РАСТИТЕЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ, 2023, том 59, вып. 4, с. 439–449

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

МЕЖПОПУЛЯЦИОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ *SPIRAEA AQUILEGIFOLIA* (ROSACEAE) В РЕСПУБЛИКЕ БУРЯТИЯ

© 2023 г. В. А. Костикова[1, *], О. В. Иметхенова[2], Н. В. Петрова[3]

[1]*Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия*

[2]*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, г. Улан-Удэ, Россия*

[3]*Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: serebryakovava@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2023 г.
После доработки 25.09.2023 г.
Принята к публикации 02.10.2023 г.

С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии изучены состав и содержание полифенолов в листьях *Spiraea aquilegifolia* Pall., собранных из девяти природных ценопопуляций Республики Бурятия (Западное Забайкалье). В водно-этанольных извлечениях из листьев *S. aquilegifolia* содержится не менее 24 соединений. Из них идентифицированы три фенолкарбоновые кислоты (хлорогеновая, *n*-оксибензойная, *n*-кумаровая) и шесть флавонолов (гиперозид, изокверцитрин, авикулярин, астрагалин, кверцетин и кемпферол). Основными флавонолами в водно-этанольных экстрактах являются гиперозид (2.9–8.2 мг/г), авикулярин (3.0–5.8 мг/г) и изокверцитрин (0.8–2.5 мг/г). Выявлено, что растения из ценопопуляций, расположенных на северной границе распространения в Западном Забайкалье, отличаются более высоким содержанием фенолкарбоновых кислот (окр. с. Кома) и флавонолов (окр. с. Ключи). В листьях *S. aquilegifolia* из ценопопуляций, расположенных на восточной границе (окр. с. Кусоты и с. Заган), отмечено минимальное содержание идентифицированных фенольных соединений. Содержание идентифицированных свободных фенольных кислот и флавонолов в листьях *S. aquilegifolia* характеризовалось средними и высокими показателями, в сравнении с другими изученными представителями рода *Spiraea*, что подтверждает перспективность дальнейшего изучения состава их фенольных соединений.

Ключевые слова: Spiraea aquilegifolia, фенольные соединения, ВЭЖХ, Республика Бурятия, Западное Забайкалье

DOI: 10.31857/S0033994623040064, **EDN:** HQCNJX

Род спирея или таволга (*Spiraea* L.) относится к семейству Rosaceae Juss. и включает более 100 видов, распространенных в умеренной зоне Северного полушария. Центром видового разнообразия этого рода является Китай (до 70 видов). На территории России встречается до 25 видов, распространенных в Сибири и на Дальнем Востоке. Кроме того, представители рода *Spiraea* встречаются в Средней Азии (до 25 видов), на юге Центральной Европы (до 8 видов), в США и Канаде (до 11 видов) [1–3]. Виды рода *Spiraea* обычно произрастают на открытых пространствах: каменистых склонах гор, осыпях, в трещинах скал, по берегам рек [4]. Это неприхотливые кустарники, с большим разнообразием по форме и размерам куста, окраске и форме соцветий и листьев. Некоторые представители рода *Spiraea* широко применяются в озеленении; их используют как почвоукрепляющие растения; многие виды являются медоносами [5].

В настоящее время, представители рода *Spiraea* являются объектом фитохимических исследований. Так, из стеблей, листьев и соцветий видов этого рода выделен и идентифицирован как ряд уже известных соединений, так и специфические вторичные метаболиты [6]. Фармакологические исследования подтвердили целесообразность использование видов рода *Spiraea* в медицине и выявили их новые полезные свойства [7–9]. Экстракты и индивидуальные вещества, выделенные из надземных частей разных видов этого рода, в эксперименте проявляют сильную антиоксидантную, противовоспалительную, нейропротективную, противоопухолевую и противовирусную активности. Высокий антиоксидантный потенциал экстрактов представителей рода *Spiraea* чаще всего связывают с высоким содержанием в них полифенолов [10–13]. В связи с этим, важно располагать данными о составе и концентрации фенольных соединений у разных видов спирей.

Таволга водосборолистная (*Spiraea aquilegifolia* Pall.) – ксерофитный кустарник до 1 м высотой с коричневыми или сероватыми, тонкими, коротко опушенными, позднее – голыми, побегами. Листья до 17 мм дл., с обеих сторон коротко опушенные или почти голые, с нижней стороны сизоватые; в верхней части побегов листья ширококлиновидные, цельнокрайные, на верхушке с 3–5 лопастями, в нижней части побегов – обратноланцетные. Цветки на голых цветоножках, 2–5 мм дл., собраны по 3–6(7) в щитковидные соцветия. Венчик 6–8 мм в диам. Листовки голые или слабо опушенные, чашелистики при плодах прямостоячие. Вид относится к горно-степной группе и имеет восточно-сибирско-монгольский ареал [14]. На территории Сибири *S. aquilegifolia* встречается только в степных районах Забайкалья (бассейны рек Селенги, Ингоды, Онона, Шилки и Аргуни) [15]; играет важную ценозообразующую роль на щебнистых и каменистых склонах южной экспозиции, выступая эдификатором и содоминантом кустарниковых сообществ.

Компонентой состав и биологическая активность *S. aquilegifolia* мало изучены, данные носят фрагментарный характер. Из литературных источников известно, что *S. aquilegifolia* проявляет антибактериальные свойства [16], настой листьев этого вида в монгольской медицине применяется для промывания открытых ран [17]. Благодаря высокому содержанию протеина и клетчатки растение используется в пищевой промышленности [18]. Впервые состав фенольных соединений листьев *S. aquilegifolia* и *S. hypericifolia* L. был изучен в 2015 г. [19]. В экстракте листьев *S. aquilegifolia* было выявлено более 31 компонента, из которых идентифицированы 4 флавоноида – гиперозид (3.8 мг/г), изокверцитрин (1.5 мг/г), авикулярин (2.3 мг/г) и рутин (0.2 мг/г), а также 3 фенолкарбоновые кислоты – хлорогеновая (1.7 мг/г), оксикоричная (0.8 мг/г) и *n*-кумаровая (1.1 мг/г). Доминирующими компонентами указываются хлорогеновая, *n*-кумаровая кислоты, гиперозид, изокверцитрин и авикулярин.

