

УДК: 582.711.711: 543.068.7

Дослідження вторинних метаболітів ксерофітних видів роду *Spiraea* L. (Rosaceae) флори України

Н.М.Белемець¹, В.П.Грахов², М.М.Федорончук³, З.Г.Бонюк¹, О.П.Паламарчук²

¹Ботанічний сад ім. акад. О.В.Фоміна ННЦ «Інститут біології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка (Київ, Україна)

²Національний ботанічний сад ім. М.М.Гришка НАН України (Київ, Україна)

³Інститут ботаніки імені М.Г.Холодного НАН України (Київ, Україна)
botsad_fomin@ukr.net

Метою даної роботи була оцінка біологічно активних речовин листків ксерофітних видів таволг: *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L., *S. litwinowii* Dobroc. флори України, серед яких останній вид – ендемічний. Наведені ботанічні характеристики досліджуваних таволг та профілі негідролізованих екстрактивних речовин, отримані методом ВЕРХ з діодно-матричним детектуванням. Показано, що фізіологічно сформовані листки цих рослин, окрім типових речовин – водорозчинних органічних і амінокислот з одного боку та хлорофілів, каротиноїдів та фосфоліпідів з іншого – містять великий пул середньополярних вторинних метаболітів фенольної природи. Серед них охарактеризовано похідні коричневої та оксикоричних кислот, катехіни й проантоціанідини, флавонол-глікозиди. Обговорюються виявлені розбіжності в складі фенольних метаболітів та їх хемотаксономічне значення. Досліджені види слід вважати рослинами, в значній кількості продукуєними біологічно активні фенольні сполуки з актуальним прикладним вивченням.

Ключові слова: *Spiraea*, ксерофітні види, флора України, *S. crenata*, *S. hypericifolia*, *S. litwinowii*, вторинні метаболіти, фенольні сполуки, ВЕРХ.

Исследования вторичных метаболитов ксерофитных видов рода *Spiraea* L. (Rosaceae) флоры Украины

Н.М.Белемец, В.П.Грахов, Н.М.Федорончук, З.Г.Бонюк, Е.П.Паламарчук

Целью данной работы была оценка биологически активных веществ листьев ксерофитных видов таволг *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L., *S. litwinowii* Dobroc. флоры Украины, среди которых последний является эндемичным. Приведены ботанические характеристики исследуемых таволг и профили негидролизированных экстрактивных веществ, полученных методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием. Показано, что физиологически сформированные листья этих растений, кроме типичных веществ – водорастворимых органических и аминокислот с одной стороны и хлорофиллов, каротиноидов и фосфолипидов с другой – содержат большой пул среднеполярных вторичных метаболитов фенольной природы. Среди них охарактеризованы производные коричневой и оксикоричных кислот, катехины и проантоцианидины, флавонол-гликозиды. Обсуждаются выявленные различия в составе фенольных метаболитов и их хемотаксономическое значение. Исследованные виды следует считать растениями, в значительном количестве продуцирующими биологически активные фенольные соединения с актуальным прикладным изучением.

Ключевые слова: *Spiraea*, ксерофитные виды, флора Украины, *S. crenata*, *S. hypericifolia*, *S. litwinowii*, вторичные метаболиты, фенольные соединения, ВЭЖХ.

Study on the secondary metabolites of xerophytic species of *Spiraea* L. (Rosaceae) genus from Ukraine flora

N.M.Belemets, V.P.Grakhov, M.M.Fedoronchuk, Z.G.Bonyuk, O.P.Palamarchuk

The objective of this work was to evaluate the biologically active components in the leaves of xerophytic species of *Spiraea* L. genus from Ukrainian flora, *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L., *S. litwinowii* Dobroc., among them the latter is endemic. Botanical characteristics of the studied meadowsweet species and the profiles of unhydrolyzed extractable substances obtained by HPLC with diode-array detection are presented. It has been shown that physiologically formed leaves of these plants, besides the typical substances – water-soluble organic and amino acids on the one hand, and chlorophylls, carotenoids and phospholipids on the other – contain the huge middle-polar pool of secondary metabolites of phenolic origin. Among them a number of groups were characterized, viz.

cinnamic and hydroxycinnamic acids derivatives, catechins and proanthocyanidins, flavonol glycosides. The revealed differences in the composition of phenolic metabolites and their chemotaxonomic importance are discussed. The investigated species should be considered as plants, producing the considerable amount of biologically active phenolic compounds with urgent study of application.

Key words: *Spiraea*, xerophytic species, Ukraine flora, *S. crenata*, *S. hypericifolia*, *S. litwinowii*, secondary metabolites, phenolic compounds, HPLC.

