

## СТЕРОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ: НАУКОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДАННЫХ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ (ОБЗОР)

**А.Е. Суханов** — ФГБОУ ВО «Северный ГМУ» Минздрава России, доцент кафедры фармации и фармакологии, кандидат медицинских наук; **О.В. Буюклинская** — ФГБОУ ВО «Северный ГМУ» Минздрава России, заведующий кафедрой фармации и фармакологии, доцент, доктор медицинских наук; **Р.Г. Коптяева** — ФГБОУ ВО «Северный ГМУ» Минздрава России, доцент кафедры фармации и фармакологии, кандидат медицинских наук.

## STEROID COMPOUNDS OF PHYTOGENIC ORIGIN: SCIENTOMETRIC RESEARCH DATA OF SCIENTIFIC AND PRACTICAL LITERATURE (REVIEW)

**A.E. Sukhanov** — Northern State Medical University, Department of Pharmaceutics and Pharmacology, Assistant Professor, Candidate of Medical Science; **O.V. Buyuklinskaya** — Northern State Medical University, Head of Department of Pharmaceutics and Pharmacology, Assistant Professor, Doctor of Medical Science; **R.G. Koptyaeva** — Northern State Medical University, Department of Pharmaceutics and Pharmacology, Assistant Professor, Candidate of Medical Science.

Дата поступления — 18.11.2016 г.

Дата принятия в печать — 20.02.2017 г.

**Суханов А.Е., Буюклинская О.В., Коптяева Р.Г.** Стероидные соединения растительного происхождения: наукометрическое исследование данных научно-практической литературы (обзор). Саратовский научно-медицинский журнал 2017; 13(1): 14–21.

Стероидные соединения растительного происхождения имеют важное значение в клинической медицине, оказывают противовоспалительное, антипролиферативное, анти тромботическое и другие действия. Однако стероидные соединения растительного происхождения, в частности стероидные сапонины, недостаточно изучены с позиции идентификации в тканях растительных организмов и методов их физико-химического анализа. В обзоре приводится наукометрический анализ научно-исследовательских сведений (реферативных документов), содержащих аналитический массив научных публикаций, относящихся к изолированию, выделению, очистке, идентификации и количественному определению стероидных сапонинов в тканях высших сосудистых растений, в реферативной библиографической базе данных SciVerse Scopus (издательство Elsevier), с использованием критериев «ключевое слово» и «ключевое словосочетание».

**Ключевые слова:** наукометрический анализ, стероидные сапонины.

**Sukhanov AE, Buyuklinskaya OV, Koptyaeva RG.** Steroid compounds of phytogetic origin: scientometric research data of scientific and practical literature (review). Saratov Journal of Medical Scientific Research 2017; 13 (1): 14–21.

Steroid compounds of phytogetic origin are important in clinical medicine rendering anti-inflammatory, anti-proliferative and antithrombotic actions. However, steroid compounds of phytogetic origin, in particular, steroid saponins are insufficiently studied from an identification position in tissues of vegetable organisms and methods of their physical and chemical analysis. The scientometric analysis of research data (abstract documents) containing an analytical array of scientific publications concerning isolation, selection, cleaning, identification and the quantitative definition of steroid saponins in tissues of the higher vascular plants in the abstract bibliographic database SciVerse Scopus (Elsevier publishing house) with use of criteria “key word” and “the key phrase” is provided in the article.

**Key words:** scientometric analysis, steroid saponins.

Стероидные соединения имеют важное значение в медицинской и фармацевтической практике. К данной группе растительных биологически активных индивидуальных соединений (РБАИС) относятся различные классы веществ, в том числе фитостероиды или фитостероиды, сапонины: тритерпеновые сапонины и стероидные сапонины (СС); фитосте-

ролы, стероидные алкалоиды или гликоалкалоиды, сердечные (кардиотонические) гликозиды и стероидные соединения неуставленной структуры.

В настоящее время накоплен огромный материал о РБАИС, в том числе применяемых в фармакотерапевтической практике, нами проведено наукометрическое исследование имеющихся научно-исследовательских сведений в научно-практической литературе. Для наукометрических исследований выбрана реферативная библиографическая база данных (РББД) по поисковым запросам, содержащая

реферативный и аналитический массив научных публикаций (рефераты публикаций), индексированную библиографическую информацию и цитирования: SciVerse Scopus (издательство Elsevier), с использованием критериев «ключевое слово» и «ключевое словосочетание», выполненных латинской раскладкой клавиатуры.

Массив научной информации, касающейся различных классов РБАИС, в различных РББД неодинаков. Принимая во внимание все классы РБАИС стероидной структуры (6 классов) в поисковых запросах РББД, использовали следующее ключевое словосочетание: *steroidal saponin*. Индексация результатов одинарного и двойного поисков проводилась по нескольким типам поисковых запросов (поиск документов), а именно: *article title* (заголовок статьи), *abstract* (резюме) и *key words* (ключевые слова). Анализ поисковых результатов проводился по следующим параметрам: *year* (год), *author* (автор), *document type* (тип документа) и *subject area* (предметная область).

