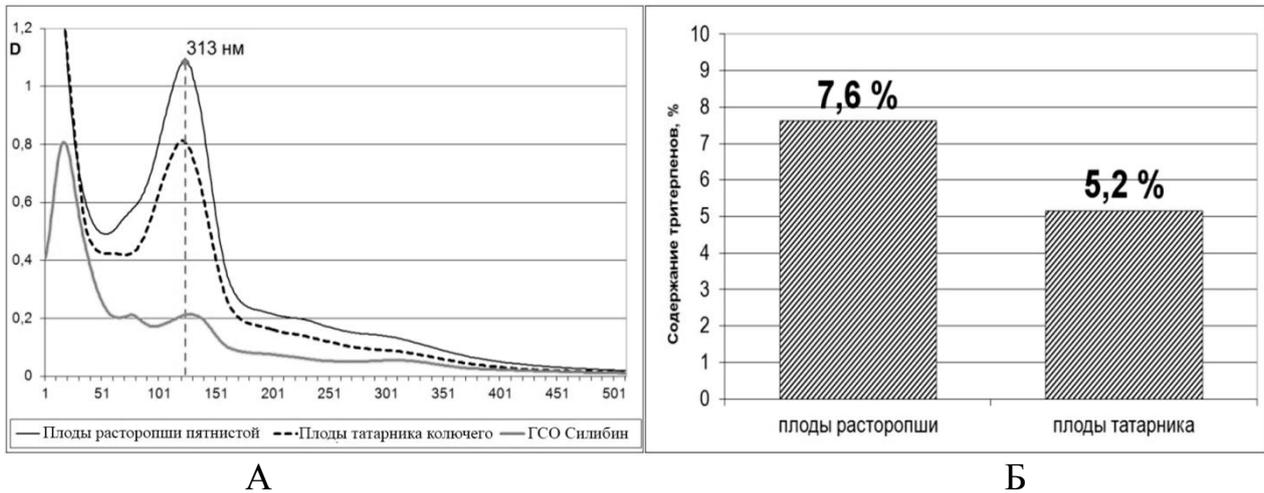


Рис. 4. Спектральный анализ фенолов в пересчете на ГСО β -ситостерин

А – спектральные кривые поглощения извлечений образцов (хлороформ); Б – гистограмма сравнительного количественного содержания фенольных соединений в плодах

Выводы:

1. Проведен сравнительный хроматографический анализ водно-спиртовых извлечений из плодов изучаемых видов (расторопша пятнистая, татарник колючий). Выявлен высокий уровень сходства хроматографических профилей водно-спиртовых извлечений плодов сравниваемых видов во всех использованных хроматографических системах.

2. Обнаружены фенольные соединения, сходные по подвижности и характеру детектирования с силибином – флаволигнаном расторопши пятнистой. Кроме того, обнаружены соединения тритерпеновой и стероидной природы во всех сравниваемых образцах плодов.

3. Сравнительное спектроскопическое исследование позволило выявить наличие в кривой спектра водно-спиртового извлечения из плодов татарника колючего, характерного для флаволигнанов максимума поглощения при 289 нм.

4. Количественное определение целевых групп веществ в плодах татарника показала высокое содержание фенольных соединений – 2,80%, тритерпеновых – 5,20%.

Полученные данные подтверждают перспективность использования плодов татарника в комплексной переработке надземной части для получения современных препаратов с антиоксидантной и противовоспалительной активностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Иванова, Л.Р. Аминокислотный и минеральный состав травы татарника колючего // Новые мед. технологии. 2007. № 7. С. 34-36.
2. Иванова, Л.Р. Противовоспалительная активность экстракта травы татарника колючего / Л.Р. Иванова, Т.А. Лысенко, В.Г. Сбежнева, М. Н. Ивашев // Фармация. 2007. № 4. С. 39-40.
3. Куркин, В.А. Количественное определение флавоноидов и суммы флаволигнанов в плодах *Silybum tatariatum* (L.) / В.А. Куркин, Г.Г. Запесочная, Е.В. Авдеева и др. // Растительные ресурсы. 1996. Т. 32, вып. 3. С. 80-87.
4. Куркин, В.А. Итоги и перспективы исследований в области создания препаратов на основе лекарственного растительного сырья, содержащего фенилпропаноиды / В.А. Куркин, Г.Г. Запесочная, Е.В. Авдеева // Поиск, разработка и внедрение новых лекарственных средств и организационных форм фармацевтической деятельности: мат-лы докл. Междунар. науч. конф. – Томск, 2000. С. 40-42.
5. Муравьев, И.А. Спектрометрический метод количественного определения урсоловой кислоты / И.М. Муравьев, В.В. Шатило, В.Ф. Семченко // Химия природных соединений. 1972. №6. С. 738-740.
6. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Сем. Asteraceae / под ред. П.Д. Соколова. – СПб.: Наука, 1993. 357 с.

7. Рыжов, В.М. Исследования по стандартизации и созданию лекарственных средств на основе плодов расторопши пятнистой [*Silybum marianum* (L.) Gaertn.]: дис. канд. фарм. наук: 15.99.02. – Курск, 2009. 159 с.
8. Смирнов, С.В. Триба *Cardueae* Cass. (Asteraceae) на Алтае: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.05. – Барнаул, 2001. С. 124-125.
9. Ульченко, Н.Т. Неглицеридный комплекс масла семян *Onopordum acanthium* / Н.Т. Ульченко, Э.И. Гиgienова, У.А. Абдуллаев, А.У. Умаров // Химия природ. Соединений. 1979. №5. С. 612-615.
10. Халилов, Л.М. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C биологически активных соединений. XII Таракастерол и его ацетат из надземной части *Onopordum acanthium* L. / Л.М. Халилов, А.З. Халилова, Э.Р. Шакурова и др. // Химия природ. соединений. 2003. № 3. С. 223-225.
11. Халилова, А.З. Тритерпеноиды татарника колючего *Onopordum acanthium* L. / А.З. Халилова, Э.Р. Шакурова, И.Ф. Нуриев и др. // Растительные ресурсы. 2006. № 4. С. 38-42.
12. Шаришнова, М. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии / М. Шаришнова, В. Шварц, Ч. Михалец. – М.: Мир, 1980. Т. 1, 2. С. 20.

RESEARCH THE PROSPECT COMPLEX PROCESSINGS OF *ONOPORDUM ACANTHIUM* L. ELEVATED PART

© 2014 V.M. Ryzhov, A.S. Belchenko

Samara State Medical University

Scotch thistle *Onopordum acanthium* L. – perspective source of biologically active compounds possessing antioxidant, adaptogenic and anti-inflammatory activity. Comparative chromatographic and spectral researches of Scotch thistle fruits, growing in Samara oblast, and fruits of Saint Mary thistle are conducted. High level of similarity the chromatographic profiles of aqueous-alcoholic extraction of compared types of fruits in all used chromatographic systems is revealed. The phenolic compounds similar on mobility and nature of detecting with the silibin – flavolignan of Saint Mary thistle were found. Comparative spectroscopic research revealed the existence in spectrum curve the aqueous-alcoholic extraction from fruits of Scotch thistle, characteristic for flavolignans, an absorption maximum at 289 nanometers. Quantitative definition of target groups of substances in fruits of Scotch thistle showed the high content of phenolic connections – 2,80% and terpenoidny – 5,20%. The obtained data confirm prospects of using the fruits of Scotch thistle in complex processing of his elevated part for receiving modern preparations with antioxidant and anti-inflammatory activity.

Key words: *Onopordum acanthium*, *Silybum marianum*, flavolignans, silibin, terpenoids, complex processing