

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕСУРСНЫХ ВИДОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ПОЛИФЕНОЛОВ В ЛИСТЬЯХ *LONICERA CAERULEA* И *SPIRAEA CHAMAEDRYFOLIA* В СВЯЗИ С ЭЛЕМЕНТНЫМ СОСТАВОМ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ НА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ

© 2023 г. И. Г. Боярских¹, *, В. А. Костикова¹

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

*e-mail: irina_2302@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

С помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено сравнительное изучение содержания основных классов биологически активных полифенолов в экстрактах листьев лекарственных видов *Spiraea chamaedryfolia* L. (Rosaceae) и *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* L. (Caprifoliaceae) в связи с изменением макро- и микроэлементного состава в системе почва–растение на участке с блоками-включениями серпентинитов в условиях Горного Алтая. В составе экстрактов листьев *S. chamaedryfolia* впервые определено 16 соединений, относящихся к разным классам полифенолов, из которых три компонента – фенолкарбоновые кислоты, 10 компонентов – флавонолы, два компонента – флавоны и один флаванон. У *L. caerulea* subsp. *altaica* подтверждено установленное ранее содержание гидроксикоричных кислот, флавонолов и флавонов и идентифицирован один компонент, относящийся к флаванонам. У растений изученных видов, произрастающих в зоне природной геохимической аномалии, выявлено видоспецифичное изменение вторичного метаболизма в ответ на особые эдафические условия и уровень накопления макро- и микроэлементов в листьях.

Ключевые слова: *Spiraea chamaedryfolia*, *Lonicera caerulea* subsp. *altaica*, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, серпентиниты, Горный Алтай

DOI: 10.31857/S0033994623020048, EDN: ZMQWQA

Влияние факторов окружающей среды на синтез вторичных метаболитов растениями привлекает значительное внимание в последнее десятилетие [1, 2]. Особое внимание уделяется изучению влияния высоких концентраций тяжелых металлов в среде обитаний растений на содержание биологически активных фенольных соединений (ФС) [3]. Районы естественных геохимических аномалий являются в определенной степени аналогами территорий с техногенным загрязнением и привлекают особое внимание, поскольку являются скрытыми источниками экологического риска.

Почвы, сформированные на ультраосновных породах (серпентинитах), характеризуются необычными химическими свойствами, они создают специфические экстремальные для растений эдафические условия, которые включают дефицит питательных веществ (Ca, K, P, N), неблагоприятное соотношение Ca/Mg и высокое содержание потенциально токсичных металлов (Cr, Ni, и Co) [4, 5]. Уровни накопления тяжелых метал-

лов могут превышать пределы нормального содержания и создавать экологические угрозы для экосистем и здоровья человека [4, 6]. Были показаны взаимосвязи между накоплением в растениях определенных классов биологически активных фенольных соединений и содержанием в них микроэлементов [7, 8], установлены зависимости между суммарным содержанием полифенолов и отдельных микроэлементов в некоторых лекарственных видах растений [9, 10].

Виды, произрастающие на почвах, сформированных на ультраосновных породах, по-разному приспособлены к этим особым эдафическим условиям. Отмечается влияние серпентинитных почв на содержание флавоноидов в популяции *Hypericum* L. (зверобой) в Болгарии [11]. При этом данные по изменениям вторичного метаболизма у растений в зонах серпентинитных геохимических аномалий очень фрагментарны.

Жимолость синяя – *Lonicera caerulea* сем. Caprifoliaceae Juss. – важное ресурсное растение. Ценность этого вида обусловлена сверххраним спо-

ком созревания плодов, высоким содержанием в органах растений биологически активных соединений — витамина С и полифенолов: антоцианов (цианид-3-глюкозид), флавонолов (кверцетин-3-рамнозид, кверцетин-3-рутинозид, кверцетин-3-глюкозид), флавонов (лютеолин-7-рутинозид, лютеолин-7-глюкозид), катехинов (катехин и эпикатехин), гидроксикоричных кислот (хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты) [12, 13], биологически значимых макро- и микроэлементов [14, 15], в комплексе проявляющих антиоксидантную, иммуномодулирующую, антибактериальную, противовирусную, противогрибковую, антиаллергическую и др. виды активности [15–17].