При анализе РББД зависимостей ключевых слов и словосочетаний РБАИС стероидной структуры от характера распределения реферативных документов по ключевым словам и словосочетаниям, характеризующим методы и методики физического, химического, физико-химического, фармацевтического, фитохимического, биологического анализов и ключевых слов, характеризующих понятийный аппарат метода, методики агрегатного состояния, растворимости и других показателей и параметров, использовали двойной поиск и индексацию результатов поиска. Для цели двойного поиска по второму ключевому слову и словосочетанию использовали следующие выражения латинской раскладкой клавиатуры: характер распределения реферативных документов по ключевым словам и словосочетаниям был представлен 37 единицами, а именно: *aglycone* («агликон»), *analysis* («анализ»), *bacteria* («бактерии»), *biological activity* («биологическая активность»), *biosynthesis* («биосинтез») и др.

Следует отметить, что при проведении наукометрических исследований подобного типа величина относительной ошибки составляет 10–15% от полученной величины [1].

Согласно РББД SciVerse Scopus, суммарный объем реферативных документов, классифицированных по ключевым словам и словосочетаниям и объединенных одним классификационным признаком: стероидные соединения растительного происхождения, — за период с 1905 по 2015 г. составляет 29240 единиц. Наибольший интерес для исследователей представляли сердечные гликозиды (35,75%), тритерпеновые сапонины (29,91%), фитостеролы (26,55%) всех реферативных документов РББД SciVerse Scopus, касающихся данной тематики. Наименьшее количество реферативных документов, по результатам исследований, относилось к стероидным сапонином (3,75%), стероидным алкалоидам и гликоалкалоидам (2,55%), фитостероидам или фитостероидам (1,49%).

Согласно данным РББД SciVerse Scopus, общий объем реферативных документов, классифицируемых по ключевому словосочетанию «*steroidal saponin*», за период с 1952 по 2015 г. достиг 1095 единиц реферирования. Распределение количества реферативных документов за данный промежуток времени, как интегральный показатель научного интереса исследователей в динамике, представлен на рис. 1.

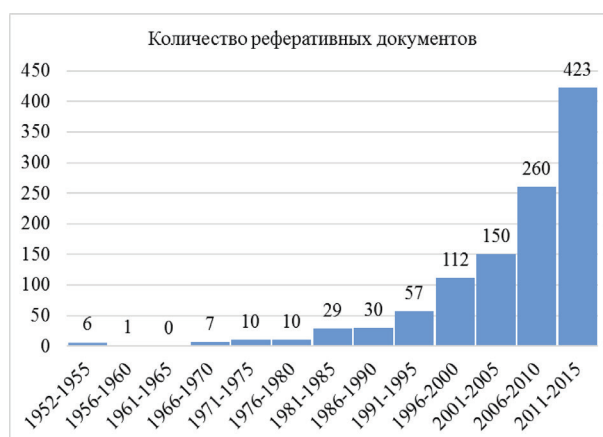


Рис. 1. Динамика распределения реферативных документов, классифицируемых по ключевому словосочетанию «*steroidal saponin*», за период с 1952 по 2015 г.

В динамике изучаемого периода (с 1952 по 2015 г.) интерес к изучению СС вплоть до периода с 1981 по 1985 г. был недостаточным: вклад по научно-практическим статьям за период с 1952 по 1980 г. составляет 3,11%. В дальнейшем резко увеличилось число научно-практических публикаций по исследованию СС. Так, в 2000-х годах общее число работ по СС составило 833 (76,03%). Однако данный числовой показатель незначителен по сравнению с числом публикаций по изучению других РБАИС.

К первым упоминаниям в научно-практической литературе структуры СС, датированным 1952 г., относятся следующие статьи: E. S. Rothman, M. E. Wall, H. A. Walens о стероидных сапогенинах и гидролизе стероидных сапонинов [2]; E. S. Rothman, M. E. Wall, C. R. Eddy о стероидных сапогенинах и структуре стероидных сапонинов [3]; M. E. Wall, C. R. Eddy, M. L. McClennan, M. E. Klumpp о детекции и оценке стероидных сапогенинов в растительных тканях [4]; M. M. Krider, M. E. Wall о стероидных сапогенинах и их ферментном гидролизе [5].

С 1952 по 2015 г. по всем реферативным документам наибольшую публикационную активность при изучении СС имеют следующие авторы: Y. Miki — 73 реферативных документа; Y. Sashida — 69; L. P. Kang — 37; B. P. Ma — 36; M. Kuroda — 30; C. Q. Xiong — 26; Y. Zhao — 23; и др.

Основными источниками (научно-практические журналы) по статьям, посвященным изучению СС, являются следующие: *Phytochemistry* («Фитохимия») — 108 (9,86%) реферативных документов; *Chemical and pharmaceutical bulletin* («Химический и фармацевтический бюллетень») — 37 (3,38%); *Journal of natural products* («Журнал природных веществ») — 36 (3,29%) документов; *Steroids* («Стероиды») — 35 (3,20%) документов; *Planta Medica* («Планта Медика») — 31 (2,83%) документ» и др.

