

УДК 577.13:582.711.711 (571.6)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТЕНИЯХ РОДА *SPIRAEA* L. ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© В.А. Костикова

**Ключевые слова:** *Spiraea*; высокоэффективная жидкостная хроматография; флавонолы; фенолкарбоновые кислоты.

В этанольных экстрактах растений рода *Spiraea* L., произрастающих на Дальнем Востоке России, методами высокоэффективной жидкостной хроматографии обнаружены флавонолы – кверцетин, кемпферол, астрагалин, рутин, гиперозид – и фенолкарбоновые кислоты – коричная и *n*-кумаровая. Впервые приводятся сведения о фенольных соединениях для *S. beauverdiana*, *S. dahurica* и *S. pubescens*.

### ВВЕДЕНИЕ

Широко распространенные в растительном мире фенольные соединения чрезвычайно разнообразны по биологическим функциям, вследствие чего могут конкурировать с веществами, обуславливающими существование всего живого, такими как белки, жиры и углеводы [1]. Переходя из одной формы в другую, они повсеместно вовлечены в биогеохимические циклы и играют важную роль в существовании живых организмов.

Препараты на основе фенольных соединений применяют в качестве антимикробных, противовоспалительных, желчегонных, диуретических, гипотензивных, тонизирующих, вяжущих и слабительных средств. Особенно ценятся в медицине флавоноиды и фенолкарбоновые кислоты. Поиск новых источников природных биологически активных веществ среди растений, используемых в нетрадиционной медицине, является актуальным направлением современного ресурсоведения.

Виды рода *Spiraea* L. представляют значительный интерес как растения, используемые в народной медицине и имеющие большой ресурсный потенциал. В спиреях обнаружены фенольные соединения с высокой биологической активностью: флавонолы, флавоны, флаваны, фенолкарбоновые кислоты [2–4]. В китайской медицине спиреи применяются как лекарственные растения с анальгетическими, жаропонижающими и противовоспалительными свойствами [5]. В современных исследованиях достаточно хорошо изучена биологическая активность видов рода *Spiraea*, связанная с наличием производных фенолкарбоновых кислот – антимикробная, фитотоксическая [6], а также активность ингибирования  $\alpha$ -глюкозидазы [7].

Целью настоящей работы является идентификация фенольных соединений в этанольных экстрактах из листьев дальневосточных представителей рода *Spiraea* методами ВЭЖХ.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фенольные соединения в листьях растений 11 таксонов 9 видов рода *Spiraea* L.: *S. ussuriensis* subsp. *ussuriensis* Pojark., *S. ussuriensis* subsp. *elegans* (Pojark.) V. Jakubov., *S. flexuosa* Fisch. ex. Cambess., *S. media* var. *media* Franz Schmidt., *S. media* var. *sericea* (Turcz.) Regel, *S. dahurica* (Rupr.) Maxim., *S. pubescens* Turcz., *S. beauverdiana* Schneid., *S. betulifolia* Pall., *S. salicifolia* L., *S. humilis* Pojark. определяли в образцах из природных популяций Дальнего Востока, а также в культивируемых растениях Амурского филиала Ботанического сада – института ДВО РАН (АФ БСИ ДВО РАН), собранных в 2007–2010 гг. (табл. 1). При определении таксономической принадлежности растений рода *Spiraea* пользовались системой, предложенной В.В. Якубовым [8].

Для хроматографического исследования фенольных соединений использовали этанольные извлечения из листьев, полученные экстракцией на водяной бане. Гидролиз этанольных экстрактов проводили 2н соляной кислотой (1:1) в течение двух часов при нагревании. Анализ выполняли на аналитической ВЭЖХ – системе, состоящей из жидкостного хроматографа «Agilent 1200» с диодноматричным детектором и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Разделение осуществляли на колонке Zorbax SB-C18, размером 4,6×150 мм, с диаметром частиц 5 мкм, применив градиентный режим элюирования. Вещества идентифицировали методом сравнения времени удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ спектров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальным этапом исследования фенольных соединений было изучение этанольных экстрактов из листьев растений рода *Spiraea* после гидролиза. В результате обнаружено 16 веществ фенольной природы.