Этномедицинское использование видов рода *Spiraea* L. (спирея) сем. Rosaceae Juss. было задокументировано в Северной Америке, России и Азии [18]. Спиреи используются в качестве эффективных терапевтических обезболивающих, противовоспалительных, детоксицирующих, мочегонных и др. средств. Обоснованность лечебного применения видов спиреи в народной медицине подтверждена современными научными экспериментами [18]. Спирея дубравколистная (*Spiraea chamaedryfolia* L.) — кустарник до 150 см высотой. В листьях этого растения обнаружены оксibenзойные (галовая и протокатеховая) и оксикоричные кислоты (хлорогеновая, кофейная и *n*-кумаровая), а также флавоноиды (гиперозид и изокверцитрин) [19]. В корнях *S. chamaedryfolia* обнаружены алкалоиды, которые накапливаются во вторичной коре и вторичной ксилеме корня, тогда как в сердцевине алкалоиды отсутствуют [20]. Экстракты из *S. chamaedryfolia* различной полярности проявляют высокую ингибирующую активность в отношении ксантиноксидазы (>70%) и умеренную антибактериальную активность в отношении *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus pneumoniae*, *Moraxella catarrhalis* [21]. Водно-этанольные экстракты из спиреи дубравколистной проявляют среднюю противовирусную активность против вируса гриппа птиц А/Н5N1 [22].

Характерные особенности макро- и микроэлементного состава почв и органов растений лекарственных видов *S. chamaedryfolia* и *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* были установлены в результате ранее проведенных исследований на территории Горного Алтая на участке с блоками-включениями серпентинитов [23]. Исследования, выполненные на контрастных по макро- и микроэлементному составу почв участках в сходных микроклиматических условиях, позволяют провести оценку влияния этого фактора на макро- и микроэлементный состав ассимиляционных органов растений и содержание в них биологически активных фенольных соединений.

Целью данной работы было сравнительное изучение изменчивости содержания основных классов биологически активных фенольных соединений в экстрактах листьев двух лекарственных видов растений *Spiraea chamaedryfolia* и *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* на территории Горного Алтая в зоне выхода ультраосновных пород (серпентинитов) в связи с изменением содержания макро- и микроэлементов в почвах и растениях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в 2019 г. в Республике Алтай, в окрестности пос. Кайтанак Усть-Коксинского р-на (50°09' с.ш., 85°27' в.д., 1150–1290 м н. у. моря) в пределах геоботанической подпровинции Центральный Алтай [24]. На основании геологической карты [25] был выделен участок с блоками-включениями серпентинитов (ультраосновные породы). Участок характеризовался наличием пород различного минерального состава на относительно небольшой площади. Это давало возможность провести сравнительный анализ содержания полифенолов у изученных видов в одном растительном сообществе, в сходных гидротермических, но контрастных геохимических условиях. Участок исследования расположен на территории приграничной с Катунским заповедником, что обеспечивало отсутствие техногенного загрязнения.

Пробные площадки Т1, Т2, Т3 и Т4 были выбраны на профиле длиной 0.35 км, в пригребневой зоне северного склона небольшого хребта (отрог хребта Актыйга), в березово-лиственничном, злаково-разнотравном сообществе. На этих площадках были выделены ценопопуляции лекарственных растений — *S. chamaedryfolia* и *L. caerulea* subsp. *altaica* [23].

Для анализа содержания макро- и микроэлементов в системе почва–растения на каждой пробной площадке производили отбор почвенных образцов и образцов листьев изучаемых видов (с 10–15 растений) методом квадрата и формировали средние пробы. Отбор проб для элементного анализа и определения содержания ФС проводили одновременно в период созревания плодов *L. caerulea* subsp. *altaica*. Листья растений высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния, измельчали и делили для разных аналитических исследований: анализа содержания макро- и микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии [23] и анализа содержания фенольных соединений методом ВЭЖХ.