Основные исследовательские направления и предпочтения по изучению СС свидетельствуют о том, что наибольшее число реферативных документов отмечены в предметных областях: *pharmacology, toxicology and pharmacy* (фармакология, токсикология и фармация) — 550 (50,23%) документов; *chemistry* (химия) — 524 (47,85%) документа; *biochemistry, genetics and molecular biology* (биохимия, генетика и молекулярная биология) — 500 (45,66%) документов; *agricultural and biological sciences* (сельскохозяйственные и биологические науки) — 388 (35,43%)

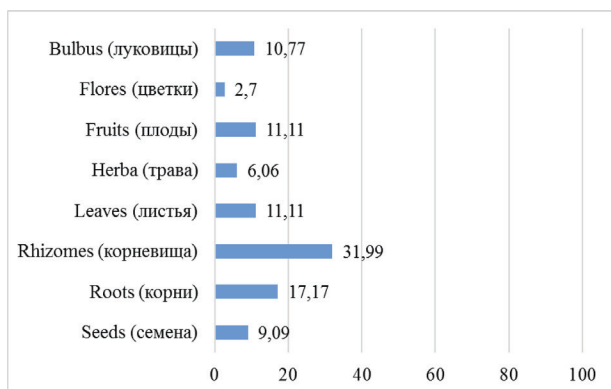


Рис. 2. Соотношение количества научно-практических статей, посвященных изучению различных органов растительных организмов, на предмет исследования стероидных сапонинов, %

документов; medicine (медицина) — 281 (25,66%) документ; chemical engineering (химический инжиниринг) — 50 (4,57%) документов; и др. Необходимо отметить, что исследовательские работы часто носят смежный характер и проводятся на стыке наук.

За указанный временной период внимание исследователей СС привлекали несколько направлений. Так, объектом анализа при исследовании СС было растительное сырье (в том числе нефармакопейное), анализ проводился как по качественному критерию,

так и по количественной составляющей. Исследовались как нативные соединения, так и их дериваты. Изучалась химическая структура (идентификация) методами хроматографии с применением масс-спектрометрического детектора. Приводились методики анализа, как качественного, так и количественного. Наименьшее количество научных направлений изучения СС связано с их влиянием на иммунитет, изучением стероидного ядра как химической основы СС, исследованием энантиомеров СС, использованием в качестве аналитов грибов.

Анализ исследовательских предпочтений в сфере химии СС при выборе объектов исследования показывает, что наиболее часто изучаемыми являются растительные организмы (до 95,86%); бактерии — 4%; наименьшее количество объектов исследования приходится на плодовые тела грибов — 0,14%.

Соотношение количества научных статей, посвященных изучению различных органов растительных организмов по исследованию СС, представлено на рис. 2. Самой исследуемой морфологической группой являются подземные органы растительных организмов — 59,93%.

Наиболее цитируемые источники по изучению СС представлены в табл. 1.

Наибольшая цитируемость научных статей по СС связана с изучением атомно-абсорбционной спектроскопии по изотопу углерода-13 в структуре стероидных сапогенинов и СС; исследованием и оценкой стероидных сапогенинов в тканях растений;

Таблица 1

**Структура распределения наиболее цитируемых источников в реферативных документах по основным научным направлениям при исследовании стероидных сапонинов по ключевым словам и словосочетаниям (1952–2015 гг.) \***

Научная статья	Количество цитат (цитируемость), абс.
P. K Agrawal and al. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal sapogenins and steroidal saponins [14]	529
M. E. Wall and al. Detection and estimation of steroidal sapogenins in plant tissue	162
S. B. Mahato and al. Steroid saponins [15]	153
Y. Wang and al. Effects of <i>Yucca schidigera</i> extract on fermentation and degradation of steroidal saponins in the rumen simulation technique (RUSITEC) [16]	100
W. Yan and al. Steroidal saponins from fruits of <i>Tribulus terrestris</i> [17]	89
G. Wu and al. Steroidal glycosides from <i>Tribulus terrestris</i> [18]	60
S. Saito and al. New steroidal saponins from the rhizomes of <i>Anemarrhena asphodeloides</i> BUNGE (Liliaceae) [19]	50
X.-C. Li and al. Steroidal saponins from <i>Chlorophytum malayense</i> [20]	49
I. Kitagawa, M. Kobayashi. Saponin and sapogenol. XXVI. Steroidal saponins from the starfish <i>Acanthaster planci</i> L. (Crown of Thorns). (2) Structure of the major saponin thornasteroside A [21]	42
G. R. Pettit and al. Isolation and structure of cytostatic steroidal saponins from the African medicinal plant <i>Balanites aegyptica</i> [22]	40
A. Yokosuka, Y. Mimaki, Y. Sashida. Spirostanol saponins from the rhizomes of <i>Tacca chantrieri</i> and their cytotoxic activity [23]	38
U. Mahmood and al. Torvonin-A, a spirostane saponin from <i>Solanum torvum</i> leaves [24]	35
Y. Mimaki, Y. Sashida. Steroidal saponins from the bulbs of <i>Lilium brownii</i> [25]	35
J. Kesselmeier, B. Urban. Subcellular localization of saponins in green and etiolated leaves and green protoplasts of oat ( <i>Avena sativa</i> L.) [26]	27
S. Ikegami and al. Structure of glycoside B2, a steroidal saponin in the ovary of the starfish, <i>Asterias amurensis</i> [27]	21
E. P. Kostadinova and al. Phenylethanoids, iridoids and a spirostanol saponin from <i>Veronica turrilliana</i> [28]	20
S. B. Mahato and al. Steroidal saponins from <i>Dioscorea floribunda</i> : Structures of floribundasaponins A and B [29]	20
S. C. Sharma and al. Steroidal saponins of <i>Asparagus adscendens</i> [30]	19

Примечание: \* — данные представлены в ранжированном виде по степени убывания абсолютных значений.

