

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *AGRIMONIA PILOSA* (ROSACEAE) В ПРИРОДЕ И ПРИ ИНТРОДУКЦИИ

Т.М. Шалдаева, В.А. Костикова, Е.П. Храмова

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Золотодолинская, 101, Россия, e-mail: tshaldaeva@yandex.ru

Определен состав и содержание фенольных соединений в листьях и соцветиях растений *Agrimonia pilosa* Ledeb., произрастающих в Республике Алтай и Новосибирской области (в природе и на интродукционном участке ЦСБС СО РАН). Фенольный состав растительных экстрактов исследован методом ВЭЖХ и представлен флавонолами, флавонами и кислотами. Доминирующими компонентами в надземных органах *A. pilosa* из природных и интродукционной популяций являются гиперозид, рутин и эллаговая кислота. Максимальное содержание рутина (6.31 мг/г) и гиперозида (4.53 мг/г) обнаружено в соцветиях и листьях растений из Усть-Коксинского района Республики Алтай. По наибольшему количеству эллаговой кислоты (2.26 мг/г – в листьях и 4.12 мг/г – в соцветиях) выделяется образец из природной популяции в Новосибирской области. В растениях из интродукционной популяции выявлено наименьшее содержание всех идентифицированных веществ. Обнаружено, что общее содержание флавоноидов, определяемое спектрофотометрическим методом, в надземных органах *A. pilosa* составляет от 2.66 до 4.37 % – в листьях и от 3.15 до 4.87 % – в соцветиях. Отмечено, что в его соцветиях содержание как индивидуальных флавоноидов, так и их общее количество выше, чем в листьях.

Ключевые слова: *Agrimonia pilosa*, фенольные соединения, флавоноиды, ВЭЖХ, природные и интродукционные популяции.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом растет интерес к препаратам, полученным из растительного сырья, за счет комплексного действия биологически активных веществ, содержащихся в них. Преимущество веществ природного происхождения в их высокой безопасности, низкой токсичности и аллергенности. При этом особое внимание заслуживают лекарственные растения, традиционно применяемые в народной медицине. Одно из таких растений *Agrimonia pilosa* Ledeb. – репейничек волосистый, принадлежащий к семейству Rosaceae Juss. Растения рода *Agrimonia* L. широко применяют в народной медицине при лечении заболеваний печени и желчевыводящих путей, при злокачественных новообразованиях, являются перспективным источником желчегонных фитопрепаратов (Багинская и др., 1985). Используется *A. pilosa* в качестве антисептического средства при заболеваниях ротовой полости, для полоскания горла при катаральной ангине, стоматитах, гингивитах, пародонтозе, при фурункулах, кровотечениях, плохо заживающих ранах, при мигрени (Карташова и др., 1998; Позднякова и др., 2011). Внедрению репейничка волосистого в официальную медицину препятствует недостаточная степень изученности химического состава с точки зрения многообразия

фармакологических свойств. В литературе имеются данные о наличии в надземной части репейничка различных биологически активных соединений, таких как тритерпеноиды, флавоноиды, агримонил, кумарин и дубильные вещества (Kim et al., 2016; Liu et al., 2016). Наибольший интерес представляют флавоноиды *A. pilosa*. По мнению А.В. Куркиной (2010), качество сырья данного растения целесообразно оценивать по содержанию флавоноидов. Основными флавоноидами *A. pilosa* являются гликозиды – кверцетин-3-галактозид (гиперозид), лютеолин-7-глюкозид, апигенин-7-глюкозид, кемпферол-3-глюкозид, а также дигидрокверцетин и кверцетин (Wei, Ito, 2007; Kato et al., 2010; Ханина, 2013). Четырнадцать флавоноидов были выделены и идентифицированы из *Agrimonia pilosa*, пять из которых (таксифолин, катехин, гиперозид, кверцитрин и рутин) обладают высокой защитной активностью против окислительного повреждения ДНК (Zhu et al., 2017). По данным зарубежных исследователей, из травы репейничка волосистого выделен агримонин, который является противоопухолевым веществом (Miyamoto et al., 1985, 1987; Murayama et al., 1992). Поэтому дальнейшее исследование данного растения очень актуально.

Цель работы – провести сравнительный анализ состава и содержания фенольных соединений