Таблица 1

Место сбора исследованных видов рода <i>Spiraea</i>	
Таксон	Место сбора
Секция <i>Chamaedryon</i> Ser. DC. Prodr.	
<i>S. ussuriensis</i> subsp. <i>ussuriensis</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, окр. с. Михайловка
<i>S. ussuriensis</i> subsp. <i>elegans</i>	Амурская обл., Зейский р-н, Зейский заповедник
<i>S. flexuosa</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, АФ БСИ ДВО РАН*
<i>S. media</i> var. <i>media</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, окр. пос. Мухинка
<i>S. media</i> var. <i>sericea</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, АФ БСИ ДВО РАН*
<i>S. dahurica</i>	Амурская обл., Селемджинский р-н, окр. с. Златоустовка
<i>S. pubescens</i>	Приморский край, Хасанский р-н, заповедник «Кедровая падь»
Секция <i>Calospira</i> C. Koch. Gartenfl.	
<i>S. betulifolia</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, АФ БСИ ДВО РАН*
<i>S. beauverdiana</i>	Камчатская обл., Быстринский р-н, окр. пос. Эссо
Секция <i>Spiraria</i> Ser. DC. Prodr.	
<i>S. salicifolia</i>	Амурская обл., Бурейский р-н, окр. с. Бахерево
<i>S. humilis</i>	Амурская обл., Благовещенский р-н, АФ БСИ ДВО РАН*

Примечание: \* – материал для анализа собран на базе коллекционного участка АФ БСИ ДВО РАН.

Из них идентифицированы фенолкарбоновые кислоты – *n*-кумаровая и коричная и флавонолы – кверцетин и кемпферол. Для этих веществ получены спектральные характеристики (табл. 2, рис. 1). В табл. 2 приведены только те вещества, для которых нами получена спектральная характеристика.

В дальневосточных спиреях впервые идентифицирована методом ВЭЖХ *n*-кумаровая кислота (пик № 6), которая присутствует в гидролизатах всех исследованных нами видов спирей. Она была отмечена ранее в других видах спирей [9]. Коричная кислота была найдена В.Т. Ahn et al. [10] в листьях *S. salicifolia*. Нами она обнаружена (пик № 13) только у представителей секции *Chamaedryon* – у *S. flexuosa*, разновидностей *S. media* и подвидов *S. ussuriensis*.

Для 8 таксонов спирей Дальнего Востока: *S. media*, *S. flexuosa*, *S. ussuriensis*, *S. elegans* (= *S. ussuriensis* subsp. *S. elegans*), *S. betulifolia*, *S. salicifolia* и *S. humilis* наличие и содержание флавонолов кверцетина, кемп-

ферола и их производных были отмечены ранее [2, 11]. Для остальных таксонов рода, произрастающих на ДВР, – *S. beauverdiana*, *S. dahurica*, *S. pubescens*, *S. media* var. *sericea* – данные по флавонолам приводятся в нашей работе впервые [12]. Кверцетин (пик № 12) и кемпферол (пик № 15) содержатся в гидролизатах этанольных экстрактов растений всех изученных таксонов спирей в разных соотношениях (рис. 1).

Получены также УФ спектры для четырех не идентифицированных нами соединений (пики № 1–3, 8 и 10). Возможность определения фенольных соединений была ограничена имеющимся в наличии набором индивидуальных веществ в качестве образцов сравнения.

Следующим этапом изучения фенольных соединений было исследование нативных экстрактов листьев дальневосточных спирей методом ВЭЖХ. В них обнаружено 39 соединений, 5 из которых были определены как флавонолы – кемпферол, кверцетин, гликозиды кверцетина рутин и гиперозид, гликозид кемпферола астрагалин. Для них приведены спектральные характеристики. УФ спектры получены также для 6 других веществ, не идентифицированных нами (табл. 3, рис. 2). В табл. 3 приведены только те вещества, для которых нами получена спектральная характеристика.