Цель работы – сравнительное исследование состава и содержания флавоноидов и фенолкарбоновых кислот, содержащихся в листьях *S. aquilegifolia* из природных ценопопуляций Республики Бурятия методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Листья *S. aquilegifolia* собирали в июне–августе 2014, 2018 гг. в фазе плодоношения в 9 природных ценопопуляциях (ЦП) Западного Забайкалья (табл. 1). Ценопопуляции 1, 2, 3 и 4 находятся на северной границе распространения вида в Западном Забайкалье; ценопопуляции 5, 6 и 7 – на восточной границе; ценопопуляции 8 и 9 – на южной (рис. 1). В каждой ценопопуляции с 5–10 типичных растений *S. aquilegifolia* собирали по одной ветви из средней или верхней части куста. Листья отделяли и сушили на воздухе в тени.

Для хроматографического исследования фенольных соединений использовали 40%-ные водно-этанольные извлечения, полученные экстракцией на водяной бане. Точную навеску (0.500 г) измельченного воздушно-сухого материала экстрагировали дважды: сначала 30 мл в течение 30 мин, затем 20 мл – в течение 20 мин. После фильтрации остаток в колбе и на фильтре промывали 5 мл 40%-ного этилового спирта. После этого объединенный экстракт концентрировали в фарфоровых чашечках до 10–15 мл (точный объем). Анализ проводили в двух повторностях [20, 21].

1 мл водно-этанольного экстракта разбавляли бидистиллированной водой до 5 мл и пропускали через патрон Диапак С16 (ЗАО "БиоХимМак"). Вещества смывали с патрона небольшим количеством (3 мл) 40%-ного водно-этанольного раствора, а затем 2 мл 96%-ного этанола. Объединенный элюат пропускали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм.

Анализ фенольных соединений, содержащихся в элюате, проводили на аналитической ВЭЖХ-системе, состоящей из жидкостного хроматографа "Agilent 1200" (США) с диодно-матричным детектором, автосамплером и системой для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Колонка Zorbax SB-C18, 4.6 × 150 мм, 5 мкм. Хроматографический анализ проводили в режиме градиентного элюирования: в подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0.1%) изменялось от 31 до 33% в течение 27 мин, далее от 33 до 46% за 11 мин, затем от 46 до 56% за следующие 12 мин и от 56 до 100% за 4 мин. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Температура колонки 26 °С. Объем вводимой пробы 10 мкл. Детектирование осуществляли при длинах волн λ = 254, 270, 290, 340, 360 и 370 нм [22].

Количественное определение индивидуальных компонентов в образцах растений проводили по методу внешнего стандарта при λ = 360 нм. Для приготовления стандартных образцов применяли препараты фирмы "Fluka" и "Sigma". Стандартные растворы готовили в концентрации 10 мкг/мл. Расчет содержания фенолкарбоновых кислот проведен по хлорогеновой кислоте, флавоноидов – по рутину.

Относительное стандартное отклонение повторяемости при определении фенольных компонентов составило σr, отн = 0.011, относительное стандартное отклонение по времени удерживания у метода ВЭЖХ – 0.0018.

Таблица 1. Места сбора образцов *Spiraea aquilegifolia*
Table 1. Locations of *Spiraea aquilegifolia* sample collection

№ ЦП CP	Место сбора, дата сбора Location of the collection point, collection date
1	Республика Бурятия, Прибайкальский р-н, окр. с. Кома. Степное кустарниковое (*Spiraea aquilegifolia*) сообщество. Republic of Buryatia, Pribaikalsky district, vicinity of the village Coma. Steppe. 12.06.2018 г.
2	Республика Бурятия, окр. г. Улан-Удэ. Степное сообщество на крутом каменистом склоне. Republic of Buryatia, outskirts of Ulan-Ude. Steppe community on a steep rocky slope. 27.07.2014 г.
3	Республика Бурятия, Иволгинский р-н, окр. с. Ключи. Сосновое остепененное сообщество на пологом склоне. Republic of Buryatia, Ivolginsky district, vicinity of the village Klyuchi. Pine steppe community on a smooth hillside. 27.07.2014 г.
4	Республика Бурятия, Иволгинский р-н, окр. с. Хурумша. Дигрессионное степное кустарниковое (*Artemisia frigida*, *Spiraea aquilegifolia*) сообщество в средней части склона восточной экспозиции. Republic of Buryatia, Ivolginsky district, vicinity of the village Khurumsha. Steppe community (*Artemisia frigida*, *Spiraea aquilegifolia*) on the middle part of a slope with eastern exposure. 14.07.2018 г.
5	Республика Бурятия, Мухоршибирский р-н, окр. с. Кусоты. Степное кустарниковое (*Spiraea aquilegifolia*) сообщество в средней части склона западной экспозиции. Republic of Buryatia, Mukhorshibirsky district, vicinity of the village Kusoti. Steppe shrub (*Spiraea aquilegifolia*) community on the middle part of a slope of western exposure. 24.07.2018 г.
6	Республика Бурятия, Мухоршибирский р-н, окр. с. Заган. Степное кустарниковое (*Carex pediformis*, *Spiraea aquilegifolia*) сообщество. Republic of Buryatia, Mukhorshibirsky district, vicinity of the village Zagan. Steppe shrub community (*Carex pediformis*, *Spiraea aquilegifolia*). 03.08.2018 г.
7	Республика Бурятия, Бичуринский р-н, окр. с. Шибертуй. Степное кустарниковое (*Spiraea aquilegifolia*) сообщество Republic of Buryatia, Bichurinsky district, vicinity of the village Shibertui. Steppe shrub community (*Spiraea aquilegifolia*). 03.08.2018 г.
8	Республика Бурятия, Кяхтинский р-н, окр. д. Усть-Кяхта, гора Битухай. Степное сообщество на каменистом склоне. Republic of Buryatia, Kyakhtinsky district, vicinity of the village Ust-Kyakhta, Mount Bitukhay. Steppe community on a rocky slope. 28.07.2014 г.
9	Республика Бурятия, Кяхтинский р-н, окр. д. Усть-Кяхта, гора Черная. Злаково-разнотравное остепненное луговое сообщество на щебнисто-каменистом склоне. Republic of Buryatia, Kyakhtinsky district, vicinity of the village Ust-Kyakhta, Mount Chernaya. Steppe rocky slope. Mixed-grass meadow steppe community on a rubble-stony slope. 29.07.2014 г.

Примечание: ЦП – номер ценопопуляции.
Note: CP – coenopopulation number.