в листьях и соцветиях дикорастущих и интродуцированных растений *A. pilosa*.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований фенольных соединений была надземная часть растений *A. pilosa* (соцветия и листья), собранная в природной популяции в окрестностях Академгородка (г. Новосибирск), на интродукционном участке ЦСБС СО РАН (г. Новосибирск) и в двух популяциях в Горном Алтае (табл. 1). Растения на интродукционном участке выращены из семян, собранных в природной популяции в окрестностях Академгородка в 2016 г. Образцы растений отобраны в фазе цветения, разделены на листья и соцветия, высушены в тени в проветриваемом помещении. После сушки сырье измельчали, перемешивали и отбирали среднюю пробу. Разница в основных климатических показателях Горного Алтая и Новосибирской области достаточно велика. Климат исследуемых районов различается по гидротермическим условиям и инсоляции. На территории Алтая среднегодовая температура воздуха колеблется от $-1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в Усть-Канском районе до $-1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ в Усть-Коксинском, сумма среднесуточных температур воздуха выше $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ равняется 1210 и 1500 $^{\circ}\text{C}$, общегодовое количество осадков – 343 и 418 мм соответственно. Продолжительность безморозного периода 87 дней в Усть-Канском районе и 95 дней в Усть-Коксинском. В г. Новосибирске среднегодовая температура составляет $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, сумма температур выше $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1920 $^{\circ}\text{C}$, годовое количество осадков – 425 мм, период с температурой выше $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ длится 122 дня. В Республике Алтай отмечается обилие солнечных дней (Климат..., 1979). Так, в районе произрастания *A. pilosa* в Горном Алтае среднемесячная инсоляция на горизонтальной поверхности за год по средним многолетним данным равна от 3.46 до 3.65 кВт/м² в сутки, в Новосибирской области – 3.18 кВт/м² в сутки (Климат..., 1979; Сухова, Русанов, 2004).

Для извлечения флавоноидов проводили извлекающую экстракцию 70%-м этиловым спиртом при нагревании на водяной бане, контролируя полноту экстракции реакцией с 5%-м раствором едкого натрия (до исчезновения желтой окраски). Полученные извлечения объединяли и концентри-

ровали выпариванием растворителя. Для количественного определения суммы флавоноидов применяли спектрофотометрический метод, в котором использована реакция комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия (Беликов, Шрайбер, 1970). Количество флавоноидов в пробе рассчитывали по калибровочному графику, построенному по рутину (фирма “Fluka”).

Для детального изучения фенольных соединений использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). 1 мл водно-этанольного экстракта разбавляли бидистиллированной водой до 5 мл и пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО “Био-ХимМак”) для освобождения от примесей гидрофильной природы. Вещества смывали с патрона небольшим количеством (3 мл) 70%-го этанола, а затем 96%-го этанола (2 мл). 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, автосамплера и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Использовали модифицированную методику Т.А. van Beek (2002). Подробное описание пробоподготовки и условий анализа представлено в работе Е.П. Храмовой, Е.К. Комаревцевой (2008).

Количественное определение индивидуальных компонентов в образцах растений *A. pilosa* проводили по методу внешнего стандарта при $\lambda = 360\text{ нм}$. Для приготовления стандартных образцов применяли препараты фирмы “Fluka” и “Sigma”. Стандартные растворы готовили в концентрации 10 мкг/мл. Содержание индивидуальных компонентов (C_x) вычисляли по формуле (мг/г от массы воздушно-сухого сырья)

$$C_x = C_{ст} \times S_1 \times V_1 \times V_2 / S_2 \times M \times V_3 \times 1000,$$

где $C_{ст}$ – концентрация стандартного вещества, мкг/мл; S_1 – площадь пика компонента в анализируемой пробе в единицах оптической плотно-

Таблица 1

Место сбора образцов *A. pilosa*

Sampling points *A. pilosa*

№ образца	Место и дата сбора
1	Новосибирская область, г. Новосибирск, окр. Академгородка, 131 м над ур. м.; 12.07. 2018 г.
2	Участок лаборатории фитохимии ЦСБС СО РАН (г. Новосибирск), 131 м над ур. м.; 12.07.2018 г.
3	Республика Алтай, Усть-Коксинский р-н, окр. с. Сугаш, отроги Коргонского хребта, подножие Кырлыкского перевала, 1200 м над ур. м.; 01.08.2018 г.
4	Республика Алтай, Усть-Канский р-н, Ябоганский перевал, 1270 м над ур. м.; 02.08.2018 г.

сти (е.о.п.); S_2 – площадь пика стандартного вещества, е.о.п.; V_1 – объем элюата после вымывания фенольных соединений с концентрирующего пат-

рона, мл; V_2 – общий объем экстракта, мл; V_3 – объем экстракта, взятый на анализ, мл; M – масса навески, г; 1000 – пересчетный коэффициент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фенольного состава методом ВЭЖХ показало, что в водно-этанольных экстрактах надземных органов *A. pilosa*, произрастающего в естественных местообитаниях и в условиях культуры, содержится не менее 24 фенольных соединений, 15 из которых идентифицированы: 5 флавонолов – кемпферол и его гликозиды (астрагалин, кемпферол-3-О-β-рутинозид), кверцетин и его гликозиды (кверцитрин, гиперозид, рутин), 3 флавонона – апигенин и его С-гликозид – витексин, лютеолин и лютеолин-7-глюкозид, а также 4 кислоты – хлорогеновая, кофейная, ванилиновая и эллаговая (табл. 2; см. рисунок). Неидентифицированные компоненты отнесены к флавоноидным структу-

рам. В процессе хроматографирования в реальном времени зарегистрированы их УФ-спектры поглощения, содержащие две полосы, одна из которых находится в коротковолновой области (250–290 нм), другая – в длинноволновой (340–380 нм).