Для изучения фенольных соединений использовали водно-этанольные извлечения (70%-ный этиловый спирт) из листьев *S. chamaedryfolia* и *L. caerulea* subsp. *altaica*, полученные экстракцией

на водяной бане. Около 1.0 г (точная навеска) сырья, проходящего сквозь сито с диаметром отверстий 2–3 мм, помещали в круглодонную колбу с притертой крышкой объемом 100 мл. Сырье заливали 30 мл 70%-ного этилового спирта, колбу присоединяли к обратному холодильнику и помещали на кипящую водяную баню на 30 мин. Колбу время от времени взбалтывали, чтобы смыть частицы сырья со стенок. После чего колбу с извлечением охлаждали, и первую порцию экстракта фильтровали в коническую колбу с притертой крышкой объемом на 100 мл через бумажный фильтр. Далее сырье на фильтре помещали в круглодонную колбу и опять заливали 30 мл 70%-ного спирта и экстрагировали в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Вторую порцию экстракта охлаждали и фильтровали к первой порции экстракта в колбу на 100 мл. Процедуру повторяли еще раз. Три порции экстракта перемешивали и измеряли объем полученного объединенного экстракта.

1 мл водно-этанольного экстракта разбавляли бидистиллированной водой до 5 мл и пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО “БиоХимМак”). Вещества смывали с патрона 3-мя мл 70%-ного водно-этанольного раствора, а затем 2-мя 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 Chem-Station, на основе модифицированной методики Т.А. vanBeek (2002). Использовали колонку Zorbax SB-C18, 4.6 × 150 мм, 5 мкм. Хроматографический анализ проводили сначала в изократическом режиме в системе метанол–0.1%-ная ортофосфорная кислота (31 : 69) в течение 27 мин, далее в режиме градиентного элюирования: в подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0.1%) изменялось 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.

Количественное определение индивидуальных компонентов в образцах растений проводили по методу внешнего стандарта при λ = 360 нм. Для приготовления стандартных образцов использовали коричную кислоту (“Serva”), хлорогеновую кислоту, кверцетин, кемпферол, лютеолин-7-глюкозид (“Sigma-Aldrich”), изокверцитрин, витексин, рутин, кверцитрин, авикулярин,

спиреозид, астрагалин (“Fluka”). Неидентифицированные соединения относили к классу соединений по УФ-спектральным характеристикам, приведенным в литературных источниках [26, 27]. Расчет количественного содержания фенолкарбоновых кислот проведен по хлорогеновой кислоте, флавоноидов – по рутину.

Повторяемость (относительное стандартное отклонение) при определении фенольных компонентов составляло $\sigma_{r, \text{отн}} = 0.011$, относительное стандартное отклонение по времени удерживания в методе ВЭЖХ – 0.0018.

Для корреляционного анализа между содержанием ФС в экстрактах растений и элементным составом почв и растений использовали данные [28] по общему содержанию Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn, Zr в почвах и растениях (определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии), а также данные по содержанию подвижной формы K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Li, Sr в почвах и интенсивности их накопления растениями (экстрагент ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.8, определяли атомно-абсорбционным методом). В таблицах приводили данные только по элементам со значимыми значениями корреляций.

Обработку экспериментальных данных проводили на основе методов описательной статистики и корреляционного анализа по методу Пирсона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования изменчивости содержания макро-и микроэлементов в системе почва–растение в пределах выделенных площадок [23] показали, что в почвах в зоне выхода ультраосновных пород (площадка Т3) отмечено значительное увеличение содержания Mg, Cr и Ni, а также снижение содержания Ca и P. Это является особенностью минерального состава почв, сформированных на серпентинитах [4, 5]. Не характерным для этого типа пород был высокий уровень концентрации K. Была установлена видовая специфичность аккумуляции отдельных элементов в органах растений, а также увеличение содержания Ni выше предельно допустимого уровня накопления и снижение содержания Ca в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* и *S. chamaedryfolia*, произрастающих на площадке Т3.