химической структурой СС; изучением вопросов ферментативной экстракции и разрушением СС в моделируемых условиях; изучением структуры и свойств отдельных представителей СС из лекарственных растений; локализацией СС в клеточных и субклеточных структурах. О наличии неизменного интереса к СС свидетельствуют высокие показатели цитируемости (более 100 цитат), касающейся обобщения научного материала строения и свойств СС [6].

Однако количество цитируемых статей по СС значительно меньше, например, по сравнению с цитируемостью других классов РБАИС растительного и грибного происхождения (полисахариды).

Согласно научным литературным данным, СС классифицируются на два класса: производные спиростана и фуростана, а также соответствующие им гликозиды, так как у 3-го атома углерода стероидного ядра СС имеется спиртовый гидроксил, который легко вступает в реакции гликозилирования с полуацетальными гидроксильными группами различных природных моносахаров. Наибольшую цитируемость статей по СС производных спиростана имеет статья К. Ну и соавт. по исследованию трех спиростаноловых стероидных гликозидов корневищ *Dioscorea collettii* var. *hyp-*

*glauca* и их противоопухолевой активности [7]. Второе место занимает статья Р. К. Agrawal об изучении стереохимических параметров нескольких видов спиростаноловых стероидных сапогенинов и СС в F-кольце стероидного ядра [8]. Наиболее цитируемыми по фуростаноловым СС являются работы Р. К. Agrawal о стереоизомерии замещенных металлами в 27-м положении стероидного ядра фуростаноловых сапонинов методом ЯМР-спектроскопии [9] и об ориентации метиленовой группы в 27-м положении стероидного ядра в зависимости от гликозилирования метиленовой ненасыщенной связи в 26-м положении ядра фуростаноловых СС [10]. Наименьшую цитируемость имеют: статья Х.Х. Liu и соавт. о новых спиростаноловых сапонинов, выделенных из корневищ растения *Paris mairei* [11], и статья Х. Pang и соавт. о двух новых фуростаноловых сапонинов, выделенных из семян *Trigonella foenum-graecum* [12, 13].

При изучении реферативных документов на предмет отнесения растительных организмов, содержащих СС, по группам семейств можно выделить наиболее изученные семейства растений, содержащие СС (табл. 2).

Таблица 2

Структура распределения реферативных документов по семействам растительных организмов, содержащих стероидные сапонины (1952–2015 гг.) \*

Семейство		Количество публикаций, абс. (%)
Русское название	Латинское название	
Спаржевые	Asparagaceae	127 (25,50)
Лилейные	Liliaceae	79 (15,86)
Диоскорейные	Dioscoreaceae	51 (10,24)
Парнолистниковые	Zygophyllaceae	42 (8,43)
Паслёновые	Solanaceae	38 (7,63)
Амариллисовые	Amaryllidaceae	33 (6,63)
Бобовые	Fabaceae	21 (4,22)
Смилаксовые	Smilacaceae	17 (3,43)
Ландышевые	Convallariaceae	14 (2,82)
Асфodelовые	Asphodelaceae	11 (2,22)
Кутровые	Apocynaceae	8 (1,61)
Костусовые	Costaceae	7 (1,41)
Злаки	Gramineae	6 (1,20)
Лютиковые	Ranunculaceae	6 (1,20)
Астровые	Asteraceae	5 (1,00)
Мелантиевые	Melanthiaceae	5 (1,00)
Аралиевые	Araliaceae	3 (0,60)
Пальмовые	Arecaceae	3 (0,60)
Агапантовые	Agapanthaceae	2 (0,40)
Норичниковые	Scrophulariaceae	2 (0,40)
Орхидные	Orchidaceae	2 (0,40)
Плауновые	Lycopodiaceae	2 (0,40)
Подорожниковые	Plantaginaceae	2 (0,40)
Гречишные	Polygonaceae	1 (0,20)



Семейство		Количество публикаций, абс. (%)
Русское название	Латинское название	
Колокольчиковые	Campanulaceae	1 (0,20)
Лаксманниевые	Laxmanniaceae	1 (0,20)
Луносемянниковые	Menispermaceae	1 (0,20)
Мальвовые	Malvaceae	1 (0,20)
Нартециевые	Nartheciaceae	1 (0,20)
Первоцветные	Primulaceae	1 (0,20)
Рутовые	Rutaceae	1 (0,20)
Сапидновые	Sapindaceae	1 (0,20)
Страстоцветные	Passifloraceae	1 (0,20)
Такковые	Taccaceae	1 (0,20)
Тыквенные	Cucurbitaceae	1 (0,20)

Примечание: \* — данные представлены в ранжированном виде по степени убывания абсолютных значений и их долей.

Для отдельных семейств исследуемых растительных организмов отмечается повышенный интерес, что связано с наличием у некоторых СС противоопухолевой, антипролиферативной и противовоспалительной, антитромботической активности. Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод о том, что подавляющее большинство реферативных документов, касающихся различных видов анализа СС в растительных организмах, посвящено растениям семейства Спаржевые; на втором месте — растения семейства Лилейные; на третьем — растения семейства Диоскорейные. Доля указанных семейств растительных организмов от общего количества реферативных документов РББД SciVerse Scopus, посвященных различным видам анализа на предмет наличия СС и их производных, составляет 51,60%.