Максимальное число соединений обнаружено в листьях растений из природной и интродукционной популяций в Новосибирске (популяции № 1 и 2) и в соцветиях растений, собранных в Усть-Коксинском районе Республики Алтай (№ 3), – по 19 соединений (см. табл. 2). Минимальное число компонентов найдено в соцветиях растений из Усть-Канского района Республики Алтай (№ 4) – 14 соединений.

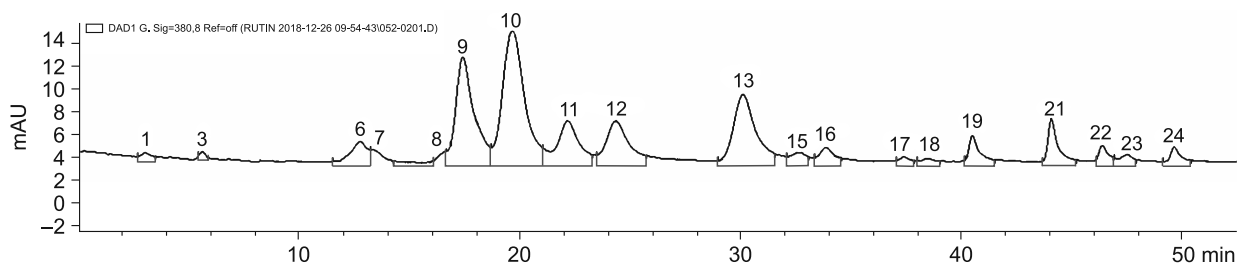
Таблица 2

Состав и содержание фенольных соединений в листьях и соцветиях *A. pilosa* (мг/г от массы воздушно-сухого сырья)

Composition and content of phenolic compounds in leaves and inflorescences of *A. pilosa* (mg/g air-dry raw material)

№ пика	Соединение	Время удерживания (t_R), мин	Содержание фенольных соединений в исследуемых образцах							
			№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	
			Л	С	Л	С	Л	С	Л	С
1	Хлорогеновая кислота	3.4	0.11 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.03 ± 0.00	–	0.17 ± 0.01	0.08 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.11 ± 0.00
2	Кофейная кислота	4.3	0.17 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.05 ± 0.00	–	–	–	–	–
3	Ванилиновая кислота	5.7	0.12 ± 0.00	0.18 ± 0.01	–	–	–	0.12 ± 0.00	–	0.35 ± 0.01
4	Соединение 4	9.8	0.11 ± 0.00	–	–	–	–	–	–	–
5	Соединение 5	10.5	–	0.20 ± 0.01	–	–	–	–	–	–
6	Витексин	12.6	0.54 ± 0.02	0.31 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.78 ± 0.03	0.49 ± 0.02	0.74 ± 0.03	0.24 ± 0.01	–
7	Соединение 7	13.5	0.21 ± 0.01	0.33 ± 0.01	–	–	0.40 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.16 ± 0.01	–
8	Лютеолин-7-глюкозид	16.7	0.34 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.16 ± 0.01	–
9	Гиперозид	17.9	1.73 ± 0.06	1.15 ± 0.04	1.62 ± 0.06	1.16 ± 0.04	3.66 ± 0.14	4.53 ± 0.17	1.67 ± 0.06	1.66 ± 0.06
10	Рутин	19.9	1.55 ± 0.06	4.54 ± 0.17	1.61 ± 0.06	2.67 ± 0.10	4.99 ± 0.18	6.31 ± 0.23	3.03 ± 0.11	4.77 ± 0.18
11	Эллаговая кислота	22.0	2.26 ± 0.08	4.12 ± 0.15	1.35 ± 0.05	1.72 ± 0.06	1.10 ± 0.04	1.74 ± 0.06	0.43 ± 0.02	3.22 ± 0.12
12	Соединение 12	24.1	0.38 ± 0.01	0.60 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.98 ± 0.04	1.68 ± 0.06	0.70 ± 0.03	2.62 ± 0.10
13	Соединение 13	29.9	5.00 ± 0.19	0.84 ± 0.03	2.64 ± 0.10	0.90 ± 0.03	4.28 ± 0.16	2.90 ± 0.11	3.28 ± 0.12	1.43 ± 0.05
14	Кверцитрин	31.3	0.68 ± 0.03	–	–	–	–	–	–	–
15	Астрагалин	32.2	0.26 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.47 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.69 ± 0.03
16	Кемпферол-3-О-β-рутинозид	33.7	0.54 ± 0.02	0.49 ± 0.02	0.39 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.27 ± 0.01	0.43 ± 0.02	0.85 ± 0.03
17	Соединение 17	37.6	0.24 ± 0.01	–	0.05 ± 0.00	–	0.26 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.16 ± 0.01	–
18	Соединение 18	38.3	0.31 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.14 ± 0.01	–	0.31 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.27 ± 0.01	–
19	Кверцетин	40.4	–	–	0.14 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.80 ± 0.03	0.77 ± 0.03	0.80 ± 0.03
20	Соединение 20	41.8	–	–	0.08 ± 0.00	0.08 ± 0.00	–	–	–	0.87 ± 0.03
21	Лютеолин	44.0	–	–	0.43 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.71 ± 0.03	1.03 ± 0.04	1.05 ± 0.04	0.52 ± 0.02
22	Соединение 22	46.5	0.78 ± 0.03	1.03 ± 0.04	0.65 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.20 ± 0.01	1.57 ± 0.06
23	Кемпферол	47.1	0.14 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.57 ± 0.02
24	Апигенин	49.3	–	0.13 ± 0.00	0.25 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.60 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.66 ± 0.02	–
Количество соединений в образцах			19	18	19	15	18	19	18	14