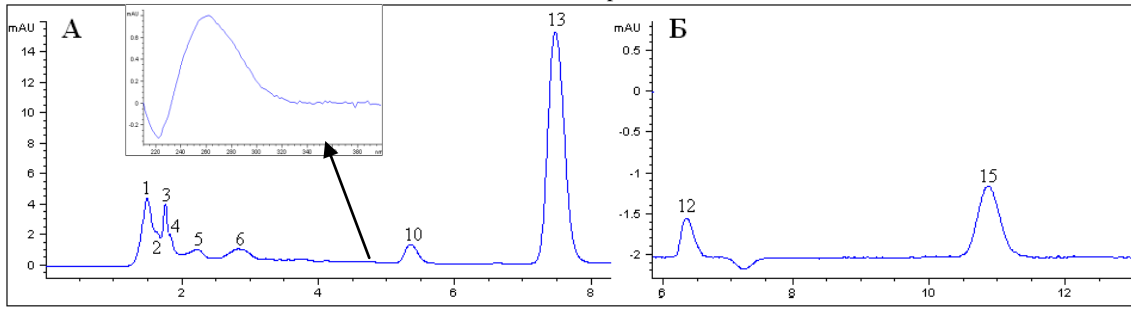
Таблица 2

Характеристика фенольных соединений, обнаруженных в гидролизатах экстрактов из листьев растений рода *Spiraea*

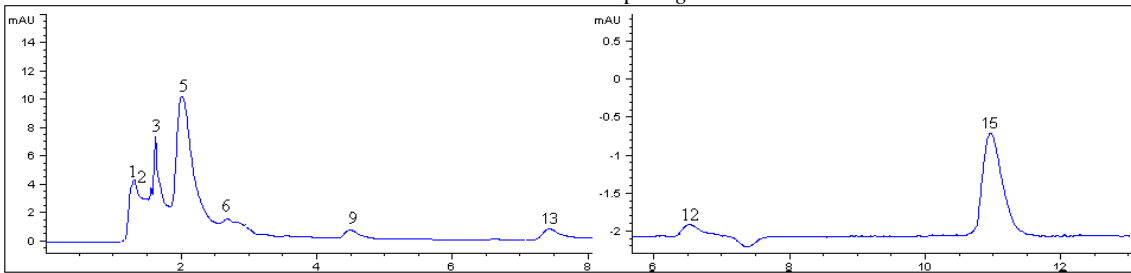
№ пика	Соединение (спектральная характеристика $\lambda_{\text{max}}$ , нм)	Время удерживания ( $t_R$ ), мин.	Спектральная характеристика $\lambda_{\text{max}}$ , нм
1	–	1,473	225, 268
2	–	1,574	250, 293, 325
3	–	1,724	235, 283, 330 пл.
6	<i>n</i> -кумаровая кислота (226, 293 пл., 310)	2,765	228, 293 пл., 310
8	–	4,169	235 пл., 282
10	–	5,338	260
12	кверцетин (255, 372)	6,592	255, 372
13	коричная кислота (216, 278)	7,397	216, 278
15	кемпферол (225, 265, 370)	11,136	225, 266, 370

Примечание: «–» – вещество не идентифицировано.

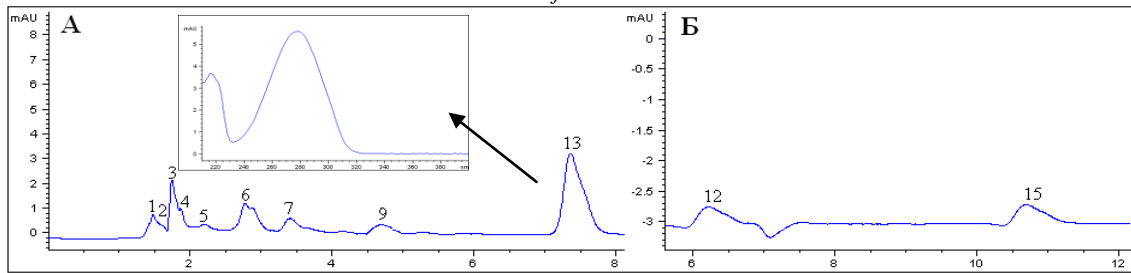
1. *S. ussuriensis* subsp. *ussuriensis*