Изменчивость индивидуально-группового состава ФС двух подвидов *L. caerulea* (*L. caerulea* subsp. *pallasii* и *L. caerulea* subsp. *altaica*) в популяциях Горного Алтая была ранее изучена методами ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС анализов [10, 13]. В результате данного исследования в экстрактах листьев особей из ценопопуляции *L. caerulea* subsp. *altaica*, произрастающих в окрестности п. Кайтанак было

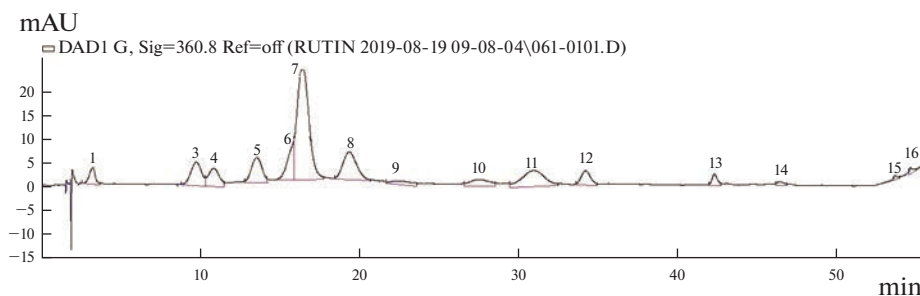


Рис. 1. Хроматограмма 70%-ного водно-этанольного извлечения из листьев *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (образец Т3) при 360 нм. По горизонтали — время удерживания, мин; по вертикали — сигнал детектора, единица оптической плотности. Номера пиков на хроматограмме соответствуют номерам пиков в табл. 1.

Fig. 1. Chromatogram of 70% hydroethanolic extract of *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* leaves (sample T3) 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 1.

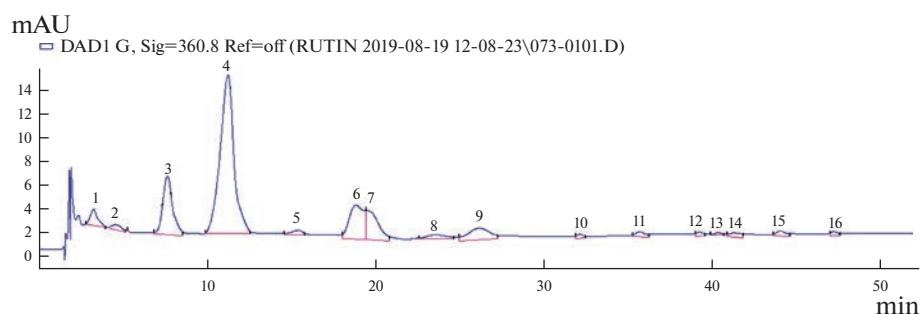


Рис. 2. Хроматограмма 70%-ного водно-этанольного извлечения из листьев *Spiraea chamaedryfolia* (образец Т3) при 360 нм. По горизонтали — время удерживания, мин; по вертикали — сигнал детектора, единица оптической плотности. Номера пиков на хроматограмме соответствуют номерам пиков в табл. 2.

Fig. 2. Chromatogram of 70% hydroethanolic extract of the leaves of *Spiraea chamaedryfolia* (sample T3) 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.

установлено 16 индивидуальных компонентов ФС, относящихся к фенолкарбоновым кислотам, флавонолам, флавонам и флавононам (табл. 1, рис. 1). Основными компонентами ФС экстрактов листьев у *L. caerulea* subsp. *altaica* был лютеолин-7-глюкозид (флакон), остальные определены в значительно меньших концентрациях, что соответствует ранее полученным результатам.

Методом ВЭЖХ в водно-этанольных экстрактах из листьев *S. chamaedryfolia* установлено 16 индивидуальных компонентов ФС, относящихся к классам: фенолокислоты, флавонолы, флавоны и флавононы. В исследуемых образцах спиреи идентифицированы две фенолокислоты (хлорогеновая и коричная кислоты), а также шесть флавоноидов. Изокверцитрин и кверцетин были выявлены в экстрактах из спиреи дубравколистной ранее [19]. Остальные флавоноиды — рутин, кемпферол, спиреозид и астрагалин — обнаружены в листьях *S. chamaedryfolia* впервые. Основными компонентами экстрактов листьев *S. chamaedryfolia* являются флавонол ($t_R = 7.3$ мин) и флаванон ($t_R = 11.5$ мин) (рис. 2, табл. 2).