Примечание. *Номер пика в таблице соответствует таковому на рисунке; Л – лист; С – соцветие; «–» – соединение не обнаружено.



Хроматограмма 70%-го водно-этанольного извлечения из соцветий растений *A. pilosa* (образец 3) при 360 нм.

По оси абсцисс – время удерживания, мин; по оси ординат – сигнал детектора, е.о.п. Номер пика компонентов соответствует табл. 2.

Chromatogram of the 70 % aqueous-ethanol extract from the inflorescences of *A. pilosa* (sample 3) at 360 nm.

On the X-axis: retention time, min; on the Y-axis: the detector signal, in units of optical density. The peak number corresponds to the ID number of a compound in the Table 2.

Фенольный состав репейничка волосистого различается в зависимости от органа и местообитания. Возможно, это связано с тем, что некоторые соединения находятся в концентрациях ниже предела обнаружения. Доминирующими компонентами ($C \geq 1$ мг/г) в надземных органах *A. pilosa* являются гиперозид, рутин, эллаговая кислота, а также флавонол № 13 ($t_R = 29.9$ мин при $\lambda_{max} = 255, 370$ нм). Астрагалин, кемпферол-3-О- β -рутинозид, кемпферол, компоненты 12 и 22 присутствуют в экстрактах всех исследуемых растений. Хлорогеновая кислота обнаружена во всех образцах, кроме экстрактов из соцветий интродуцированных растений (№ 2). Лютеолин-7-глюкозид и витексин присутствуют у всех растений, кроме соцветий образца № 4 из Усть-Канского района. Компоненты 4, 5 и кверцитрин отмечены только в образцах из естественных местообитаний в окр. Академгородка, тогда как кверцетин и лютеолин в листьях и соцветиях и апигенин в листьях этих растений отсутствуют. Ванилиновая кислота выявлена в основном в соцветиях. Кофейная кислота не обнаружена в экстрактах растений из Горного Алтая.

Содержание главных компонентов в экстрактах варьирует в зависимости от органа и местообитания растений. Максимальное содержание рутина (до 6.31 мг/г) и гиперозида (до 4.53 мг/г) обнаружено в листьях и соцветиях алтайских образцов. Эллаговая кислота (до 4.12 мг/г), напротив, преобладает в растениях из природной популяции Академгородка (образец № 1). Флавонол № 13 преимущественно накапливается в листьях *A. pilosa* из природных популяций Академгородка и Горного Алтая. Наибольшее содержание среди фенольных веществ в листьях и соцветиях репейничка волосистого имеет рутин, содержание которого колеблется от 1.55 до 4.99 мг/г в листьях и от 2.67 до 6.31 мг/г – в соцветиях.

Содержание остальных соединений фенольного комплекса было невысоким, в основном менее 1 мг/г. Наибольшее содержание кверцетина

(0.80 мг/г), кемпферола (0.57 мг/г) и его гликозидов – астрагалина (0.69 мг/г) и кемпферол-3-О- β -рутинозида (0.85 мг/г), а также компонентов 12, 20 и 22 установлено в соцветиях *A. pilosa* из Усть-Канского района (№ 4). Образец № 3 выделяется по более высокому содержанию таких индивидуальных соединений, как кверцетин (0.80 мг/г), лютеолин (1.03 мг/г) – в соцветиях и апигенин (0.60 мг/г) – в листьях. По наибольшему содержанию хлорогеновой кислоты выделяются образцы листьев растений из Усть-Коксинского района (0.17 мг/г), ванилиновой – образцы соцветий растений Усть-Канского района (0.35 мг/г) и кофейной кислоты – листья растений из Новосибирской области (0.17 мг/г). Особенности климатических условий обуславливают специфику обменных процессов, протекающих в растениях, способствуют синтезу и накоплению в них большего количества биологически активных веществ, определяющих лекарственные свойства растения (Анатов и др., 2015). Следует отметить, что более высокое содержание практически всех идентифицированных флавонолов – гиперозида, рутина, кверцетина, лютеолина, апигенина и других – свойственно растениям *A. pilosa* из Горного Алтая, при этом в соцветиях их содержание обычно выше, чем в листьях. Флавоноиды выполняют жизненно важную роль в структурной целостности растений, УФ-защите, размножении и внутренней регуляции физиологии и передачи сигналов растительных клеток (Запрометов, 1994). Многие исследователи сходятся во мнении, что на образование повышенного содержания флавоноидов в растениях оказывает влияние УФ-свет (Falcone Ferreyra et al., 2012). При рассмотрении влияния фактора освещенности на содержание флавоноидов *Orthilia secunda* (L.) House выявлено максимальное накопление флавоноидов в надземной части растений, произрастающих на открытых участках соснового леса в условиях хорошего освещения, минимальное – у растений, произрастающих в условиях глу-