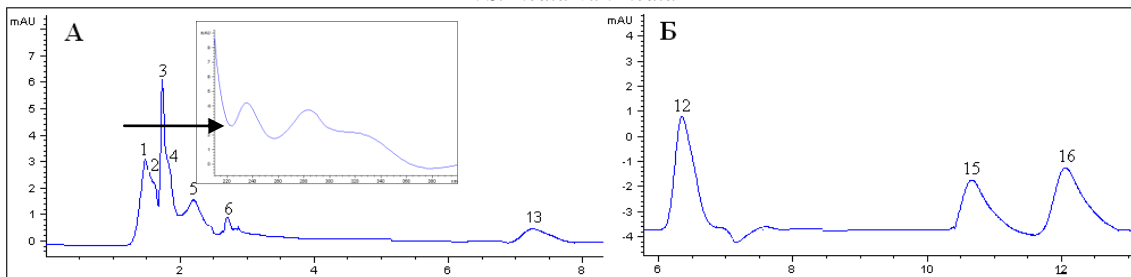
2. *S. ussuriensis* subsp. *elegans*



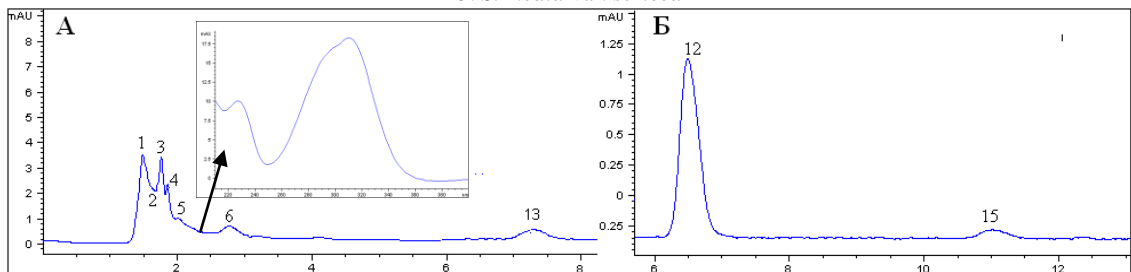
3. *S. flexuosa*

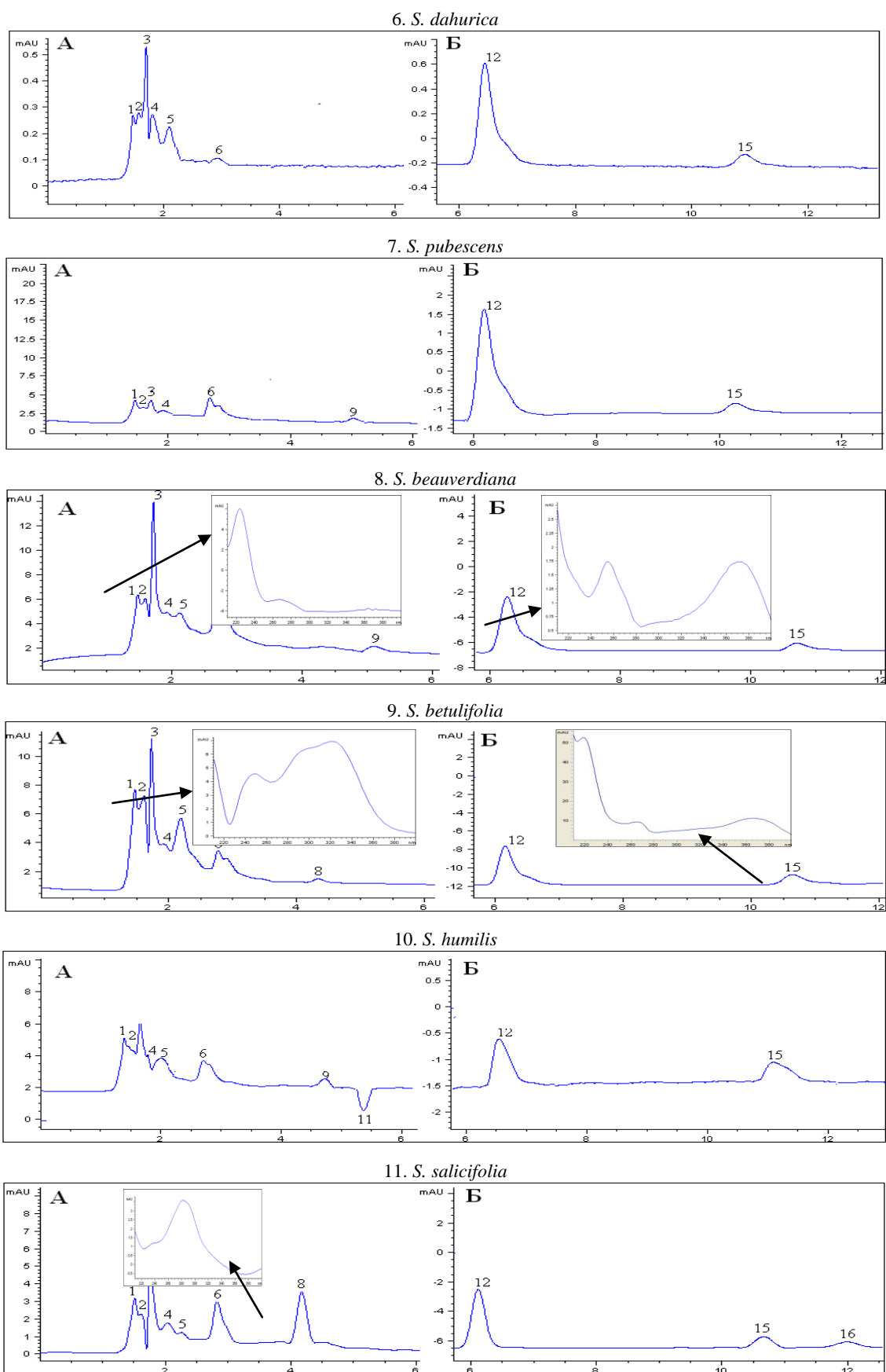


4. *S. media* var. *media*



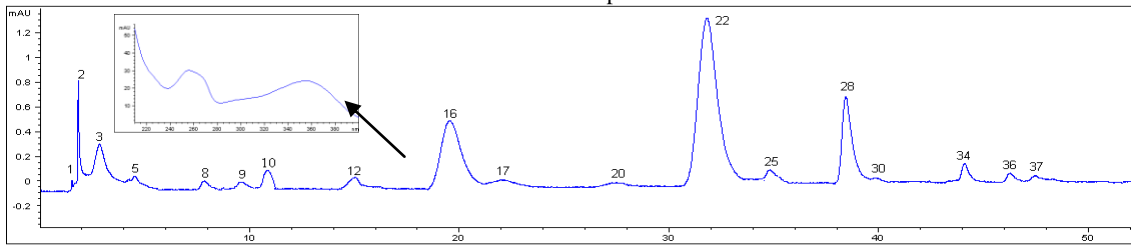
5. *S. media* var. *sericea*



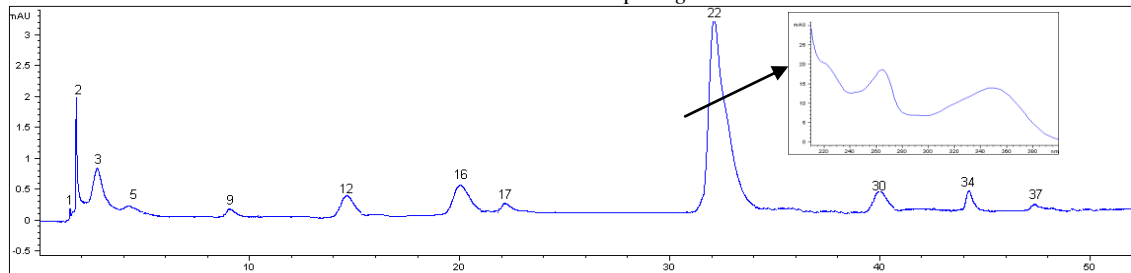