Кроме того, СС обнаружены, идентифицированы и в морских организмах, а именно: в морских звездах подотряда Asterozoa, в телах мягких кораллов подотряда Scleractinia (вид *Cladiella* sp.), а также в морских губках вида *Erylus lendenfeldi*, *Genus pachasrella*, *Pandaros acanthifolium* Карибского бассейна.

Совершенствование методологии анализа структуры СС, улучшение существующих и создание новых методов исследования отражаются на качестве экспериментального материала, отраженного в научно-практических статьях (реферативных документах в РББД). Принимая во внимание особенности представленных работ при описании структуры и химии СС, мы выделили основные методы и методики анализа данного класса РБАИС (табл. 3). Химическому анализу структуры и содержания в растительных тканях СС напрямую посвящены 47 научно-практических статей, что составляет всего лишь 4,29% от всего массива реферативных документов РББД SciVerse Scopus за указанный период.

Наиболее популярным методом анализа структуры СС является ЯМР-спектроскопия в различных вариантах. Вклад в химический анализ этого метода составляет 27,66% от всех опубликованных методов анализа данного вида соединений, согласно РББД SciVerse Scopus. Второй по популярности группой схожих методов анализа СС является жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим

детектированием и высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией. Суммарный вклад данных методов анализа составляет 14,89%. Третьими по популярности и значимости методами анализа состава и содержания СС являются: высокоэффективная жидкостная хроматография с квадруполь-времяпролётным масс-спектрометрическим детектированием; ультраэффективная жидкостная хроматография с квадруполь-времяпролётным масс-спектрометрическим детектированием; высокоэффективная жидкостная хроматография с гибридом квадрупольным и времяпролётным масс-спектрометрическими детектированиями. Суммарный вклад в инструментальные методы исследования — 8,51%.

При анализе СС применяются различные виды жидкостной хроматографии и ее сочетание с другими аналитическими методами, а именно: по типу детектирования — масс-спектрометрия, спектрофотометрия, светорассеяние. По типу ионизации исследуемых молекул применялись методы электрораспыления, химической ионизации при атмосферном давлении, фотоионизации при атмосферном давлении, бомбардировка быстрыми атомами. Разрешение масс-спектрометра — высокое. Использовались масс-анализаторы разных типов: квадрупольный, времяпролётный, ионная ловушка, орбитальная ловушка, комбинация нескольких методов (тандемный или гибридный метод).

Наиболее редко применяемыми методами анализа СС были: инфракрасная спектроскопия Фурье, а также газовая хроматография, гель-хроматография, спектрофотометрия, тонкослойная хроматография, сверхкритическая флюидная хроматография, ультраэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения, высокоэффективная жидкостная хроматография с гибридом квадрупольным и времяпролётным масс-спектрометрическими детекторами.

В заключение необходимо отметить, что изученность растительных СС остается недостаточной по сравнению с другими РБАИС. Требуется расширить спектр изучаемых видов растительных организмов, совершенствовать методы и методики изолирования,

Таблица 3

## Структура распределения реферативных документов по методам и методикам анализа стероидных сапонинов (1952–2015 гг.) \*

Название метода и методики	Количество публикаций, абс. (%)
1D and 2D NMR-spectroscopy (1D и 2D ЯМР-спектроскопия) и NMR-spectroscopy (ЯМР-спектроскопия) [31–39]	13 (27,66)
Liquid chromatography — tandem mass spectrometry (жидкостная хроматография с тандемным масс-спектрометрическим детектированием) и High-performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry (высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией) [40–46]	7 (14,89)
High-performance liquid chromatography — quadrupole time-of-flight mass spectrometry (высокоэффективная жидкостная хроматография с квадруполь-времяпролётным масс-спектрометрическим детектированием), или Ultrahigh-performance liquid chromatography — quadrupole time-of-flight mass spectrometry (ультраэффективная жидкостная хроматография с квадруполь-времяпролётным масс-спектрометрическим детектированием), или Ultra-performance liquid chromatography — hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry (высокоэффективная жидкостная хроматография с гибридом квадрупольным и времяпролётным масс-спектрометрическими детекторами) [47–50]	4 (8,51)
High-performance liquid chromatography — evaporative light scattering detection (высокоэффективная жидкостная хроматография с испарительным детектированием светорассеяния) [51–53]	3 (6,38)
High-speed countercurrent chromatography — evaporative light scattering detection (сверхбыстрая противоточная хроматография с испарительным детектированием светорассеяния) [54–56]	3 (6,38)
High-performance liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry and ion trap mass spectrometry (высокоэффективная жидкостная хроматография с времяпролётным масс-спектрометрическим детектированием и масс-спектрометрическим детектированием на основе ионной ловушки) [57, 58]	3 (6,38)
High-liquid chromatography tandem multi-stage mass spectrometry (жидкостная хроматография с тандемным многостадийным масс-спектрометрическим детектированием) [59, 60]	2 (4,25)
High-performance liquid chromatography — electrospray ionization mass spectrometry (высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием с ионизацией электрораспылением) [61, 62]	2 (4,25)
High-performance countercurrent chromatography (высокоэффективная противоточная хроматография) [63]	1 (2,13)
Fourier transform-infrared spectroscopy (инфракрасная спектроскопия Фурье) [64]	1 (2,13)
Electrospray ionization and fast-atom bombardment tandem mass spectrometry (тандемная масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением и бомбардировкой быстрыми атомами) [65]	1 (2,13)
Ultra-high-performance liquid chromatography coupled with LTQ-Orbitrap mass spectrometry (ультраэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием с орбитальной ионной ловушкой) [66]	1 (2,13)
Gas liquid chromatography (газожидкостная хроматография) [67]	1 (2,13)
Gel-chromatography (гель-хроматография) [68]	1 (2,13)
Spectrophotometry (спектрофотометрия) [69]	1 (2,13)
Thin layer chromatography (тонкослойная хроматография) [70]	1 (2,13)
Supercritical fluid chromatography (сверхкритическая флюидная хроматография) [71]	1 (2,13)
Ultra-performance liquid chromatography — high-definition mass spectrometry (ультраэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения) [72]	1 (2,13)