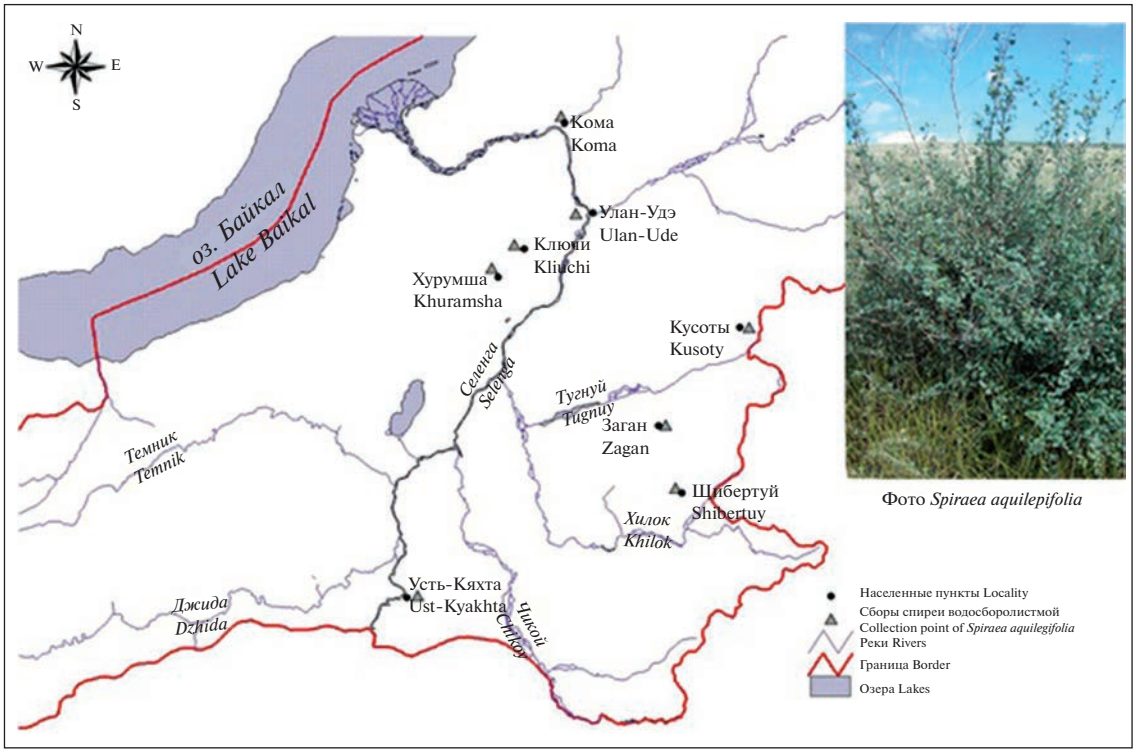

Рис. 1. Места сбора исследованных образцов.
Fig. 1. Location of the sampling sites.

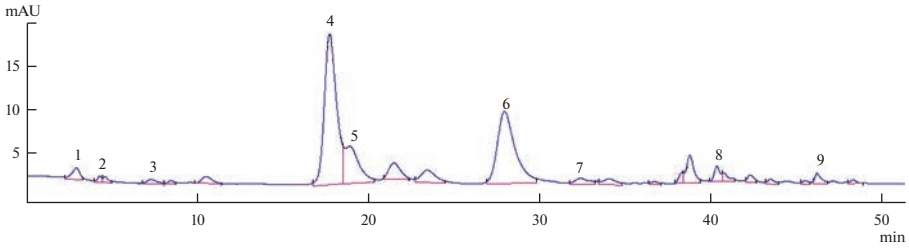

Рис. 2. Хроматограмма водно-этанольного извлечения из листьев *Spiraea aquilegifolia* (ЦП 3) при 360 нм.
По горизонтали: время удерживания, мин; *по вертикали* – сигнал детектора, единица оптической плотности. Номера пиков на хроматограмме соответствуют номерам пиков в табл. 2.
Fig. 2. Chromatogram of aqueous ethanol extract of the leaves of *Spiraea aquilegifolia* (Cenopopulation 3) at 360 nm.
X-axis: retention time, min; *y-axis* – the detector signal, the unit of optical density. The peak numbers in the chromatogram correspond to the peak numbers in Table 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На основании УФ-спектров и сопоставления времени удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временем удерживания пиков стандартных образцов в составе фенольных соединений в листьях *S. aquilegifolia* идентифицировано не менее 24 соединений, из которых основными являются хлорогеновая, *п*-оксибензойная, *п*-кумаровая кислоты и флавонолы – гиперозид, изокверцитрин, авикулярин, астрагалин, кверцетин и кемпферол (табл. 2; рис. 2). Гликозид кемпферола астрагалин и агликоны флавонолов кверцетин и кемпферол, а также *п*-оксибензойная кислота в экстрактах *S. aquilegifolia* обнаружены впервые. Рутин, идентифицированный ранее в листьях *S. aquilegifolia* Е.А. Карповой и О.В. Иметхеновой [19], в изученных нами образцах не выявлен.

Проведенные межпопуляционные исследования состава и содержания фенольных соединений в листьях *S. aquilegifolia* показали, что содержание изучаемых групп фенольных соединений варьирует в широких пределах (табл. 2). Концентрации фенолокислот у *S. aquilegifolia* в среднем из девяти популяций составили 0.2 ± 0.1 мг/г (*п*-оксибензойная кислота), 0.2 ± 0.1 мг/г (*п*-кумаровая кислота), и 0.5 ± 0.3 мг/г (хлорогеновая кислота). Содержание флавонолов оказалось несколько выше по сравнению с кислотами: 5.4 ± ± 1.7 мг/г (гиперозид), 4.2 ± 1.1 мг/г (авикуля-

Таблица 2. Состав и содержание фенольных соединений в листьях *Spiraea aquilegifolia* (мг/г воздушно-сухого сырья) из природных популяций Западного Забайкалья
Table 2. Composition and content of phenolic compounds in *Spiraea aquilegifolia* leaves (mg/g, air-dried raw materials) from natural populations of Western Transbaikalia