Таблица 3

Содержание флавоноидов в надземных органах
A. pilosa (% от массы воздушно-сухого сырья)

The content of flavonoids in the aerial organs
of *A. pilosa* (% air-dry raw material)

№ образца	Содержание флавоноидов	
	Листья	Соцветия
1	4.37 ± 0.02	4.87 ± 0.01
2	2.66 ± 0.01	3.79 ± 0.01
3	2.94 ± 0.00	4.52 ± 0.02
4	3.08 ± 0.02	3.15 ± 0.01

Примечание. Номер образца соответствует табл. 1.

бокого затенения при высокой сомкнутости крон (Ломбоева и др., 2008). Высота естественного произрастания *A. pilosa* в Новосибирской области – 131 м над ур. м., в то время как у исследованных образцов из природных популяций Горного Алтая – 1200–1270 м над ур. м. (см. табл. 1). В горных условиях Республики Алтай с увеличением высоты над уровнем моря уменьшается сумма средних суточных температур воздуха выше 10 °С, общее годовое количество осадков и повышается уровень УФ-излучения по сравнению с условиями Новосибирской области. Наиболее напряженные климатические условия естественного произрастания растений Горного Алтая способствуют большому накоплению количества индивидуальных флавоноидных соединений в растениях *A. pilosa*. Подобные закономерности выявлены при изучении содержания отдельных флавоноидов у *Pentaphylloides*

fruticosa (L.) O. Schwarz (Храмова, 2014). В условиях Республики Алтай наблюдается повышенное содержание в органах надземной части *P. fruticosa* гиперозида, изокверцитрина, рутина, гликозида эллаговой кислоты, кверцетина и кемпферола по сравнению с новосибирскими экземплярами.

По мнению А.В. Куркиной (2010), все надземные органы репейничка волосистого богаты фенольными соединениями, но флавоноиды являются одной из основных групп веществ этого комплекса. Для сравнения нами проведено определение общей суммы флавоноидов спектрофотометрическим методом по известной методике В.В. Беликова и М.С. Шрайбера (1970). Обнаружено, что общее содержание флавоноидов в надземных органах *A. pilosa* достаточно высокое и составляет от 2.66 до 4.37 % – в листьях и от 3.15 до 4.87 % – в соцветиях (табл. 3). В соцветиях *A. pilosa* содержание суммы флавоноидов выше, чем в листьях, вне зависимости от местообитания. В растениях из природных популяций в окр. Академгородка и из Горного Алтая общее содержание флавоноидов практически равнозначно. Наименьшее содержание флавоноидов выявлено в листьях растений из интродукционного участка ЦСБС (2.66 %). По мнению В.Г. Минаевой (1978), перенос растений из условий естественного обитания в культуру неизбежно связан с изменением первичной для него среды, что приводит к фенотипической изменчивости видов. А.Д. Боброва (1973) в своей работе отмечает, что чаще при интродукции наблюдаются количественные колебания флавоноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ состава и содержания фенольных соединений в листьях и соцветиях растений *A. pilosa*, произрастающих в природных популяциях Новосибирской обл. (Академгородок) и Горного Алтая и при интродукции в ЦСБС СО РАН (Новосибирская область). Методом ВЭЖХ в листьях и соцветиях *A. pilosa* установлено наличие 24 фенольных соединений, из которых 15 идентифицированы: кемпферол, астрагалин, кемпферол-3-О-β-рутинозид, кверцетин, кверцитрин, гиперозид, рутин, апигенин, витексин, лютеолин, лютеолин-7-глюкозид, хлорогеновая кислота, кофейная, ванилиновая и эллаговая кислоты.

Доминирующими компонентами в надземных органах *A. pilosa* являются гиперозид, рутин, элла-

говая кислота и флавонол № 13 ($t_R = 29.9$ мин при $\lambda_{max} = 255, 370$ нм). Максимальное содержание рутина и гиперозида обнаружено в соцветиях и листьях растений из Усть-Коксинского района. По наибольшему количеству эллаговой кислоты выделяется образец из природной популяции в Новосибирской области.