Вступ

Рід таволга *Spiraea* L. належить до родини *Rosaceae* Juss. й охоплює понад 90 видів, що поширені у помірній зоні Північної півкулі з центром різноманіття видів у Східній Азії. Види роду широко використовуються в озелененні – це декоративні кущі з тривалим періодом цвітіння. Водночас представники роду *Spiraea* містять біологічно активні речовини – флавоноли, катехіни, оксикоричні кислоти, терпеноїди, терпенові алкалоїди та інші, котрі зумовлюють протизапальні, анальгетичні й жарознижувальні, а також антиоксидантні, антитромбоцитарні, нейропротекторні, антимікробні і протипухлинні властивості. Достатньо згадати, що із екстрактів верби *Salix alba* L. та *Spiraea salicifolia* L. в XIX ст. вперше виділили саліцин та саліцилову кислоту, а етимологічний зв'язок «аспірин» і «спірея» – безсумнівний. В традиційній східній медицині корені, кора й листки азійських видів таволг використовуються здавна. Так, молоді листки, плоди та коріння деяких видів застосовують як сечогінні, детоксикантні та знеболюючі засоби, а також для лікування запалень, кашлю, головного й зубного болю (Нao et al., 2003). До того, в Південній Азії олія з деревини *Spiraea*, отримана в результаті термічної обробки, вживається при дерматозах, а квітки – для стимулювання абортів (Khan, Khatoon, 2007).

В Україні відомі сім природних видів *Spiraea* (Доброчаєва, 1954), серед них як ксерофітні види: *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L., *S. litwinowii* Dobroc., так і види тайгового елементу *S. media* Franz Schmidt, *S. pikoviensis* Besser, *S. polonica* Blocki, *S. ulmifolia* Scop. ex Cambess. Дані про біохімічний склад цих видів, як продуцентів флавоноїдів та інших біологічно активних сполук, у противагу західноєвропейським та азійським видам, нечисленні, а існуючі фармакологічні характеристики дуже поверхневі. В літературних джерелах є окремі відомості про лікарські властивості *S. crenata* та *S. hypericifolia* (Соколов, 1987). До дослідження ми залучили ксерофітні види таволг флори України, до яких належить ендемічний вид *S. litwinowii*, будь-які фітохімічні дослідження якого взагалі не проводилися.

Метою даної роботи було провести оцінку біологічно активних речовин, насамперед вторинних метаболітів, котрі мають фармакологічну й хемотаксономічну значимість, екстрагованих із фізіологічно сформованих листків *S. crenata*, *S. hypericifolia*, *S. litwinowii* флори України.

Об'єкти і методи дослідження

Поліморфний рід *Spiraea* представлений в експозиціях Ботанічного саду ім. акад. О.В.Фоміна як вузьколокальними ендеміками, так і видами з широким євразійським ареалом. В колекції кожен з видів представлено кількома зразками.

Spiraea crenata – таволга зарубчаста. Вид з широким ареалом: західні, південні і частково центральні райони Європи; частина Середнього і Південного Уралу; Кавказ; Західний та Східний Сибір; Північний і Центральний Казахстан; Туреччина, Іран (Связева, 1980). В Україні поширена в лісостеповій та степовій частинах, зрідка на Поліссі та в Закарпатті. Включений до регіональних списків рідкісних рослин Київської, Одеської, Харківської областей. Кущі 1,3–1,6 м заввишки, проекція крони 1,0×1,3 м, з тонкими пряморослими серединними гонами і дугоподібно-зігнутими крайовими. Пагони тонко ребристі, опушені, коричневі до червоно-бурих, потім сірі. Кора відшаровується. Бруньки широко-плоско-яйцеподібні, опушені. Цвіте рясно в другій-третьій декаді травня впродовж 10–12 діб. Насіння розсіюється у кінці липня – серпні. У Ботанічному саду зразки рослин завезені із басейну р. Південний Буг, поблизу с. Голосків Кривоозерського району Миколаївської обл. (Гревцова та ін., 2005).

Spiraea hypericifolia – таволга звіробоелиста. Вид має широкий ареал в Євразії, поширений на Кавказі, в Середній Азії, Монголії. В Україні зростає переважно у південних і південно-східних лісостепових та степових районах по кам'янистих степових схилах, гранітних відслоненнях (Доброчаєва, 1954). У Криму вид трапляється в горах Парагильмен, Чатир-Даг, Великий Агармиш (гербарій YALT). Включений до регіональних списків рідкісних рослин Житомирської, Запорізької,

Одеської, Полтавської, Сумської областей (Офіційні переліки..., 2012). Сучасні зразки рослин у Ботанічному саду вирощені з насіння, що отримали з Новосибірська у 1984 р.; із Дніпропетровської обл. – виходи гранітів на околиці с. Демурино-Варварівка (2005 р.); Житомирської обл. (2013 р.). Кущі 1,7–2,2 м заввишки, проекція крони 2,9×3,5 м. Розпускання бруньок – з середини березня. Цвіте до розпускання листків у третій декаді квітня, тривалість цвітіння 5–7 діб. Насіння починає розсіюватися в кінці травня. Зразки для дослідження відбирали з рослини, яка була завезена із Житомирської обл., околиць с. Великі Кошарища у 2013 р.