**Рис. 1.** Хроматограммы гидролизатов этанольных экстрактов листьев растений рода *Spiraea* при А – 270 нм и Б – 370 нм и УФ спектры веществ. По оси абсцисс – время удерживания, мин.; по оси ординат – оптическая плотность

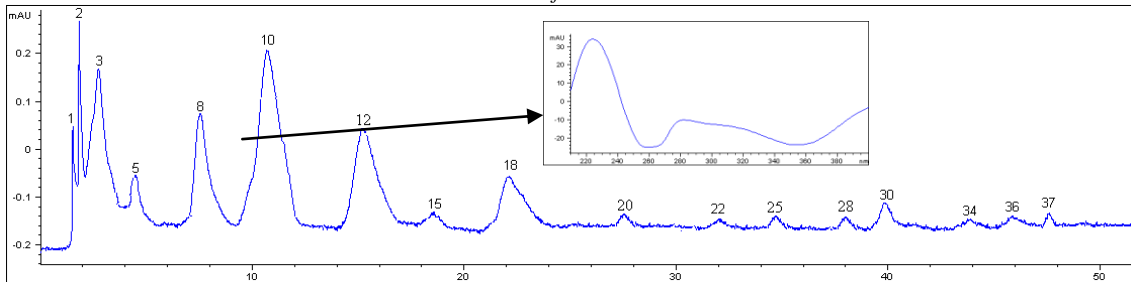
1. *S. ussuriensis* subsp. *ussuriensis*