Показано, что растения репейничка волосистого в фазе цветения способны накапливать значительное количество флавоноидов – более 4 %, причем в соцветиях их концентрация выше, чем в листьях.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117012610051-5 Центрального сибирского ботанического сада СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анатов Д.М., Амирова Л.А., Раджабов Г.К. Внутри-видовая изменчивость популяций *Delphinium crispulum* Rupr. по морфологическим признакам и

суммарному содержанию флавоноидов и антоцианов в условиях Дагестана // Бот. Вестн. Северного Кавказа. 2015. 1:8–17.

- Багинская А.И., Лескова Т.Е., Горднюк Т.И., Трумпе Т.Е., Соколов С.Я.** К фармакологии репешка волосистого // Результаты и перспективы научных исследований в области создания лекарственных средств из растительного сырья: Тез. докл. Всесоюз. совещ. М., 1985. С. 158–159.
- Беликов В.В., Шрайбер М.С.** Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. 19(1):66–72.
- Боброва А.Д.** Биологически активные вещества кормовых растений природной флоры Кавказа, интродуцируемых в лесостепи УССР: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 1973. 27 с.
- Запрометов М.Н.** Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях. М., 1994. 272 с.
- Карташова Г.С., Керашева С.И., Романова Г.В.** Антибактериальная активность сухого экстракта из наземной части *Agrimonia pilosa* Ledeb. // Раст. ресурсы. 1998. 34(3):100–103.
- Климат Новосибирска.** Л., 1979. 223 с.
- Куркина А.В.** Методика количественного определения суммы флавоноидов в траве репешка аптечного // Хим.-фармацевт. журн. 2010. 44(12):88–91.
- Ломбоева С.С., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н.** Динамика накопления флавоноидов в наземной части ортилии однобокой (*Orthilia secunda* (L.) House) // Химия раст. сырья. 2008. 3:83–88.
- Минаева В.Г.** Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск, 1978. 256 с.
- Позднякова С.П., Ханина М.Г., Иванова В.В., Мишенина С.В.** Противовоспалительные свойства экстрактов *Agrimonia pilosa* Ledeb. и бересты *Betula pendula* Roth // Сиб. мед. обозрение. 2011. 5:39–42.
- Сухова М.Г., Русанов В.И.** Климаты ландшафтов Горного Алтая и их оценка для жизнедеятельности человека. Новосибирск, 2004. 150 с.
- Ханина М.Г.** Фармакогностическое исследование травы репейника волосистого (*Agrimonia pilosa* Ledeb.): Автореф. дис. кан. биол. наук. Самара, 2013. 16 с.
- Храмова Е.П.** Состав и содержание флавоноидов *Pentaphylloides fruticosus* в природе и культуре // Химия раст. сырья. 2014. 1:185–193.
- Храмова Е.П., Комаревцева Е.К.** Изменчивость флавоноидного состава *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) разных возрастных состояний в условиях Горного Алтая // Раст. ресурсы. 2008. 44(3):96–102.
- Falcone Ferreyra M.L., Rius S., Casati P.** Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications // Frontiers in plant science. 2012. 3:1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00222>
- Kato H., Li W., Koike M., Wang Y., Koike K.** Phenolic glycosides from *Agrimonia pilosa* // Phytochemistry. 2010. 71(16):1925–1929. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.08.007>
- Kim H.W., Park J., Kang K.B., Kim T.B., Oh W.K., Kim J., Sung S.H.** Acylphloroglucinolated Catechin and Phenylethyl Isocoumarin Derivatives from *Agrimonia Pilosa* // J. Nat. Prod. 2016. 79(9):2376–2383. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.6b00566>
- Liu W.J., Hou X.Q., Chen H., Liang J.Y., Sun J.B.** Chemical constituents from *Agrimonia pilosa* Ledeb. and their chemotaxonomic significance // Nat. Prod. Res. 2016. 30(21):2495–2499. <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1198351>
- Miyamoto K., Kishi N., Koshiura R.** Antitumor effect of agrimoniin, a tannin of *Agrimonia pilosa* Ledeb., on transplantable rodent tumors // Jap. J. Pharmacol. 1987. 43(2):187–195.
- Miyamoto K., Koshiura R., Ikeya Y., Taguchi H.** Isolation of agrimoniin, an antitumour constituent, from the roots of *Agrimonia pilosa* Ledeb. // Chem. Pharmacol. Bull. 1985. 33(9):3977–3981.
- Murayama T., Kishi N., Koshiura R., Takagi K., Furucawa T., Miyamoto K.** Agrimoniin, antitumor tannin of *Agrimonia pilosa* Ledeb., induces in interleukin-1 // Anticancer Res. 1992. 12(5):1471–1474.
- van Beek T.A.** Chemical analysis of *Ginkgo biloba* leaves and extracts // J. Chromatogr., A. 2002. 967(1):21–55. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00172-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00172-3).
- Wei Y., Ito Y.** Isolation of Hyperoside and Luteolin-Glucoside from *Agrimonia pilosa* Ledeb. Using Stepwise Elution by High-Speed Countercurrent Chromatography // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2007. 30(9–10):1465–1473. <https://doi.org/10.1080/10826070701277091>
- Zhu L., Chen J., Tan J., Liu X., Wang B.** Flavonoids from *Agrimonia pilosa* Ledeb.: Free Radical Scavenging and DNA Oxidative Damage Protection Activities and Analysis of Bioactivity-Structure Relationship Based on Molecular and Electronic Structures // Molecules. 2017. 22(3):195. <https://doi.org/10.3390/molecules22030195>.