№ пика Peak №	Соединение Compound	Время удерживания (t_R), мин Retention time (t_R), min	Образец Sample								
			ЦП 1 CP 1	ЦП 2 CP 2	ЦП 3 CP 3	ЦП 4 CP 4	ЦП 5 CP 5	ЦП 6 CP 6	ЦП 7 CP 7	ЦП 8 CP 8	ЦП 9 CP 9
1	Хлорогеновая кислота Chlorogenic acid	3.2	0.9 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.5 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.6 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.8 ± 0.0
2	*n*-оксибензойная кислота *p*-hydroxybenzoic acid	4.3	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.00	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
3	*n*-кумаровая кислота *p*-coumaric acid	7.9	0.2 ± 0.0	н.о. n.d.	0.2 ± 0.0	0.23 ± 0.01	н.о. n.d.	н.о. n.d.	0.2 ± 0.0	0.10 ± 0	0.12 ± 0
4	Гиперозид Hyperoside	18.0	6.8 ± 0.2	4.8 ± 0.2	8.2 ± 0.3	5.7 ± 0.2	2.9 ± 0.1	3.5 ± 0.1	6.6 ± 0.2	4.5 ± 0.2	5.3 ± 0.2
5	Изокверцитрин Isoquercitrin	19.3	2.3 ± 0.1	0.9 ± 0.0	2.5 ± 0.1	2.3 ± 0.1	0.8 ± 0.0	1.3 ± 0.0	1.1 ± 0.0	1.5 ± 0.1	1.8 ± 0.1
6	Авикулярин Avicularin	28.4	5.1 ± 0.2	2.9 ± 0.1	5.8 ± 0.2	4.7 ± 0.2	3.2 ± 0.1	3.1 ± 0.1	5.2 ± 0.2	4.5 ± 0.2	3.2 ± 0.1
7	Астрагалин Astragalin	32.5	н.о. n.d.	0.6 ± 0.0	0.6 ± 0.0	0.6 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.4 ± 0.0
8	Кверцетин Quercetin	40.6	1.4 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.6 ± 0.0
9	Кемпферол Kaempferol	46.4	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Суммарное содержание идентифицированных фенолкарбоновых кислот Content of total identified phenolic acids			1.3 ± 0.0	0.6 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.3 ± 0.00	0.3 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.5 ± 0.0	1.1 ± 0.0
Суммарное содержание идентифицированных флавонолов Content of total identified flavonols			15.8 ± 0.6	10.4 ± 0.4	18.0 ± 0.7	14.4 ± 0.5	7.9 ± 0.3	8.3 ± 0.3	14.0 ± 0.5	11.8 ± 0.4	11.3 ± 0.4

Примечание: н.о. – соединение не обнаружено.
Note: n.d. – substance is not detected.

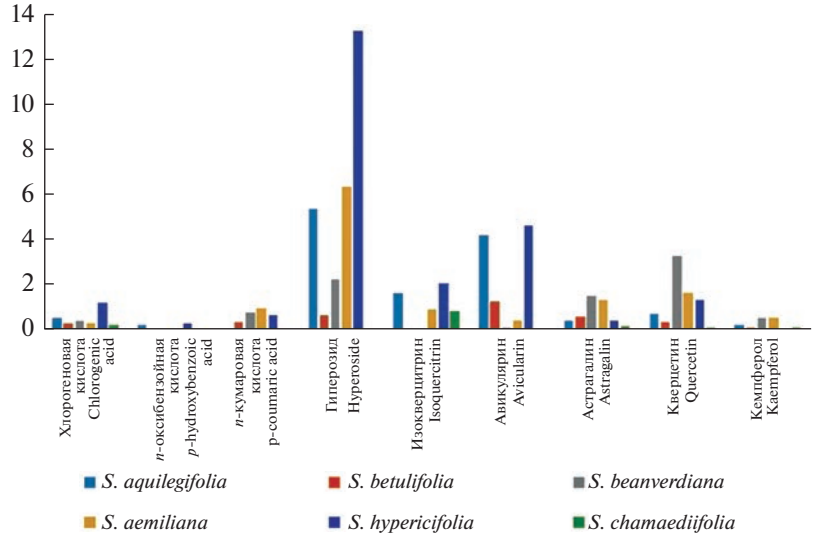

Рис. 3. Содержание идентифицированных веществ в водно-этанольных экстрактах из листьев растений рода *Spiraea*. *По горизонтали*: фенольные соединения; *по вертикали* – содержание веществ, мг/г. Значения биохимических показателей по *S. betulifolia*, *S. beauverdiana*, *S. aemiliana* [23], *S. hypericifolia* [24] и *S. chamaedryfolia* [25] взяты из литературных источников.
Fig. 3. Content of identified substances in aqueous ethanol extract from the leaves of *Spiraea* species.
X-axis: phenolic compounds; *y-axis* – substance content, mg/g. The values of biochemical parameters for *S. betulifolia*, *S. beauverdiana* and *S. aemiliana* [23], *S. hypericifolia* [24] and *S. chamaedryfolia* [25] were taken from literature data.

рин), 1.6 ± 0.7 мг/г (изокверцитрин), 0.7 ± 0.4 мг/г (кверцетин), 0.4 ± 0.1 мг/г (астрагалин) и 0.2 ± 0.1 мг/г (кемпферол).

Сравнение полученных нами данных с результатами, ранее опубликованными для других видов растений рода *Spiraea* (*S. betulifolia* Pall., *S. beauverdiana* Schneid. и *S. aemiliana* Schneid. [23], *S. hypericifolia* [24] и *S. chamaedryfolia* [25]), показаны на диаграмме (рис. 3). Качественный состав представленных фенольных соединений у *S. betulifolia*, *S. beauverdiana*, *S. aemiliana*, *S. aquilegifolia* и *S. hypericifolia* существенно не различается. Отметим, что *n*-оксибензойная кислота идентифицирована только в листьях *S. aquilegifolia* и *S. hypericifolia*. Фенольный профиль *S. chamaedryfolia* несколько отличается от профилей других видов. В экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* не обнаружены *n*-оксибензойная, *n*-кумаровая кислоты, гиперозид и авикулярин. Следует отметить, что *S. hypericifolia* отличается от других исследованных видов высоким содержанием гиперозида и авикулярина (рис. 3).

Данные, полученные другими исследователями для водно-этанольных экстрактов листьев представителей рода *Spiraea* методом ВЭЖХ, показали примерно такое же или более низкое содержание обнаруженных соединений, чем у исследуемого вида. Так, у *S. media* содержание гиперозида составляет от 1.2 до 6.6 мг/г. У *S. chamaedryfolia* содержание гиперозида составляет от 1.3 до 3.3 мг/г, а изокверцитрина – от 0 до 3.4 мг/г [26]. Подтверждается также высокое содержание фенольных соединений в экстрактах *S. hypericifolia*: от 8.7 до 13.7 мг/г гиперозида, от 5.5 до 7.9 мг/г изокверцитрина и от 3 до 4.5 мг/г авикулярина [26].