Примечание: \* — данные представлены в ранжированном виде по степени убывания абсолютных и относительных значений.

выделения, очистки экстрактов от сопутствующих веществ, шире применять методы недеструктивного анализа (хроматографии), ИК-спектрометрию, спектрофотометрию.

**Авторский вклад:** получение данных — А.Е. Суханов; обработка данных — А.Е. Суханов, О.В. Буюклинская, Р.Г. Коптяева; написание статьи — А.Е. Суханов; утверждение рукописи для публикации — О.В. Буюклинская.

#### References (Литература)

1. Olennikov DN. Structurally functional research of biopolymers of a vegetable and basidiolate origin and perfecting of methods of their analysis: DSc diss. Ulan-Ude, 2012; 310 p. (Оленников Д.Н. Структурно-функциональное исследование биополимеров растительного и базидиального происхождения и совершенствование методов их анализа: дис. ... д-ра фарм. наук. Улан-Удэ; 2012; 310 с.)

2. Rothman ES, Wall ME, Walens H.A. Steroidal saponins. IV: Hydrolysis of steroidal saponins. Journal of the American Chemical Society 1952; 74 (22): 5791–5792.

3. Rothman ES, Wall ME., Eddy CR. Steroidal saponins. III: Structure of steroidal saponins. Journal of the American Chemical Society 1952; 74 (16): 4013–4016.

4. Wall ME, et al. Detection and estimation of steroidal saponins in plant tissue. Analytical Chemistry 1952; 24 (8): 1337–1341.

5. Krider MM, Wall ME. Steroidal saponins. V: Enzymatic hydrolysis of steroidal saponins. Journal of the American Chemical Society 1952; 74 (12): 3201.

6. Agrawal PK, Burkholz T, Jacob C. Revisit to 25R/25S stereochemical analysis of spirostane-type steroidal saponins and steroidal saponins via 1H NMR chemical shift data. Natural Product Communications 2012; 7 (6): 709–711.

7. Hu K, et al. Antineoplastic agents. I: Three spirostanol glycosides from rhizomes of *Dioscorea collettii* var. *hypoglauca*. Planta Medica 1996; 62 (6): 573–575.