Spiraea litwinowii – таволга Литвинова. Ендемічний вид природної флори України, поширений переважно у північно-східних лісостепових районах, по схилах балок та ярів, узліссях, у степах. Ареал *S. litwinowii* знаходиться в межах ареалу *S. crenata*, але значно вужчий і обмежується вододілом між Дніпром і Волгою (Доброчаєва, 1954). Вид включено до регіональних списків рідкісних рослин Дніпропетровської, Донецької, Луганської й Харківської областей. У Ботанічний сад рослини завезено із заповідника «Гальчина Гора» Липецької обл. (1983 р.) і «Стрільцівський Степ» Луганської обл. (1990 р.). Кущі 1,7 м заввишки, проекція крони 1,5×1,7 м, з голими коричневими або світло-коричневими гонами. Бруньки дрібні, округлі, вкриті кількома парами лусочок, не опушені. Цвіте рясно у травні впродовж 10–12 діб. Насіння розсіюється в серпні. Зразки для досліджень відбирали з рослини, яка була завезена із заповідника «Стрільцівський степ» Луганської обл.

Дослідження проводили у Центрі колективного користування приладами «Високоєфективна рідинна хроматографія» (ЦКПП «ВЕРХ») Національного ботанічного саду ім. М.М.Гришка НАН України у липні–серпні 2013 р. Сформовані листки відбирали у другій половині дня з однієї рослини виділеного зразка, з середнього ярусу крони по периметру, у фазу – початок плодоношення. Подрібнені свіжозібрані листки екстрагували метанолом протягом доби в захищеному від світла місці в пропорції 1 г на 10 мл відповідно. Далі екстракти зберігали не більше одного-двох тижнів при температурі нижче –15°C, а перед аналізом фільтрували крізь щільний (0,2 μm) тефлоновий шприцевий фільтр. Фракціонування й гідроліз екстрактів не проводили, щоб уникнути появи артефактів, особливо фенольної природи.

Профілювання вторинних метаболітів листків таволг проводили методом обернено-фазової високоєфективної рідинної хроматографії. Розділення зразків проводили на хроматографічній системі Agilent 1100 з 4-канальним насосом, вакуумним дегазатором, автосамплером, термостатом колонок та діодно-матричним детектором. Використовували двох-елюентну схему (елюент А=0,05 М водний розчин ортофосфорної кислоти H₃PO₄; В=метанол /всі елюенти й добавки Sigma-Aldrich, градація чистоти HPLC, градієнт/) на колонці Thermo Scientific Hypersil™ BDS C₁₈, 3 μm, 2.1×100 mm з паспортною роздільною здатністю понад 12 000 т.т. Об'єм зразка 5 μl, термостатування колонки при 20°C, швидкість потоку 0,2 мл/хв, час аналізу до 80 хв, профіль елюювання – широкосмуговий лінійний градієнт від 10% В в А до 100% В за 30 хв, далі ізократа В, з прискоренням потоку до 0,5 мл/хв та підвищенням температури колонки до 40°C. Детектування на довжинах хвиль 206, 254, 300, 350 та 450 нм для визначення більшості органічних сполук (в т.ч. терпеноїдів), більшості речовин ароматичної природи, фенілпропаноїдів (оксикоричні кислоти та лігнани), флавоноїдів (флаволи й флавоноли), каротиноїдів і хлорофілів, відповідно. Для всіх речовин реєстрували спектри поглинання в ультрафіолетовому та видимому діапазонах з метою встановлення природи вторинних метаболітів і віднесення хроматографічних піків до певних груп речовин. До того ж, для перевірки діапазонів часу утримання, спектрів і приблизної оцінки вмісту використовували стандарти хлорогенової кислоти, рутину та β-ситостерину (LGC Standards /United Kingdom, Head Office/, www.lgcstandards.com). Останній використовувався як ліпофільний компонент з малою мольною екстинкцією. Це не є точною хімічною ідентифікацією, проте високо імовірним припущенням, яке базується на хроматографічній поведінці та спектрах поглинання розділених компонентів. Так, флавоноли характеризуються двома вираженими максимумами при 260 й 350 нм, а оксикоричні кислоти великим (часто з плечем) максимумом при 300–320 нм. Сама коричне й оксибензойні кислоти та лігнани мають максимум поглинання біля 280–300 нм (Dictionary of Natural Products, 2007, 2014). Відтворюваність роботи приладу та режиму хроматографування контролювали, застосовуючи реперну суміш дев'яти алкіл-фенонів (Sigma-Aldrich Co., www.sigmaaldrich.com) від ацетофенону до міристофенону. При цьому похибка введення зразка не перевищувала 2%, а відхилення часу утримання в основному діапазоні – 5%. Для серії зразків екстрактів листків таволг задля досягнення максимального розділення компонентів проводили оптимізацію хроматографічного режиму, фінальні робочі параметри якого наведені вище. В оптимізованому режимі хроматографування корисних зразків повторювали через

кілька днів. Оскільки при короткохвильовому УФ детектуванні (206 нм) неможливо повністю виключити дрейф базової лінії при підвищенні доли метанолу в елюенті та артефакти, від хроматограм зразків віднімалася «холоста» хроматограма (subtraction blank run). В такому вигляді хроматограми представлені графічно. Для оцінки вмісту речовин використовували висоти та площі піків на відповідних довжинах хвиль детектування. Опрацювання й візуалізацію хроматограм та спектрів поглинання проводили за допомогою програм Agilent ChemStation® та CorelDraw®.