Концентрация идентифицированных свободных фенольных кислот и флавонолов у *S. aquilegifolia* характеризовалась средними и высокими показателями, что подтверждает перспективность дальнейшего изучения состава фенольных соединений этого вида.

Анализ экстрактов *S. aquilegifolia* каждой из 9 исследованных ценопопуляций Западного Забайкалья (табл. 1) по отдельности показал, что в листьях всех образцов содержатся хлорогеновая и *n*-оксибензойная кислоты, а также все идентифицированные флавонолы, кроме астрагалина. В водно-этанольных экстрактах листьев образцов, собранных в окр. г. Улан-Удэ (ЦП 2), с. Кусоты (ЦП 5) и с. Заган (ЦП 6), не выявлена *n*-кумаровая кислота, а в листьях образцов, собранных в окрестностях с. Кома (ЦП 1), не обнаружен астрагалин. Основными веществами в водно-этанольных экстрактах из листьев являются флавонолы: гиперозид (2.9–8.2 мг/г), авикулярин (3.0–5.8 мг/г) и изокверцитрин (0.8–2.5 мг/г).

Максимальное суммарное содержание идентифицированных фенолкарбоновых кислот (1.3 мг/г) выявлено в листьях *S. aquilegifolia* из самой северной ценопопуляции в окр. с. Кома (ЦП 1), минимальное (0.3 мг/г) – в восточных ценопопуляциях: в окр. с Кусоты (ЦП 5) и с. Заган (ЦП 6). Концентрация хлорогеновой кислоты оказалась выше

(0.9 мг/г) в растениях, собранных в окр. с. Кома (ЦП 1), а *n*-оксибензойной и *n*-кумаровой кислот (0.3 и 0.2 мг/г соответственно) – в растениях из окр. с. Ключи (ЦП 3).

Максимальное суммарное содержание идентифицированных флавонолов (18.0, 15.8 и 14.4 мг/г соответственно) обнаружено в растениях из северных ценопопуляций в окр. с. Ключи (ЦП 3), с. Кома (ЦП 1) и с. Хурумша (ЦП 4); минимальное (7.9 и 8.3 мг/г соответственно) – в восточных популяциях в окр. с. Кусоты (ЦП 5) и с. Заган (ЦП 6). Максимальная концентрация гиперозида (8.2 мг/г), изокверцитрина (2.5 мг/г), авикулярина (5.8 мг/г) и кемпферола (0.4 мг/г) отмечается в образце из окр. с. Ключи, астрагалина (0.6 мг/г) – в растениях, собранных в окр. с. Хурумша (ЦП 4), а кверцетина (1.4 мг/г) – в образце из окр. с. Кома (ЦП 1).

Таким образом, концентрация идентифицированных фенольных соединений в листьях растений *S. aquilegifolia* из северных ценопопуляций оказалась выше, чем в листьях растений из ценопопуляций, расположенных на юге, востоке и западе района исследований.

Выявление зависимости содержания вторичных метаболитов от места произрастания растений является одной из актуальных задач, поскольку без оценки состава и содержания биологически активных веществ невозможна качественная заготовка растительного сырья. Содержание индивидуальных фармакологически активных фенольных соединений, в особенности флавоноидов и фенолкарбоновых кислот, часто подвергается анализу у растений, собранных из различных ценопопуляций. Исследователи не пришли к единому мнению: одни показывают четкую зависимость содержания фенольных соединений от места произрастания, другие ее не фиксируют [27, 28]. Так, в листьях и цветках *Dasiphora fruticosa* (L.) Rydb. (Rosaceae) максимальное содержание гликозидов кверцетина и эллаговых соединений, а также наиболее высокие показатели антиоксидантной активности отмечены в растениях из северных районов Амурской обл. и Забайкальского края [28]. Наши исследования показали аналогичную зависимость: у образцов *S. aquilegifolia* из северных ценопопуляций Западного Забайкалья концентрация идентифицированных фенольных соединений выше. Вероятно, это связано с защитной функцией фенольных соединений и адаптивной реакцией растений на пониженные температуры. Помимо защитной функции, фенольные соединения выполняют в растениях сигнальные функции, а также участвуют в процессах дыхания и фотосинтеза [29].

Для оценки изменчивости содержания обнаруженных соединений методом ВЭЖХ, использовали эмпирическую шкалу уровней изменчивости, предложенную С.А. Мамаевым [30]. Согласно этой шкале, уровень изменчивости считается очень низким при $C_V \leq 7\%$, низким при $C_V = 8–12\%$, средним при $C_V = 13–20\%$, высоким при $C_V = 21–40\%$ и очень высоким $C_V > 40\%$.

В нашем исследовании варьирование суммарного содержания идентифицированных фенолкарбоновых кислот в листьях *S. aquilegifolia* составило 46%, а суммарного содержания флавонолов – 27%, что соответствует очень высокому и высокому уровням изменчивости. Для содержания отдельных соединений в листьях *S. aquilegifolia* также установлен высокий и очень высокий уровень коэффициента вариации. Так, для *n*-кумаровой кислоты $C_V = 33\%$, для астрагалина – 33%, для гиперозида – 31%, для авикулярина – 26%, для изокверцитрина – 41%, для *n*-оксибензойной кислоты – 42%, для кемпферола – 44%, для хлорогеновой кислоты – 56%, для кверцетина – 56%. Высокий уровень изменчивости биохимических показателей исследованного вида, вероятно, объясняется функциональным значением индивидуальных соединений и их активным участием в общих метаболических процессах [29, 31, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование состава и содержания флавоноидов и фенолкарбоновых кислот с помощью метода ВЭЖХ в листьях *Spiraea aquilegifolia* Pall. (Rosaceae) из девяти природных ценопопуляций позволило выявить 9 фенольных соединений (хлорогеновая, *n*-оксибензойная, *n*-кумаровая кислоты, гиперозид, изокверцитрин, авикулярин, астрагалин, кверцетин и кемпферол). Основными веществами в водно-этанольных экстрактах листьев являются флавонолы: гиперозид (2.9–8.2 мг/г), авикулярин (3.0–5.8 мг/г) и изокверцитрин (0.8–2.5 мг/г). Установлен высокий и очень высокий уровень межпопуляционной изменчивости исследованных биохимических показателей.