8. Agrawal PK. 25R/25S stereochemistry of spirostane-type steroidal saponin and steroidal saponins via chemical shift of geminal protons of ring-F. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2003; 41 (11): 965–968.
9. Agrawal PK. Assigning stereodiversity of the 27-Me group of furostane-type steroidal saponins via NMR chemical shifts. *Steroids* 2005; 70 (10): 715–724.
10. Agrawal PK. Dependence of <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of geminal protons of glycosyloxy methylene (H2-26) on the orientation of the 27-methyl group of furostane-type steroidal saponins. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2004; 42 (11): 990–993.
11. Liu XX, et al. A new spirostanol saponin from the rhizomes of *Paris mairei*. *Chinese Chemical Letters* 2009; 20 (7): 820–822.
12. Agrawal PK, et al. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal saponin and steroidal saponins. *Phytochemistry* 1985; 24 (11): 2479–2496.
13. Pang X, et al. Two new furostanol saponins from the seeds of *Trigonella foenum-graecum*. *Journal of Asian Natural Products Research* 2011; 13 (7): 611–617.
14. Mahato SB, Ganguly AN, Sahu NP. Steroid saponins. *Phytochemistry* 1982; 21 (5): 959–978.
15. Wang Y, et al. Effects of *Yucca schidigera* extract on fermentation and degradation of steroidal saponins in the rumen simulation technique (RUSITEC). *Animal Feed Science and Technology* 1998; 74 (2): 143–153.
16. Yan W, et al. Steroidal saponins from *Tribulus terrestris*. *Phytochemistry* 1996; 42 (5): 1417–1422.
17. Wu G, et al. Steroidal glycosides from *Tribulus terrestris*. *Phytochemistry* 1996; 42 (6): 1677–1681.
18. Saito S, et al. New steroidal saponins from the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* BUNGE (Liliaceae). *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1994; 42 (11): 2342–2345.
19. Li X-C, Wang D-Z, Yang C-R. Steroidal saponins from *Chlorophytum malayense*. *Phytochemistry* 1990; 29 (12): 3893–3898.
20. Kitagawa I, Kobayashi M. Saponin and sapogenol. XXVI: Steroidal saponins from the starfish *Acanthaster planci* L. (Crown of Thorns). (2) Structure of the major saponin thornasteroside A. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1978; 26 (6): 1864–1873.
21. Pettit GR, et al. Isolation and structure of cytostatic steroidal saponins from the African medicinal plant *Balanites aegyptica*. *Journal of Natural Products* 1991; 54 (6): 1491–1502.
22. Yokosuka A, Mimaki Y, Sashida Y. Spirostanol saponins from the rhizomes of *Tacca chantrieri* and their cytotoxic activity. *Phytochemistry* 2002; 61 (1): 73–78.
23. Mahmood U, Agrawal KP, Thakur SR. Torvonin-A, a spirostane saponin from *Solanum torvum* leaves. *Phytochemistry* 1985; 24 (10): 2456–2457.
24. Mimaki Y, Sashida Y. Steroidal saponins from the bulbs of *Lilium brownii*. *Phytochemistry* 1990; 29 (7): 2267–2271.
25. Kesselmeier J, Urban B. Subcellular localization of saponins in green and etiolated leaves and green protoplasts of oat (*Avena sativa* L.). *Protoplasma* 1983; 114 (1-2): 133–140.
26. Ikegami S, Okano K, Muragaki H. Structure of glycoside B2, a steroidal saponin in the ovary of the starfish, *Asterias amurensis*. *Tetrahedron Letters* 1979; 20 (20): 1769–1772.
27. Kostadinova EP, et al. Phenylethanoids, iridoids and a spirostanol saponin from *Veronica turilliana*. *Phytochemistry* 2007; 68 (9): 1321–1326.
28. Mahato SB, Sahu NP, Ganguly AN. Steroidal saponins from *Dioscorea floribunda*: Structures of floribundasaponins A and B. *Phytochemistry* 1981; 20 (8): 1943–1946.
29. Sharma SC, Chand R, Sati OP. Steroidal saponins of *Asparagus adscendens*. *Phytochemistry* 1982; 21 (8): 2075–2078.
30. Agrawal PK. A systematic NMR approach for the determination of the molecular structure of steroidal saponins. *Advances in Experimental Medicine and Biology* 1996; 405: 299–315.
31. Challinor VL, Piacente S, De Voss JJ. NMR assignment of the absolute configuration of C-25 in furostanol steroidal saponins. *Steroids* 2012; 77 (6): 602–608.
32. Guo Z, et al. Structural elucidation and NMR spectral assignment of three new furostanol saponins from the roots of *Tupistra chinensis*. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2009; 47 (7): 613–616.
33. Hwang IH, et al. Complete NMR assignments of undegraded asterosaponins from *Asterias amurensis*. *Archives of Pharmacological Research* 2014; 37 (10): 1252–1263.
34. Kang L-P, et al. Structure elucidation and complete NMR spectral assignments of glucosylated saponins of cantalasanin I. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2012; 50 (1): 79–83.
35. Plock A, et al. Application of MS and NMR to the structure elucidation of complex sugar moieties of natural products: Exemplified by the steroidal saponin from *Yucca filamentosa* L. *Phytochemistry* 2001; 57 (3): 489–496.
36. Suo M, Yang J. Complete assignments of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopic data for three new stigmasterane glycosides from *Vernonia cumingiana*. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2009; 47 (2): 179–183.
37. Teponno RB, et al. Isolation and NMR assignment of a pennogenin glycoside from *Dioscorea bulbifera* L. var *sativa*. *Natural Product Sciences* 2006; 12 (1): 62–66.
38. Zou K, et al. Structural elucidation of four new furostanol saponins from *Tupistra chinensis* by 1D and 2D NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry* 2009; 47 (1): 87–91.
39. Duckstein SM, Stintzing FC. Comprehensive study of the phenolics and saponins from *Helleborus niger* L. leaves and stems by liquid chromatography / tandem mass spectrometry. *Chemistry and Biodiversity* 2014; 11 (2): 276–298.
40. Kong TY, et al. Liquid chromatography — tandem mass spectrometry for quantification of dioscin in rat plasma. *Mass Spectrometry Letters* 2013; 4 (3): 55–58.
41. Liu Z, et al. Development and validation of liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of six steroidal saponins in rat plasma and its application to a pharmacokinetics study. *Steroids* 2015; 96: 21–29.
42. Patil D, et al. HPLC/Tandem mass spectrometric studies on steroidal saponins: An example of quantitative determination of shatavarin IV from dietary supplements containing *Asparagus racemosus*. *Journal of AOAC International* 2014; 97 (6): 1497–1502.
43. Sun Y, et al. Simultaneous determination of nine components in *Anemarrhena asphodeloides* by liquid chromatography — tandem mass spectrometry combined with chemometric techniques. *Journal of Separation Science* 2012; 35 (14): 1796–1807.
44. Wang B, et al. Liquid chromatography tandem mass spectrometry in study of the pharmacokinetics of six steroidal saponins in rats. *Steroids* 2013; 78 (12-13): 1164–1170.
45. Wang Y, Xu J, Qu H. Determination of three steroidal saponins from *Ophiopogon japonicus* (Liliaceae) via high performance liquid chromatography with mass spectrometry. *Natural Product Research* 2013; 27 (1): 72–75.
46. Ji X, Feng YF, Rui W. Rapid analysis of xanthenes and steroidal saponins in extract of rhizoma *anemarrhenae* by ultraperformance liquid chromatography / quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *Proceedings-2012 International Conference on Biomedical Engineering and Biotechnology* 2012; art. no. 6245158: 477–485.
47. Tang Y, et al. Quantitative comparison of multiple components in *Dioscorea nipponica* and *D. panthaica* by ultrahigh performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Phytochemical Analysis* 2013; 24 (4): 413–422.
48. Zhao Y, et al. Structure characterization and identification of steroidal saponins from the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* by ultra performance liquid chromatography and hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *International journal of mass spectrometry* 2013; 341–342: 7–17.
49. Zhu H, et al. Metabolic profiles of dioscin in rats revealed by ultra-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Biomedical Chromatography* 2015; 29 (9): 1415–1421.
50. Ganzera M, Bedir E, Khan IA. Determination of steroidal saponins in *Tribulus terrestris* by reversed-phase high-performance liquid chromatography and evaporative light scattering detection. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2001; 90 (11): 1752–1758.
51. Liang M, et al. Identification and quantification of C21 steroidal saponins from *Radix Cynanchi atrati* by high performance