PHENOLIC COMPOUNDS OF *AGRIMONIA PILOSA* (ROSACEAE) IN NATURAL CONDITIONS AND THE INTRODUCTION

T.M. Shaldaeva, V.A. Kostikova, E.P. Khramova

Central Siberian Botanical Garden, SB RAS,

101, Zolotodolinskaya str., Novosibirsk, 630090, Russia, e-mail: tshaldaeva@yandex.ru

The composition and content of phenolic compounds in the leaves and inflorescences of *Agrimonia pilosa* Ledeb. in natural conditions and the introduction were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). The samples for the study were picked in natural cenopopulation of Altai Republic and Novosibirsk region and at the introduction division of the CSBG SB RAS. Flavonols, flavones and phenolic acids is represented in plant extracts. Hyperoside, rutin and ellagic acid were identified as the main components in the above-ground organs of *A. pilosa*. The highest contents of rutin (6.31 mg/g) and hyperoside (4.53 mg/g) were found in inflorescences and leaves of plants from the Ust-Koksinsky district of the Altai Republic. A sample from the natural population of Novosibirsk region is released by the largest amount of ellagic acid in leaves (2.26 mg/g) and inflorescences (4.12 mg/g). The smallest content of all identified substances was detected in plants from the introduction population. It was found that the total flavonoid content studied by spectrophotometric method in the above-ground organs of *A. pilosa* is quite high and ranges from 2.66 to 4.37 % in the leaves and from 3.15 to 4.87 % in inflorescences. It was noted that the content of individual flavonoids and the total content of flavonoids are higher in the inflorescences of *A. pilosa* than in the leaves.

Key words: *Agrimonia pilosa*, phenolic compounds, flavonoids, HPLC, natural and introduction populations.

Acknowledgements. Work is performed within the framework of the state assignment No AAAA-A17-117012610051-5 of the Central Siberian Botanical Garden SB RAS.

REFERENCES

- Anatov D.M., Amirova L.A., Radzhabov G.K. Intraspecific variability of natural populations of *Delphinium crispulum* Rupr. by morphological features and total content of flavonoids and anthocyanins in the conditions of Dagestan // *Botanicheskiy Vestnik Severnogo Kavkaza*. 2015. 1:8–17. (In Russ.).
- Baginskaya A.I., Leskova T.E., Gordnyuk T.I., Trumpe T.E., Sokolov S.Ya. To the pharmacology of *Agrimonia pilosa* [K farmakologii repeshka volosistogo] // *Rezultaty i perspektivy nauchnykh issledovaniy v oblasti sozdaniya lekarstvennykh sredstv iz rastitel'nogo syr'ya*. Tez. dokl. Vsesoyuzn. Soveshch. Moscow, 1985. P. 158–159. (In Russ.).
- Belikov V.V., Shrayber M.S. Methods for the analysis of flavonoids compounds [Metody analiza flavonoidnykh soedineniy] // *Farmatsiya*. 1970. 19(1):66–72. (In Russ.).
- Bobrova A.D. Biologically active substances of fodder plants of the natural flora of the Caucasus introduced into the forest-steppe of the Ukrainian SSR [Biologicheski aktivnye veshchestva kormovykh rasteniy prirodnoy flory Kavkaza, introdutsiruemykh v lesostepi USSR]: Abstr. Diss. Kand. Sci.]. St. Petersburg, 1973. 27 p. (In Russ.).
- Falcone Ferreyra M.L., Rius S., Casati P. Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications // *Frontiers in plant science*, 2012. 3:1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00222>
- Kartashova G.S., Kerasheva S.I., Romanova G.V. The antibacterial activity of the dry extract from the aerial part of *Agrimonia pilosa* Ledeb. [Antibakterial'naya aktivnost' sukhogo ekstrakta iz nadzemnoy chasti *Agrimonia pilosa* Ledeb.] // *Rastitel'nye Resursy*. 1998. 34(3):100–103. (In Russ.).
- Kato H., Li W., Koike M., Wang Y., Koike K. Phenolic glycosides from *Agrimonia pilosa* // *Phytochemistry*, 2010. 71(16): 1925–1929. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.08.007>
- Khanina M.G. Pharmacognostic study of *Agrimonia pilosa* Ledeb. [Farmakognosticheskoe issledovanie travy repeynichka volosistogo (*Agrimonia pilosa* Ledeb.)]: Abstr. ... Diss. Kand. Sci.]. Samara, 2013. 16 p. (In Russ.).
- Khramova E.P. The content and composition of flavonoids *Pentaphylloides fruticosa* in natural conditions and the introduction // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2014. 1:185–193. (In Russ.).
- Khramova E.P., Komarevtseva E.K. Variability of flavonoids composition in *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) leaves at different age states in the conditions of the Mountain Altai // *Rastitel'nye Resursy*. 2008. 44(3):96–102. (In Russ.).
- Kim H.W., Park J., Kang K.B., Kim T.B., Oh W.K., Kim J., Sung S.H. Acylphloroglucinolated Catechin and Phenylethyl Isocoumarin Derivatives from *Agrimonia pilosa* // *J. Nat. Prod.* 2016. 79(9):2376–2383. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.6b00566>
- Kurkina A.V. Method of quantitative determination of total flavonoids in *Agrimonia eupatoria* Herbs. // *Khim.-farm. zhurn.* 2010. 44(12):88–91. (In Russ.).
- Liu W.J., Hou X.Q., Chen H., Liang J.Y., Sun J.B. Chemical constituents from *Agrimonia pilosa* Ledeb. and their chemotaxonomic significance // *Natural Product Research*. 2016. 30(21):2495–2499. <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1198351>
- Lomboeva S.S., Tankhaeva L.M., Olennikov D.N. Dynamics of accumulation of flavonoids in the aerial part of *Orthilia secunda* (L.) House [Dinamika nakop-