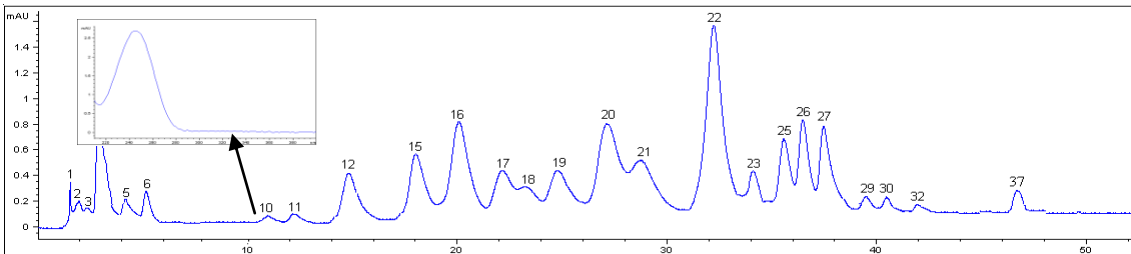
2. *S. ussuriensis* subsp. *elegans*



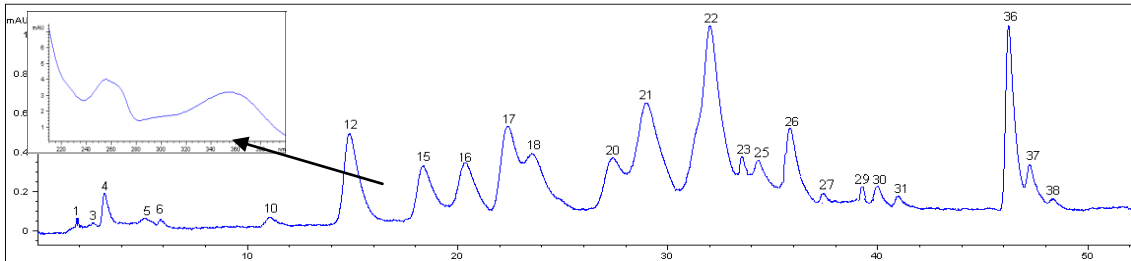
3. *S. flexuosa*



4. *S. media* var. *media*



5. *S. media* var. *sericea*



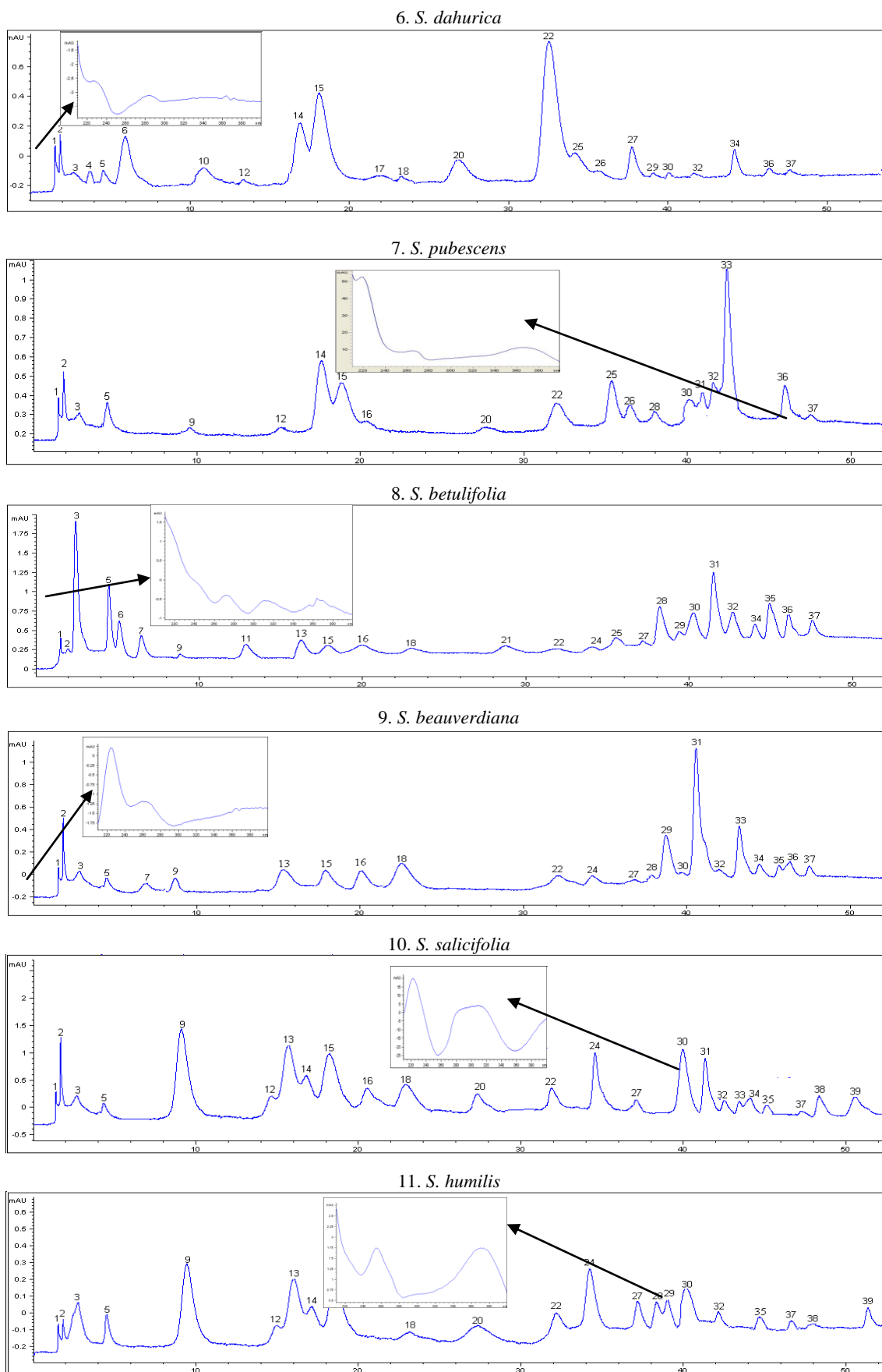


Рис. 2. Хроматограммы этанольных экстрактов листьев растений рода *Spiraea* при 340 нм и УФ спектры веществ. По оси абсцисс – время удерживания, мин.; по оси ординат – оптическая плотность

Таблица 3

Характеристика фенольных соединений, обнаруженных в экстрактах растений рода *Spiraea*

№ пика	Соединение (спектральная характеристика $\lambda_{\text{max}}$ , нм)	Время удерживания ( $t_R$ ), мин.	Спектральная характеристика $\lambda_{\text{max}}$ , нм
1	–	1,605	225, 263
2	–	1,832	227, 285
3	–	2,984	245 пл., 273, 310
10	–	10,85	225, 280, 315 пл.
11	–	12,851	245
15	гиперозид (256, 368 пл., 355)	18,374	255, 268 пл., 355
16	рутин (256, 356)	20,320	256, 358
22	астрагалин (267, 300 пл., 350)	32,024	265, 300 пл., 350
30	кверцетин (255, 372)	40,218	255, 372
31	–	41,400	223, 278, 315
37	кемпферол (225, 265, 370)	47,150	225, 266, 370

Примечание: «–» – вещество не идентифицировано.