Результати та обговорення

Відомі компоненти видів *Spiraea* представлені фенольними та терпеноїдними сполуками, серед яких прості бензальдегіди й бензойні кислоти (саліциловий альдегід та кислота, інші оксibenзойні кислоти) та прості фенілпропаноїди (глюкозиди коричної кислоти та похідні оксикоричних кислот /хлорогенова та ін./), неолігнани (спіраформіни А, В, С, D), флавані (катехіни та проантоціанідини) та глікозиди флавонолів кверцетину й кемпферолу (спіраєїн тощо), гемі- й монотерпеноїди та їх кон'югати з коричними кислотами (спіраєїн), атизанові дитерпеноїди (неглікозидовані ацетати та лактони), цембранові дитерпенові алкалоїди, стероїдні алкалоїди (спіраєїн) й інші речовини (Dictionary of Natural Products, 2007, 2014). Найбільш вивченим у фітохімічному аспекті є видовий комплекс *Spiraea japonica* L.f., в якому представлені гетизинові та атизинові дитерпенові алкалоїди й атизанові дитерпени (20, 37 та 7 речовин, відповідно, виділених протягом 1964–2001 рр.), декотрі з них мають гарні перспективи фармакологічного використання, а також є внутрішньовидовими хемотаксономічними маркерами (Li et al., 2002; Hao et al., 2003).

Фенольні компоненти, що представляють значну, якщо не більшу частину вторинних метаболітів таволг, також тривалий час привертають багато уваги. Так, наприклад, номенклатурний тип (*typus*) *Spiraea salicifolia* виявив базовий набір фенольних сполук, а саме коричну, п-кумарову та п-метоксикоричну кислоти, глюкозиди кавової й о-кумарової кислот, до того ж два (моно- й ди-) глікозиди кверцетину (Byung Tae Ahn et al., 1996). Іншим гарно дослідженим об'єктом є *S. thunbergii* Sieb. ex Blume. Її листки, зібрані влітку, містять величезну кількість кон'югатів цис-коричної кислоти, названі *cis-CG* і *cis-BCG* (перший є глюкозидом, другий – з додатково приєднаним фрагментом гемітерпеноїду, знаний як спіраєїн), відомих фітотоксичністю та сильною алелопатичною активністю (Comprehensive Natural Products II..., 2010). Охарактеризовані й інші кон'югати коричної, а також оксикоричних кислот (кавової і п-кумарової) (Hiradate et al., 2004). Подібний спектр фенілпропаноїдів спостерігається і для *S. prunifolia* Siebold & Zucc. (Morita et al., 2005).

Як зазначено вище, таволги заслуговують на увагу також і як продуценти значної кількості флавоноїдів – глікозидів кверцетину й кемпферолу. Висока мінливість в якісному й кількісному складі агліконів флавоноїдів, а також оксibenзойних й оксикоричних кислот виявлена для багатьох видів таволг, котрі одночасно значно відрізняються вмістом похідних коричної кислоти. Зокрема в листках *S. crenata* останніх дуже багато, а у *S. hypericifolia* ці речовини практично відсутні. Варіабельність фенольного пулу *Spiraea* має важливе хемотаксономічне значення (Карпова, Лаптева, 2014).

В нашому дослідженні, щоб уникнути артефактів, не проводили жорсткий кислотний гідроліз. Це стосується насамперед хімічної деградації проантоціанідинів (Amagowicz, Pegg, 2006) до катехінів, антоціанідинів та оксibenзойних кислот. Не застосовували також і м'який ферментативний гідроліз з причини частого неповного проходження і, як наслідок, викривлення складу фенолів. Широкозмугове градієнтне елюювання дозволяє достатньо ефективно розділити нативні компоненти екстрактів листків, зокрема й фенольні. Інша справа – складність вторинних метаболітів екстрактів не дозволяє виконати повну хімічну ідентифікацію. В такому разі детектування по поглинанню в УФ та видимому діапазоні більшість розділених компонентів однозначно можна віднести до певних груп, що зазначено в методиці (рис. 1).

За даними нашого дослідження (табл. 1, рис. 1) листки досліджених трьох видів таволг, окрім типових речовин – водорозчинних органічних і амінокислот з одного боку та хлорофілів, каротиноїдів, стеринів та фосфоліпідів з іншого – містять величезний пул середньополярних вторинних метаболітів головним чином фенольної, а не терпеноїдної природи. Незважаючи на загальну ксерофітну ознаку, *S. hypericifolia* та *S. litwinowii* виявили високу подібність в негідролізованому пулі вторинних, насамперед фенольних, метаболітів, в той час як *S. crenata* продемонструвала істотну відмінність.

По-перше, таволга зарубчаста містить понад десяток компонентів, котрі за спектральними даними найвірогідніше співвідносяться з дериватами коричної кислоти (також простими фенолами, оксibenзойними кислотами й, імовірно, неолігнанами). Ці речовини майже відсутні у складі двох інших

досліджуваних таволг. Припускаючи хемотаксономічне значення похідних коричної кислоти, можна констатувати віддаленість останніх двох видів таволг від першого. По-друге, *S. crenata* містить не менше трьох сполук флаванової природи (катехинів та проантоціанідинів) і, враховуючи їх невисоку молярну екстинкцію, з досить великим вмістом. Для двох інших видів *Spiraea* флавани в складі листків не спостерігаються.