Обнаружена зависимость содержания фенольных соединений от места произрастания исследуемых растений. Более высоким содержанием фенолкарбоновых кислот и флавонолов отличаются образцы листьев *S. aquilegifolia*, собранные в ценопопуляциях, расположенных на севере района исследований. Образцы растений из ценопопуляций, расположенных на восточной границе, содержат минимальное количество идентифицированных фенольных соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-24-00310, https://rscf.ru/project/23-24-00310/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kartesz J.T.* 1994. A synonymized checklist of the vascular flora of the United States, Canada, and Greenland. Second Edition. V. 2. Portland, Oregon. 622 p.
2. *Lu L.T., Crinan A.* 2003. *Spiraea* Linnaeus. – In: Flora of China; USA. V. 9. P. 47–73. http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=2&taxon_id=131015
3. *Lis R.A.* 2014. *Spiraea*. – In: Flora of North America; New York. V. 9. P. 398–411. http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=1&taxon_id=131015
4. *Связева О.А.* 1967. Распространение древесных розоцветных в СССР (в особенности на примере рода Спирея): Автореф. дис... канд. биол. наук. Л. 24 с.
5. *Коропачинский И.Ю., Встовская Т.Н.* 2002. Древесные растения Азиатской России. Новосибирск. 707 с.
6. *Kostikova V.A., Petrova N.V.* 2021. Phytoconstituents and bioactivity of plants of the genus *Spiraea* L. (Rosaceae): a review. – Int. J. Mol. Sci. 22 (20): 11163. https://doi.org/10.3390/ijms222011163
7. *So H.S., Park R., Oh H.M., Pae H.O., Lee J.H., Chai K.Y., Chung S.Y., Chung H.T.* 1999. The methanol extract of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* root inhibits the generation of nitric oxide and superoxide in RAW 264.7 cells. – J. Ethnopharmacol. 68(1–3): 209–217. https://doi.org/10.1016/S0378-8741(99)00101-4
8. *Мирович В.М., Цыренжапов А.В., Кривошеев И.М.* 2018. Исследование противовоспалительной активности листьев спиреи средней (*Spiraea media* Franz Schmidt). – В сб.: Инновационные технологии в фармации: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной памяти доцента Пешковой В.А. Иркутск. Выпуск 5. С. 286–290.
9. *Lee B.W., Ha J.H., Shin H.G., Jeong S.H., Jeon D.B., Kim J.H., Park J.Y., Kwon H.J., Jung K., Lee W.S., Kim H.Y., Kim S.H., Jang H.J., Ryu Y.B., Lee I.C.* 2020. *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* attenuates oxidative stress and inflammatory responses in a murine model of lipopolysaccharide-induced acute lung injury and TNF-α-stimulated NCI-H292 cells. – Antioxidants. 9(3): 198. https://doi.org/10.3390/antiox9030198
10. *Park S.H., Park K.H., Oh M.H., Kim H.H., Choe K.I., Kim S.R., Park K.J., Lee M.W.* 2013. Anti-oxidative and anti-inflammatory activities of caffeoyl hemiterpene glycosides from *Spiraea prunifolia*. – Phytochemistry. 96: 430–436. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.09.017
11. *Choi E.Y., Heo S.I., Kwon Y.S., Kim M.J.* 2016. Anti-oxidant activity and anti-inflammatory effects of *Spiraea fritschiana* Schneid. extract. – Korean J. Med. Crop. Sci. 24 (1): 31–37. (In Korean) https://doi.org/10.7783/KJMCS.2016.24.1.31
12. *Костикова В.А., Шалдаева Т.М.* 2016. Биологически активные вещества и антиоксидантная активность растений рода *Spiraea* L. (Rosaceae Juss.) Дальнего Востока России. – Химия растит. сырья. 2: 73–78. https://doi.org/10.14258/jcprm.201602784
13. *Shirshova T.I., Bezmaternykh K.V., Beshlei I.V., Smirnova A.N., Oktyabr'skii O.N.* 2020. Antioxidant properties of extracts of leaves and inflorescences of *Spiraea media* Franz Schmidt from the flora of Komi republic. – Pharm. Chem. J. 54(6): 622–625. https://doi.org/10.1007/s11094-020-02246-3
14. *Малышев Л.И., Пешкова Г.А.* 1984. Особенности и генезис флоры Сибири (Предбайкалье и Забайкалье). Новосибирск. 265 с.
15. *Соколов С.Я., Связева О.А., Кубли В.А.* 1980. Ареалы деревьев и кустарников СССР. Т. 2. Гречишные–Розоцветные. Л. 142 с.
16. *Растительные ресурсы* России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. 2009. Т. 2. Семейства Actinididaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae. СПб., М. 513 с.
17. *Ганболд Э.* 2000. Флора Северной Монголии (систематика, экология, география, история развития и хозяйственное значение): Дис. ... доктора биол. наук. СПб. 608 с.
18. *Галактионов И.И.* 1955. Кормовые растения пастбищ БМАССР. В кн: Материалы по изучению производительных сил Бурят-Монгольской АССР. Улан-Удэ. С. 341–394.
19. *Карпова Е.А., Иметхенова О.В.* 2015. Фенольные соединения представителей секции *Glomerati* рода *Spiraea* флоры Сибири. – Turczaninowia. 18(4): 108–115. https://doi.org/10.14258/turczaninowia.18.4.14
20. *Высочина Г.И.* 2004. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства гречишных. Новосибирск. 240 с.
21. *Костикова В.А.* 2017. Определение оптимальных условий экстракции для исследования состава фенольных соединений *Spiraea betulifolia* Pall. методом ВЭЖХ. – Хим. растит. сырья. 1: 159–162. https://doi.org/10.14258/jcprm.2017011417
22. *Храмова Е.П., Комаревцева Е.К.* 2008. Изменчивость флавоноидного состава листьев *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) разных возрастных состояний в условиях Горного Алтая. – Раст. ресурсы. 44(3): 96–102.