- leniya flavonoidov v nadzemnoy chasti ortilii odnobokoy (*Orthilia secunda* (L.) House)] // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2008. 3:83–88. (In Russ.).
- Minaeva V.G.** Flavonoids in the ontogeny of plants and their practical use [Flavonoidy v ontogeneze rasteniy i ikh prakticheskoe ispol'zovanie]. Novosibirsk, 1978. 256 p. (In Russ.).
- Miyamoto K., Kishi N., Koshiura R.** Antitumor effect of agrimoniin, a tannin of *Agrimonia pilosa* Ledeb., on transplantable rodent tumors // Jap. J. Pharmacol. 1987. 43(2):187–195.
- Miyamoto K., Koshiura R., Ikeya Y., Taguchi H.** Isolation of agrimoniin, an antitumour constituent, from the roots of *Agrimonia pilosa* Ledeb. // Chem. Pharm. Bull. 1985. 33(9):3977–3981.
- Murayama T., Kishi N., Koshiura R., Takagi K., Furucawa T., Miyamoto K.** Agrimoniin, antitumor tannin of *Agrimonia pilosa* Ledeb., induces in interleukin-1 // Anticancer Res. 1992. 12(5):1471–1474.
- Pozdnyakova S.P., Khanina M.G., Ivanova V.V., Mishenina S.V.** Antiinflammatory features of *Agrimonia pilosa* Ledeb. and *Betula pendula* roth extracts // Sibirskoe meditsinskoe obozrenie. 2011. 5:39–42. (In Russ.).
- Sukhova M.G., Rusanov V.I.** Climates of the landscapes of the Altai Mountains and their assessment for human life [Klimaty landshaftov Gornogo Altaya i ikh otsenka dlya zhiznedeyatel'nosti cheloveka]. Novosibirsk, 2004. 150 p. (In Russ.).
- The climate** of Novosibirsk [Klimat Novosibirska]. Leningrad, 1979. 223 p. (In Russ.).
- van Beek T.A.** Chemical analysis of *Ginkgo biloba* leaves and extracts // J. Chromatogr. A. 2002. 967(1):21–55. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00172-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00172-3).
- Wei Y., Ito Y.** Isolation of Hyperoside and Luteolin-Glucoside from *Agrimonia pilosa* Ledeb. Using Stepwise Elution by High-Speed Countercurrent Chromatography // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2007. 30(9–10):1465–1473. <https://doi.org/10.1080/10826070701277091>.
- Zaprometov M.N.** Phenolic compounds: distribution, metabolism and functions in plants [Fenol'nye soedineniya: rasprostranenie, metabolizm i funktsii v rasteniyakh]. Moscow, 1994. 272 p. (In Russ.).
- Zhu L., Chen J., Tan J., Liu X., Wang B.** Flavonoids from *Agrimonia pilosa* Ledeb.: Free Radical Scavenging and DNA Oxidative Damage Protection Activities and Analysis of Bioactivity-Structure Relationship Based on Molecular and Electronic Structures // Molecules. 2017. 22(3):195. <https://doi.org/10.3390/molecules22030195>.

Поступила в редакцию 16.06.202 г.,
после доработки – 06.07.2020 г.,
принята к публикации 15.07.2020 г.