Таблиця 1.

Вторинні метаболіти екстрактів листків *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L. та *S. litwinowii* Dobroc. Відносний вміст [†] та кількість речовин (верхній індекс) [‡]. Для деяких компонентів остання не вказана.

Групи речовин	Види таволг			Позначки на хроматограмах
	<i>S. crenata</i> L.	<i>S. hypericifolia</i> L.	<i>S. litwinowii</i> Dobroc.	
кон'югати коричної, оксибензойної кислоти і неолігнани	+++++ ^{>11}			B
похідні оксикоричних кислот (кавової, п-кумарової та ін.)	++ ^{>4}	+++++ ^{>19}	+++++ ^{>10}	C
флавани (катехіни та проантоціанідини)	++ ^{>3}			D
флавонол-глікозиди	+++++ ^{>2}	+++++ ^{>2}	+++++ ^{>3}	F
терпеноїдні глікозиди	++	+	++	T
фосфоліпіди	+	+	+	PL
стерини	++	+	++	S
хлорофіли	+	+	++	X
каротиноїди	+	+	+	Y
тригліцериди	+	+	+	TAG

Примітки: [†] – 5-бальна шкала (+++++ є приблизною оцінкою вмісту 1000 ppm і вище); [‡] – всього піків, що інтегруються з робочими параметрами, інтерпретується як «не менше».

Характерною особливістю *S. hypericifolia* та *S. litwinowii* є великий вміст в листках похідних оксикоричних кислот (п-кумарової, кавової та, можливо, о-кумарової), понад 19 та 10 речовин відповідно. У противагу попереднім видам, *S. crenata* містить близько чотирьох сполук цієї групи в значно меншій кількості.

Флавоноїди досліджених таволг не різноманітні, проте, вірогідно, присутні в суттєвих кількостях (порядку 1–2 % в перерахунку на суху масу), що дозволяє вважати ці види флавоноїд-продуруючими рослинами. Вони представлені, насамперед, основним флавонол-глікозидом та одним-двома міноними. При цьому основний компонент *S. crenata* та *S. hypericifolia*, імовірно, є кверцетин-моноглікозидом, а *S. litwinowii* – кемпферол-моноглікозидом. Відносний вміст флавонол-глікозидів в останньому виді дещо менше. Різниця в складі флавонол-глікозидів також дає підставу розглядати їх як хемотаксономічні маркери і констатувати таксономічну віддаленість *S. litwinowii*.

Як вже відмічено, ми не визначили суттєвої кількості й різноманіття терпеноїдів у *S. crenata*, *S. hypericifolia* та *S. litwinowii*. До того ж, тут ми не обговорюємо інші, насамперед ліпофільні групи речовин, хоча окреме дослідження, наприклад, мембранних стеринів або каротиноїдів (каротинів та ксантофілів) було б актуальним.

Щодо значення отриманих даних, слід зауважити наступне.

Широкий спектр біологічної активності флавоноїдів загально визнаний (Корулькин и др., 2007). Для *Spiraea* заслуговує на увагу хемотаксономічна значимість флавоноїдів та інших фенольних сполук. Класичний підхід в хемотаксономії таволг базується, головним чином, на складі флавоноїдних глікозидів (Kim, Lee, 1993), однак дані, отримані в такий спосіб, не завжди узгоджуються з морфолого-анатомічними. Науковці з Центрального сибірського ботанічного саду СО РАН і Амурського філіалу ботанічного саду-інституту ДВО РАН (Карпова, Полякова, 2009, 2012; Карпова и др., 2011; Костикова, Высочина, 2012) показали, що мінливості складу флавоноїдів та додатково й інших фенольних сполук азійських видів *Spiraea* можна з успіхом використовувати не тільки як хемотаксономічні (таксоноспецифічність), а й інші (еколого-фізіологічні) маркери.