23. *Костикова В.А., Кузнецов А.А., Тищенко Э.Д., Файзылхакова А.Н.* 2019. Хемотаксономическое изучение *Spiraea aemiliana* в сравнении с близкородственными видами *S. betulifolia* и *S. beauverdiana*. – Acta Biol. Sib. 5(3): 15–21. https://doi.org/10.14258/abs.v5.i3.6352
24. *Kostikova V.A., Yu S.X., Sharples M.T.* 2021. Morphological and biochemical diversity of *Spiraea hypericifolia* (Rosaceae) growing under natural conditions in Novosibirsk oblast. – In: BIO Web of Conferences. 38: 00062. https://doi.org/10.1051/bioconf/20213800062
25. *Боярских И.Г, Костикова В.А.* 2023. Изменение индивидуально-группового состава полифенолов в листьях *Lonicera caerulea* и *Spiraea chamaedryfolia* в связи с элементным составом почв и растений на ультраосновных породах. – Раст. ресурсы. 59(2): 164–179. https://doi.org/10.31857/S0033994623020048
26. *Карпова Е.А., Храмова Е.П.* 2014. Состав и содержание фенольных соединений представителей рода *Spiraea* L. в условиях техногенного загрязнения г. Новосибирска. – Сиб. экол. журн. 2(2): 283–293. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21948995
27. *Петрук А.А., Высочина Г.И.* 2019. Фенольные соединения *Polygonum aviculare* L. (Polygonaceae) из географически отдаленных популяций. – Известия вузов. Прикл. хим. и биотехн. 9 (1): 95–101. https://vuzbiochemi.elpub.ru/jour/article/view/178
28. *Андышева Е.В., Шалдаева Т.М.* 2017. Содержание фенольных соединений и антиоксидантная активность *Dasiphora fruticosa* из природных популяций верхнего Приамурья. – Бюл. Ботанич. сада-инст. ДВО РАН. 18: 1–7. https://doi.org/10.17581/bbgi1801
29. *Запрометов М.Н.* 1993. Фенольные соединения. М. 272 с.
30. *Мамаев С.А.* 1972. Формы внутривидовой изменчивости древесных растений. М. 284 с.
31. *Минаева В.Г.* 1978. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск. 255 с.
32. *Храмова Е.П., Тарасов О.В., Крылова Е.И. 2009.* Влияние радиационного фактора на изменчивость биохимических показателей на примере растений *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz. – Растит. мир Азиатской России. 2: 72–78. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13757337

Interpopulation Variability of Polyphenol Concentration in the Leaves of *Spiraea aquilegifolia* (Rosaceae) from the Republic of Buryatia

V. A. Kostikova[a], *, O. V. Imetkhenova[b], N. V. Petrova[c]

[a]*Central Siberian Botanical Garden, SB RAS, Novosibirsk, Russia*
[b]*East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia*
[c]*Komarov Botanical Institute of RAS, St. Petersburg, Russia*
**e-mail: serebryakova-va@yandex.ru*

Abstract—Composition and content of flavonoids and phenol carboxylic acids in the leaves of *Spiraea aquilegifolia* Pall. from natural populations of the Republic of Buryatia (Western Transbaikalia) are given in the article. Aqueous ethanol (40%) extracts from raw materials were used for chromatographic study of phenolic compounds. The analysis of phenolic compounds was carried out on an analytical High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) system consisting of an Agilent 1200 liquid chromatograph (USA) with a diode array detector, an autosampler, and a system for collecting and processing chromatographic data ChemStation. At least 24 phenolic compounds were identified in aqueous ethanol extracts from *Spiraea aquilegifolia* Pall. leaves by HPLC. Three acids (chlorogenic, *p*-coumaric and *p*-hydroxybenzoic) and six flavonols (hyperoside, isoquercitrin, avicularin, astragalin, quercitrin and kaempferol) were identified among them. Flavonols hyperoside (2.9–8.2 mg/g), avicularin (3.0–5.8 mg/g) and isoquercitrin (0.8–2.5 mg/g) are the main substances in aqueous ethanol extracts from leaves. Plants from populations located at the northern distribution limit in the Western Transbaikalia have a higher content of phenol carboxylic acids (near the village Koma) and flavonols (near the village Klyuchi). Plants from populations located to the eastern limit (near villages Kusoty and Zagan) have the lowest concentration of identified phenolic compounds. A high and very high level of interpopulation variability of the studied biochemical parameters has been established. This can be explained by the functional significance of the identified compounds and their active participation in general metabolic processes in the plant. The content of identified free phenolic acids and flavonols in *S. aquilegifolia* was characterized by medium and high levels, compared to other studied *Spiraea* species. This confirms the prospects for further study of the composition of phenolic compounds of *S. aquilegifolia*.

Keywords: Spiraea aquilegifolia, phenolic compounds, HPLC, Buryatia, Western Transbaikalia

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant no. 23-24-00310, https://rscf.ru/project/23-24-00310/.