liquid chromatography with evaporative light scattering detection and electrospray mass spectrometric detection. *Phytochemical Analysis* 2007; 18 (5): 428–435.

52. Lin J-T, et al. Simultaneous determination of furostanol, pennogenyl, and diosgenyl glycosides in Taiwanese rhizoma *paridis* (*Paris formosana* Hayata) by high-performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2011; 59 (5): 1587–1593.

53. Ma Q, Luo J, Kong L. Preparative isolation of steroidal saponins from garlic (*Allium sativum* L.) using high-speed countercurrent chromatography coupled with evaporative light scattering detection. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 2011; (17): 1997–2007.

54. Xiao X-H, Yuan Z-Q., Li G.-K. Separation and purification of steroidal saponins from *Paris polyphylla* by microwave-assisted extraction coupled with countercurrent chromatography using evaporative light scattering detection. *Journal of Separation Science* 2014; 37 (6): 635–641.

55. Yoon KD, et al. Application of high-speed countercurrent chromatography-evaporative light scattering detection for the separation of seven steroidal saponins from *Dioscorea villosa*. *Phytochemical Analysis* 2012; 23 (5): 462–468.

56. Wang B, et al. Separation and characterization of steroidal saponins in *Paris polyphylla* by high-performance liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry and ion trap mass spectrometry. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 2013; 36 (12): 1661–1677.

57. Wang Y, Xu J, Qu H. Structure characterization and identification steroidal saponins from *Ophiopogon japonicus* Ker-Gawler (Liliaceae) by high-performance liquid chromatography with ion trap mass spectrometry. *Phytochemical Analysis* 2011; 22 (2): 166–171.

58. Lin S, et al. Characterization of steroidal saponins in crude extract from *Dioscorea nipponica* Makino by liquid chromatography tandem multi-stage mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2007; 599 (1): 98–106.

59. Man S, et al. Characterization of steroidal saponins in saponin extract from *Paris polyphylla* by liquid chromatography tandem multi-stage mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2009; 395 (2): 495–505.

60. Ji HW, Ding XL, Tao GJ. Screening of steroidal saponins from the bulbs of *Lilium brownii* var. *colchesteri* by combination of high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry and electron impact mass spectrometry. *Se pu = Chinese journal of chromatography Zhongguo hua xue hui* 2001; 19 (5): 403–406.

61. Liu H, et al. Detection of saponins in extracts from the rhizomes of *Paris* species and prepared Chinese medicines by high performance liquid chromatography — electrospray ionization mass spectrometry. *Planta Medica* 2006; 72 (9): 835–841.

62. Choi S-J, et al. Application of high-performance countercurrent chromatography for the isolation of steroidal saponins from *Liriope plathyphylla*. *Journal of Separation Science* 2015; 38 (1): 18–24.

63. Kwon Y-K, et al. Rapid metabolic discrimination and prediction of dioscin content from African yam tubers using Fourier transform-infrared spectroscopy combined with multivariate analysis. *Food Chemistry* 2015; 166: 389–396.

64. Liang F, et al. Structural characterization of steroidal saponins by electrospray ionization and fast-atom bombardment tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2002; 16 (12): 1168–1173.

65. Liang Y, et al. Structural characterization of steroidal saponins from *Smilax trinervula* using ultra highperformance liquid chromatography coupled with LTQ-Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 2015; 974: 75–82.

66. Kimura M, et al. Quantitative analysis of sugar components in steroidal saponins by gas liquid chromatography. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1968; 16 (4): 613–617.

67. Pathberiya LG, Senadheera NS, Jansz ER. Variation of dietary fibre content and gel-chromatography profile of the fruit pulp of four morphologically different fruit types of palmyrah. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka* 2007; 35 (1): 49–51.

68. Wang Y, McAllister TA. A modified spectrophotometric assay to estimate deglycosylation of steroidal saponin to sapogenin by mixed ruminal microbes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2010; 90 (11): 1811–1818.

69. Wang L, et al. Simultaneous analysis of diosgenin and sarsasapogenin in *Asparagus officinalis* byproduct by thin layer chromatography. *Phytochemical Analysis* 2011; 22 (1): 14–17.

70. Zhao Y, et al. Analytical and semipreparative separation of 25 (R/S) — spirostanol saponin diastereomers using supercritical fluid chromatography. *Journal of Separation Science* 2013; 36 (19): 3270–3276.

71. Wu F, et al. Rapid and global detection and characterization of the constituents in Sheng Mai San by ultraperformance liquid chromatography-high-definition mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 2011; 34 (22): 3194–3199.