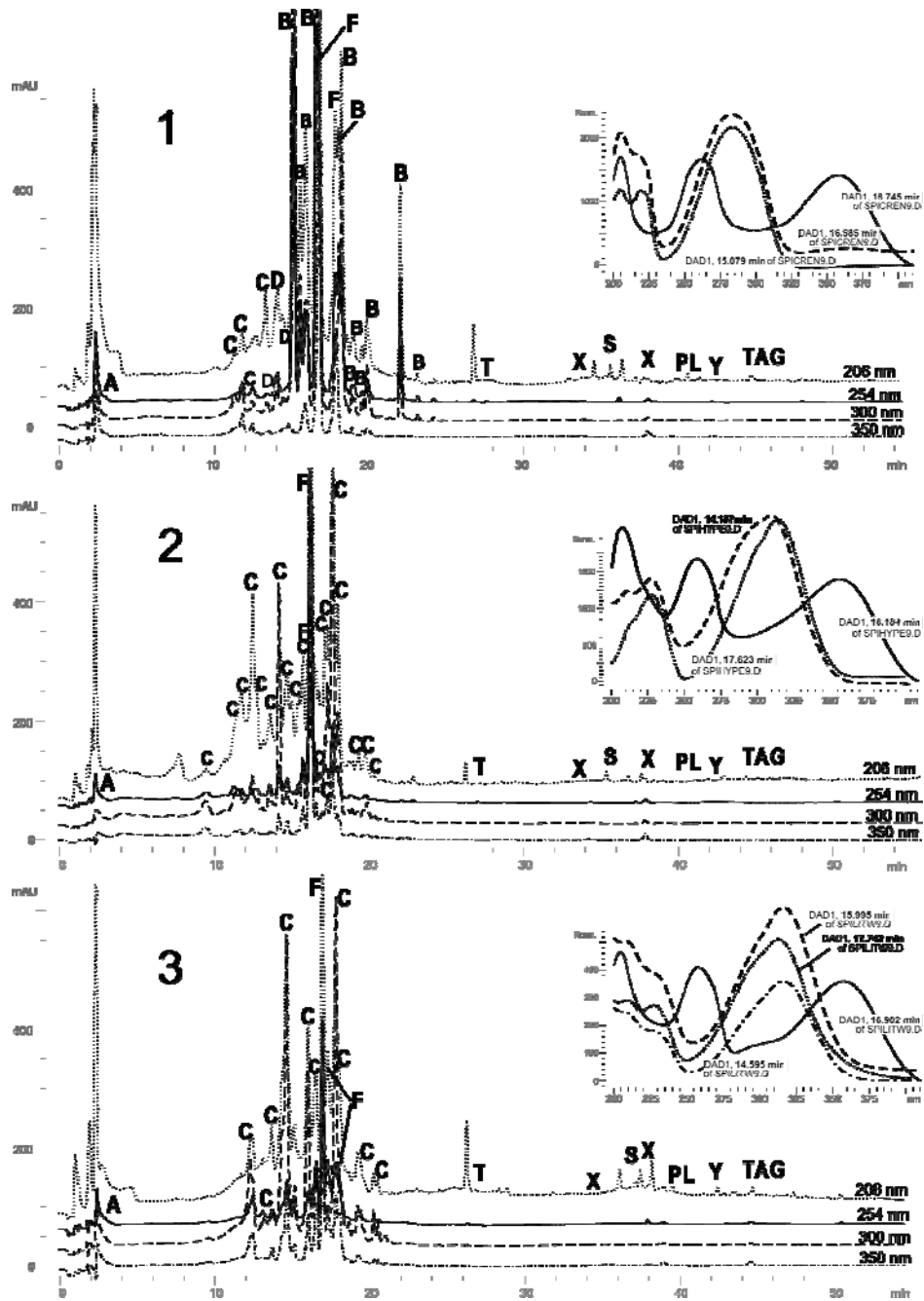


Рис. 1. Хроматографічні профілі екстрактів листків *S. crenata*L. (1), *S. hypericifolia* L. (2) і *S. litwinowii* Dobrocz. (3)

Позначки речовин: А – неутримуваний пул гідрофільних речовин (вільні органічні кислоти, амінокислоти тощо) + розчинник; В – прості феноли (оксибензойні кислоти тощо), кон'югати коричної кислоти та неолігнани (елікозидні та алкільні похідні тощо); С – похідні оксикоричних (кавової, п-кумарової) кислот; D – флаванни (катехіни та проантоціанідини); F – флавоноли й флавоноли (елікозиди кверцетину та кемферолу: спіреозид тощо); Т – терпеноїди; X – хлорофіли та їх катаболіти (хлорофіліди, феофітіни, феофорбідиди тощо); Y – каротиноїди (ксантофіли і каротини); S – стерини та їх ефіри /Se/ тощо; PL – фосфоліпіди; TAG – тригліцериди. Абсциса – час утримання, хв, ордината – сигнал детектора, mAU /milli-absorbance unit/. Позначено довжини

хвиль детектування чотирьох каналів, нм. Наведено УФ-спектри основних компонентів. На спектрах: абсциса – довжина хвилі, нм, ордината – нормований сигнал детектора, порт. МАУ.

Біологічна активність іншої репрезентативної групи – оксикоричних кислот – вивчена головним чином як антиоксидантна, а інша – поки що недостатньо. Встановлено виражену жовчогінну дію ферулової, кавової, хлорогенової кислот і особливо цинарину; п-кумаровій кислоті приписується туберкулом-статична дія, сильними антибактеріальними властивостями володіє й кавова кислота. (Вавилова, 1988; Георгиевский и др., 1990). А власне корична кислота та її кон'югати розглядаються, як було зазначено, і в якості фітотоксинів й алелопатично активних сполук (Dictionary of Natural Products, 2007, 2014). Ряд неолігнанів, що походять від коричних кислот, проявляє цікаві види біоактивності і є діючими компонентами традиційних медичних засобів для лікування астми, алергій, ревматизму та інших, головним чином, запальних захворювань. Тому неолігнани представляють науковий і практичний інтерес як речовини гіпотензивної, антиалергічної, протизапальної дії (Семёнов, 2000). Перший з досліджуваних видів *S. crenata* демонструє найбільшу різноманітність у складі фенольних сполук, де домінують похідні коричної кислоти – циннаматів (сіннаматів) і неолігнани та флавоноїди, а *S. hypericifolia* та *S. litwinowii* демонструють дуже істотний вміст і різноманіття дериватів оксикоричних кислот, значно переважаючий вміст флавоноїдів та малий вміст інших груп фенольних вторинних метаболітів (рис. 1).