Кемпферол, кверцетин, астрагалин, гиперозид и рутин указываются для листьев и соцветий *S. media*, *S. salicifolia* [13]. Для остальных дальневосточных спирей данные по наличию астрагалина, гиперозида и рутина приводятся впервые. Три соединения – астрагалин (пик № 22), кверцетин (пик № 30) и кемпферол (пик № 37) присутствуют в экстрактах всех изученных таксонов спирей. Гиперозид (пик № 15) обнаружен в экстрактах всех спирей, кроме подвидов *S. ussuriensis*. Рутин (пик № 16) выявлен у *S. beauverdiana*, *S. betulifolia*, разновидностей *S. media*, подвидов *S. ussuriensis*, *S. pubescens* и *S. salicifolia*.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в этанольных экстрактах дальневосточных спирей обнаружены методами высокоэффективной жидкостной хроматографии флавонолы и фенолкарбоновые кислоты. Коричная кислота идентифицирована нами только у представителей секции *Chamaedryon* – у *S. flexuosa*, разновидностей *S. media* и подвидов *S. ussuriensis*; *n*-кумаровая кислота присутствует в экстрактах всех исследованных нами видов спирей. Кверцетин, кемпферол и астрагалин выявлены в экстрактах всех изученных таксонов спирей, гиперозид – в