REFERENCES

1. *Kartesz J.T.* 1994. A synonymized checklist of the vascular flora of the United States, Canada, and Greenland. Second Edition. V. 2. Portland, Oregon. 622 p.
2. *Lu L.T., Crinan A.* 2003. *Spiraea* Linnaeus. – In: Flora of China; USA. V. 9. P. 47–73. http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=2&taxon_id=131015
3. *Lis R.A.* 2014. *Spiraea*. – In: Flora of North America; New York. V. 9. P. 398–411. http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=1&taxon_id=131015
4. *Svyazeva O.A.* 1967. [Distribution of woody Rosaceae in the USSR (specifically by the example of the genus *Spiraea*)]. – Absrt. ... Diss. Cand. (Biology) Sci. Leningrad. 24 p. (In Russian)
5. *Koropachinskij I.Yu., Vstovskaya T.N.* 2002. [Woody plants of the Asian part of Russia]. Novosibirsk 707 p. (In Russian)
6. *Kostikova V.A., Petrova N.V.* 2021. Phytoconstituents and bioactivity of plants of the genus *Spiraea* L. (Rosaceae): a review. – Int. J. Mol. Sci. 22(20): 11163. https://doi.org/10.3390/ijms222011163
7. *So H.S., Park R., Oh H.M., Pae H.O., Lee J.H., Chai K.Y., Chung S.Y., Chung H.T.* 1999. The methanol extract of *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* root inhibits the generation of nitric oxide and superoxide in RAW 264.7 cells. – J. Ethnopharmacol. 68(1–3): 209–217. https://doi.org/10.1016/S0378-8741(99)00101-4
8. *Mirovich V.M., TSyrenzhapov A.V., Krivosheev I.M.* 2018. [Investigation of anti-inflammatory activity of *Spiraea media* Franz Schmidt.]. – In: [Innovative technologies in pharmacy: Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation, dedicated to the memory of Associate Professor V.A. Peshkova.]. Irkutsk. 5. P. 286–290 (In Russian)
9. *Lee B.W., Ha J.H., Shin H.G., Jeong S.H., Jeon D.B., Kim J.H., Park J.Y., Kwon H.J., Jung K., Lee W.S., Kim H.Y., Kim S.H., Jang H.J., Ryu Y.B., Lee I.C.* 2020. *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* attenuates oxidative stress and inflammatory responses in a murine model of lipopolysaccharide-induced acute lung injury and TNF-α-stimulated NCI-H292 cells. – Antioxidants. 9(3): 198. https://doi.org/10.3390/antiox9030198
10. *Park S.H., Park K.H., Oh M.H., Kim H.H., Choe K.I., Kim S.R., Park K.J., Lee M.W.* 2013. Anti-oxidative and anti-inflammatory activities of caffeoyl hemiterpene glycosides from *Spiraea prunifolia*. – Phytochemistry. 96: 430–436. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.09.017
11. *Choi E.Y., Heo S.I., Kwon Y.S., Kim M.J.* 2016. Anti-oxidant activity and anti-inflammatory effects of *Spiraea fritschiana* Schneid. extract. – Korean J. Med. Crop. Sci. 24(1): 31–37. https://doi.org/10.7783/KJMCS.2016.24.1.31 (In Korean)
12. *Kostikova V.A., Shaldaeva T.M.* 2017. The antioxidant activity of the Russian Far East representatives of the *Spiraea* L. (Rosaceae Juss.) genus. – Russ. J. Bioorg. Chem. 43(7): 790–794. https://doi.org/10.1134/S1068162017070081
13. *Shirshova T.I., Bezmaternykh K.V., Beshlei I.V., Smirnova A.N., Oktyabr'skii O.N.* 2020. Antioxidant properties of extracts of leaves and inflorescences of *Spiraea media* Franz Schmidt from the flora of Komi republic. – Pharm. Chem. J. 54(6): 622–625. https://doi.org/10.1007/s11094-020-02246-3
14. *Malyshev L.I., Peshkova G.A.* 1984. [Features and genesis of the flora of Siberia (Pre-Baikalia and Transbaikalia)]. Novosibirsk. 265 p. (In Russian)
15. *Sokolov S.Ya., Svyazeva O.A., Kubli V.A.* 1980. [Distribution ranges of trees and shrubs of the USSR. T. 2. Polygonaceae–Rosaceae]. Leningrad. 142 p.
16. [*Plant* Resources of Russia: Wild flowering plants and their component composition and biological activity. T. 2: Family Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae] 2009. St. Petersburg; Moscow. 513 p. (In Russian)
17. *Ganbold E.* 2000. [Flora of Northern Mongolia (taxonomy, ecology, geography, history of development and economic significance): Dis. Doct. (Biology) Sci.]. St. Petersburg. 608 p. (In Russian)
18. *Galaktionov I.I.* 1955. [Forage plants of BMASSR pastures]. – In: [Materials on the study of the productive forces of the Buryat-Mongolian Autonomous Soviet Socialist Republic]. Ulan-Ude. P. 341–394. (In Russian)
19. *Karpova E.A., Imetkhenova O.V.* 2015. Phenolic compounds of representatives of sect. *Glomerati* of genus *Spiraea* L. of the flora of Siberia. – Turczaninowia. 18(4): 108–115. https://doi.org/10.14258/turczaninowia.18.4.14 (In Russian)
20. *Vysochina G.I.* 2004. [Phenolic compounds in systematics and phylogeny of the family Polygonaceae Juss.]. Novosibirsk. 240 p. (In Russian)
21. *Kostikova V.A.* 2017. Determination of optimum conditions of extraction for investigation of composition of phenolic compounds *Spiraea betulifolia* Pall. by HPLC method. – Khimiya rastitel'nogo syr'ya. 1: 159–162. https://doi.org/10.14258/jcprm.2017011417 (In Russian)
22. *Khramova E.P., Komarevtseva E.K.* 2008. Variability of flavonoids composition in *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) leaves at different age states in the conditions of the Mountain Altai. – Rastitelnye resursy. 44(3): 96–102. (In Russian)

23. *Kostikova V.A., Kuznetsov A.A., Tishchenko E.D., Fayzylkhakova A.N.* 2019. Chemotaxonomic study of *Spiraea aemiliana* compared to the closely species *S. betulifolia* and *S. beauverdiana*. – Acta Biol. Sib. 5(3): 15–21. https://doi.org/10.14258/abs.v5.i3.6352 (In Russian)
24. *Kostikova V.A., Yu S.X., Sharples M.T.* 2021. Morphological and biochemical diversity of *Spiraea hypericifolia* (Rosaceae) growing under natural conditions in Novosibirsk oblast. – In: BIO Web of Conferences. 38: 00062. https://doi.org/10.1051/bioconf/20213800062
25. *Boyarskikh I.G., Kostikova V.A.* 2023. Changes in the individual and group composition of polyphenols in leaves of *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* and *Spiraea chamaedryfolia* as related to the chemical elements content in soil and plants on the ultra-alkaline parent rock material. – Rastitelnye resursy. 59(2): 164–179. https://doi.org/10.31857/S0033994623020048 (In Russian)
26. *Karpova E.A., Khramova E.P.* 2014. Phenolic composition and content of representatives of genus *Spiraea L.* under industrial pollution in Novosibirsk. – Cont. Probl. Ecol. 7(2): 228–236. https://doi.org/10.1134/S1995425514020073
27. *Petruk A.A., Vysochina G.I.* 2019. *Polygonum aviculare* L. (Polygonaceae) phenol compounds in geographically distant populations. – Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 9(1): 95–101. https://vuzbiochemi.elpub.ru/jour/article/view/178 (In Russian)
28. *Andysheva E.V., SHaldaeva T.M.* 2017. Phenolic compounds profile and antioxidant activity of *Dasiphora fruticosa* from upper Amur region. – Byulleten' Botanicheskogo sada-instituta DVO RAN. 18: 1–7. https://doi.org/10.17581/bbgi1801 (In Russian)
29. *Zaprometov M.N.* 1993. [Phenolic compounds]. Moscow. 272 p. (In Russian)
30. *Mamaev S.A.* 1972. [Forms of intraspecific variability of woody plants]. Moscow. 284 p. (In Russian)
31. *Minaeva V.G.* 1978. [Flavonoids in plant ontogenesis and their practical use]. Novosibirsk. 255 p. (In Russian)
32. *Khramova E.P., Tarasov O.V., Krylova E.I.* 2009. Influence of the radiation factor on variability of biochemical characters of *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz. – Flora and Vegetation of Asian Russia. 2: 72–78. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13757337