Висновки

Таким чином, ксерофітні види таволг: *S. crenata* L., *S. hypericifolia* L., *S. litwinowii* Dobrocz. флори України заслуговують на увагу не тільки як декоративні рослини, а й такі, що продукують значний пул фенольних сполук (дериватів коричної та оксикоричних кислот, флаванів і флавоноїдів). Листки всіх трьох видів *Spiraea* містять різні біохімічні набори флавонолів в значній кількості. *S. crenata* виділяється, поряд із значним вмістом флаванол-глікозидів, великою кількістю та різноманіттям похідних коричної кислоти, катехінів та проантоціанідинів, в той час як два інших види відзначаються вагомою кількістю та вмістом похідних оксикоричних кислот. Кількісний та якісний склад пулу фенольних вторинних метаболітів, вірогідно, є значущим фізіолого-біохімічним і хемотаксономічним показником, а також зумовлює гарні перспективи майбутнього прикладного використання.

Список літератури

- Вавилова Н.К. Оксикоричные кислоты // Химия природных соединений. – 1988. – №2. – С. 293–294. /Vavilova N.K. Oksikorichnyye kisloty // Khimiya prirodnykh soyedineniy. – 1988. – №2. – С. 293–294./
- Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологические активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, 1990. – 336с. /Georgiyevskiy V.P., Komissarenko N.F., Dmitruk S.Ye. Biologicheskkiye aktivnyye veshchestva lekarstvennykh rasteniy. – Novosibirsk: Nauka, 1990. – 336s./
- Гревцова Г.Т., Бонюк З.Г., Березкіна В.І. та ін. Експедиція Ботанічного саду ім. акад. О.В.Фоміна КНУ імені Тараса Шевченка на р. Південний Буг // Вісн. Київ. ун-ту. «Інтродукція та збереження рослинного різноманіття». – 2005. – Вип.8. – С. 13–18. /Grevtsova G.T., Bonyuk Z.G., Berezkina V.I. ta in. Ekspeditsiya Botanichnogo sadu im. akad. O.V.Fomina KNU imeni Tarasa Shevchenka na r. Pivdenny Bug // Visn. Kyiv. un-tu. "Introduktsiya ta zberezheniya roslinnogo riznomanittya". – 2005. – Vyp.8. – С. 13–18./
- Доброчасова Д.М. *Spiraea* L. // Флора УРСР: в 12т. – К.: АН УРСР, 1954. – Т.6. – С. 9–23. /Dobrochayeva D.M. Spiraea L. // Flora URSS: v 12t. – K.: AN URSS, 1954. – T.6. – С. 9–23./
- Карпова Е.А., Лаптева Н.П. Фенольные соединения в систематике рода *Spiraea* L. // Turczaninowia. – 2014. – Т.17 (1). – С. 42–56. /Karpova Ye.A., Lapteva N.P. Fenol'nyye soyedineniya v sistematike roda Spiraea L. // Turczaninowia. – 2014. – T.17 (1). – С. 42–56./
- Карпова Е.А., Полякова Т.А. Содержание фенольных соединений и потенциал биологической активности сибирских и дальневосточных видов рода *Spiraea* L. (Rosaceae Juss.) // Растительный мир Азиатской России. – 2009. – № 2(4). – С. 79–88. /Karpova Ye.A., Polyakova T.A. Soderzhaniye fenol'nykh soyedineniy i potentsial biologicheskoy aktivnosti sibirskikh i dal'nevostochnykh vidov roda Spiraea L. (Rosaceae Juss.) // Rastitel'nyy mir Aziatskoy Rossii. – 2009. – № 2(4). – С. 79–88./
- Карпова Е.А., Полякова Т.А. Фенольные соединения *Spiraea* L. из природных и интродукционных популяций азиатской России // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: Материалы докладов VIII Международного симпозиума. – М.: ИФР РАН; РУДН, 2012. – С. 304–309. /Karpova Ye.A., Polyakova T.A. Fenol'nyye soyedineniya Spiraea L. iz prirodnykh i introduktcionnykh populyatsiy aziatskoy Rossii // Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty: Materialy dokladov VIII Mezhdunarodnogo simpoziuma. – M.: IFR RAN; RUDN, 2012. – С. 304–309./
- Карпова Е.А., Серебрякова Г.А., Высочина В.И. Фенольные соединения некоторых видов *Spiraea* L. // Вестник НГУ. Серия биология, клиническая медицина. – 2011. – Т.9 (1). – С. 51–57. /Karpova Ye.A.,