экстрактах всех спирей, кроме подвидов *S. ussuriensis*. Рутин присутствует в экстрактах *S. beauverdiana*, *S. betulifolia*, разновидностей *S. media*, подвидов *S. ussuriensis*, *S. pubescens* и *S. salicifolia*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
2. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Hydraginaceae – Haloragaceae. Л.: Наука, 1987. С. 99-101.
3. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 2. Семейства Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae. Санкт-Петербург; Москва: Товарищ. науч. изданий КМК, 2009. С. 246-247.
4. Mughal U.R., Mehmood R., Malik A., Alia B., Tareen R.B. Flavonoid Constituents from *Spiraea brahuica* // Helvetica Chimica Acta. 2012. V. 95. P. 100-105.
5. Xie Z.W. Quanguo Zhongcaoyao Huibian (A Collection of Chinese Herbal Drugs). 2<sup>nd</sup> ed. People's Hygenic Publishing House. Beijing, 1996. P. 514-515.
6. Hiradate S., Morita S., Sugie H., Fuji Y., Harada J. Phytotoxic cinnamoyl glucosides from *Spiraea thunbergii* // Phytochem. 2004. V. 65. P. 731-739.
7. Yoshida K., Hishida A., Iida O., Hosokawa K., Kawabata J. Highly oxygenated monoterpene acylglucosides from *Spiraea cantoniensis* // J. Nat. Prod. 2010. V. 73. № 5. P. 814-817.
8. Якубов В.В. Род Таволга – *Spiraea* L. // Сосудистые растения советского Дальнего Востока. СПб.: Наука, 1996. Т. 8. С. 130-136.
9. Lin L.-C., Chou C.-J., Yang L.-M. Chemical constituents from the fruit of *Spiraea formosana* // Chinese Pharmaceutical Journal. 1999. V. 51. № 4. P. 299-305.
10. Ahn B.T., Oh K.J., Park S.K., Chung S.G., Cho E.H., Kim J.G., Ro J.S., Lee K.S. Phenolic compounds from leaves of *Spiraea salicifolia* // Saengyak Hakhoechi. 1996. V. 27. № 3. P. 178-183.
11. Карпова Е.А., Полякова Т.А. Содержание фенольных соединений в некоторых видах рода *Spiraea* L. // Проблема и стратегия сохранения биоразнообразия растительного мира Северной Азии: материалы Всерос. конф. Новосибирск: Офсет, 2009. С. 106-108.
12. Серебрякова В.А. (Костикова В.А.), Высочина Г.И. Исследование состава и содержания биологически активных веществ у представителей рода *Spiraea* L. (*Rosaceae* Juss.) Дальнего Востока // Растит. мир Азиатской России. 2011. № 2 (8). С. 120-124.
13. Hörhammer L., Hänsel R., Endress W. Über die Flavonglycoside der Gallungen *Filipendula* und *Spiraea* // Arch. Pharm. 1956. Bd. 289. № 3. S. 133-140.

Поступила в редакцию 24 сентября 2012 г.

#### Kostikova V.A. RESEARCH OF PHENOLIC COMPOUNDS IN PLANTS OF GENUS *SPIRAEA* L. OF RUSSIAN FAR EAST BY METHODS OF HIGH EFFECTIVE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Flavonols (quercetin, kaempferol, astragaline, rutin, hyperoside) and phenolcarboxylic acid (cinnamic and *n*-coumaric) in ethanol extracts of plants of the genus *Spiraea* L., grown in the Far East of Russia are detected by methods of a high performance liquid chromatography. Information about the phenolic compounds for *S. beauverdiana*, *S. dahurica* and *S. pubescens* are given for the first time.

**Key words:** *Spiraea*; high effective liquid chromatography (HPLC); flavonols; phenolcarboxylic acid.