- Serebryakova G.A., Vysochina V.I. Fenol'nyye soyedineniya nekotorykh vidov Spiraea L. // Vestnik NGU. Seriya biologiya, klinicheskaya meditsina. – 2011. – Т.9 (1). – С. 51–57./
- Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. – Новосибирск: Академ. изд-во «Тео», 2007. – 232с. /Korul'kin D.Yu., Abilov Zh.A., Muzychkina R.A., Tolstikov G.A. Prirodnyye flavonoidy. – Novosibirsk: Akadem. izd-vo «Тео», 2007. – 232s./
- Костикова В.А., Высочина Г.И. Хемотаксономический анализ состава фенольных соединений дальневосточных представителей рода *Spiraea* L. // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: Материалы докладов VIII Международного симпозиума. – М.: ИФР РАН; РУДН, 2012. – С. 341–347. /Kostikova V.A., Vysochina G.I. Khemotaksonomicheskii analiz sostava fenol'nykh soyedineniy dal'nevostochnykh predstaviteley roda Spiraea L. // Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty: Materialy dokladov VIII Mezhdunarodnogo simpoziuma. – M.: IFR RAN; RUDN, 2012. – S. 341–347./
- Офіційні переліки регіонально рідкісних рослин адміністративних територій України (довідкове видання) / Укл.: Т.Л.Андриєнко, М.М.Пєрегрім. – Київ: Альтерпрес, 2012. – 148с. /Ofitsiyni pereliky regional'no ridkisnykh roslin administratyvnykh terytoriy Ukrainy (dovidkove vydannya) / Ukl.: T.L.Andriyenko, M.M.Peregrym. – Kyiv: Al'terpres, 2012. – 148s./
- Связева О.А. Сем. *Rosaceae* Juss. // Ареалы деревьев и кустарников СССР. В 3-х томах. Т.2. – Л.: Изд. Наука, Ленинградское отд., 1980. – С. 37–44. /Svyazeva O.A. Sem. Rosaceae Juss. / Arealy derev'yev i kustarnikov SSSR. V 3 tomakh. T.2. – L.: Izd. Nauka, Leningradskoye otd., 1980. – S. 37–44./
- Семёнов А.А. Очерк химии природных соединений. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 2000. – 664с. /Semyonov A.A. Ocherk khimii prirodnykh soyedineniy. – Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 2000. – 664s./
- Соколов П.Д. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Hydraginaceae и Haloragaceae. – Вып.3. – Л.: Наука, 1987. – С. 99–101. /Sokolov P.D. Rastitel'nyye resursy SSSR: Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskii sostav, ispol'zovaniye; Semejstva Hydraginaceae – Haloragaceae. – Vyp.3. – L.: Nauka, 1987. – S. 99–101./
- Amarowicz R., Pegg R.B. Content of proanthocyanidins in selected plant extracts as determined via n-butanol /HCl hydrolysis and a colorimetric assay or by HPLC – a short report // Pol. J. Food Nutr. Sci. – 2006. – Vol.15/56 (3). – 319–322.
- Byung Tae Ahn, Kap Jin Oh, Si Kyung Park et al. Phenolic compounds from leaves of *Spiraea salicifolia*. Kor.J. Pharmacogn. – 1996. – Vol.27 (3). – 178–183.
- Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology, 1 st Edition. Eds: L.N.Mander & H.-W.Liu. – Oxford: Elsevier Science, 2010. – Vol.4. Chemical Ecology. – P. 543–544.
- Dictionary of Natural Products, ver.15. Chapman & Hall/CRC, 2007. Hampden Data Services Ltd.
- Dictionary of Natural Products, ver. 22.2. Taylor & Francis Group, 2014. URL: <http://dnp.chemnetbase.com>
- Hao X.-J., Shen Y.-M., Li L., He H.-P. The chemistry and biochemistry of *Spiraea japonica* complex // Current Medicinal Chemistry. – 2003. – Vol.10. – P. 2253–2263.
- Hiradate S., Morita S., Sugie H. et al. Phytotoxic cis-cinnamoyl glucosides from *Spiraea thunbergii* // Phytochemistry. – 2004. – Vol.65 (6). – P. 731–739.
- Khan S.W., Khatoon S. Ethnobotanical studies on useful trees and shrubs of Haramosh and Bugrote valleys, in Gilgit northern area of Pakistan // Pak. J. Bot. – 2007. – Vol.39. – P. 699–710.
- Kim T.W., Lee Y.M. Taxonomic studies on the genus *Spiraea* in Korea based on flavonoid characteristics // Seoul Natn. Univ., Coll. Agric. Life Sci., Bull. Kwanak Arbor. (Bull. Seoul Nat. Univ. Arboretum). – 1993. – Vol.13. – P. 17–36.
- Li L., Shen Y.-M., Yang X.-S et al. Antiplatelet aggregation activity of diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* // Eur. J. Pharmacol. – 2002. – Vol.449. – P. 23–28.
- Morita S., Hiradate S., Fujii Y., Harada J. cis-Cinnamoyl glucoside as a major plant growth inhibitor contained in *Spiraea prunifolia* // Plant Growth Regulation. – 2005. – Vol. 46. – P. 125–131.

Представлено: Р.М.Палагєча / Presented by: R.M.Palagecha

Рецензент: О.О.Авксєнтєва / Reviewer: O.A.Avksentyeva

Подано до редакції / Received: 10.04.2014