Исследуемые виды растений различались по индивидуально-групповому составу ФС, по уровню накопления и соотношениям как отдельных индивидуальных фенольных компонентов (табл. 1, 2), так и их классов (рис. 3). Суммарное содержание ФС в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *altaica* в 2–9 раз выше, чем у *S. chamaedryfolia*. Для *L. caerulea* subsp. *altaica* характерны значительно большие концентрации фенолкарбоновых кислот, флавонолов и флавонов. Содержание флавононов в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* больше в 3–19 раз, по сравнению с *L. caerulea* subsp. *altaica*.

Сравнительный анализ индивидуально-группового состава ФС экстрактов листьев растений *L. caerulea* subsp. *altaica* и *S. chamaedryfolia* также показал видоспецифичность по уровням накопления отдельных классов ФС в зависимости от места произрастания растений (рис. 3). Для растений спиреи дубравколистной, произрастающих в зоне выхода серпентинитов (площадка Т3), было характерно значительное увеличение суммарного содержания ФС в экстрактах листьев, в основном за счет увеличения уровня накопления

Таблица 1. Содержание фенольных соединений в экстрактах из листьев *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (мг/г воздушно-сухой массы сырья)**Table 1.** The content of phenolic compounds in extracts from the leaves of *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (mg/g air-dry mater)

№ пика* Peak №	Компонент Compound	Время удерживания (t_R), мин Retention time (t_R), min	Спектральная характеристика $\lambda_{\max}$, нм Spectral characteristic $\lambda_{\max}$, nm	Пробная площадка Sample plot			
				T1	T2	T3	T4
1	Хлорогеновая кислота Chlorogenic acid	3.2	244, 300 пл, 330	0.18	0.58	0.41	0.47
2	Фенолкарбоновая кислота Phenolic acid	7.8	250, 290, 315	0.39	0.82	0	0
3	Фенолкарбоновая кислота Phenolic acid	9.5	245, 290, 350	1.27	0.69	0.85	0.94
4	Флавонол Flavonol	10.8	250, 300 пл, 355	1.17	0.84	1.18	1.35
5	Флавонон Flavone	13.5	250, 345	1.79	1.51	2.54	1.64
6	Фенолкарбоновая кислота Phenolic acid	15.5	240, 320	0.75	1.54	0.72	0.98
7	Лютеолин-7-глюкозид Luteolin-7-glycoside	16.3	250, 265 пл, 290 пл, 350	8.91	11.14	6.19	8.82
8	Рутин Rutin	19.2	256, 358	3.22	2.33	3.49	2.83
9	Флавонон Flavone	22.3	250, 345	1.61	1.48	1.61	1.85
10	Флавонон Flavone	27.4	245, 330	2.36	1.88	1.31	1.32
11	Флавонол Flavonol	30.9	250, 295 пл, 330	2.97	2	2.27	2.99
12	Флавонон Flavone	34.2	250, 345	2.05	2	1.35	1.85
13	Флавонол Flavonol	42.3	250, 300 пл, 345	0.8	1.24	0.85	1.01
14	—	46.7	—	0.24	0.42	0.65	1
15	Флаванон Flavanone	53.6	280, 325	0.28	0.16	0.25	0.51
16	Флавонон Flavone	54.6	270, 340	0.37	0.3	0.23	0.28

Примечание: “—” — вещество не идентифицировано. * № пика в таблице соответствует номеру пика на рис. 1.

Note: “—” — substance is not identified. * The peak number in the table corresponds to the peak number in Fig. 1.

Таблица 2. Содержание фенольных соединений, в экстрактах из листьев *Spiraea chamaedryfolia* (мг/г воздушно-сухой массы сырья)**Table 2.** The content of phenolic compounds in extracts from the leaves of *Spiraea chamaedryfolia* (mg/g air-dry mater)

№ пика Peak №	Компонент Compound	Время удерживания (t_R), мин Retention time (t_R), min	Спектральная характеристика $\lambda_{\max}$, нм Spectral characteristic $\lambda_{\max}$, nm	Пробная площадка Sample plot			
				T1	T2	T3	T4
1	Хлорогеновая кислота Chlorogenic acid	3.2	244, 300 пл, 330	0.17	0.12	0.42	0.12
2	Флаванон Flavone	4.4	270, 320	0.06	0.03	0.14	0.05
3	Флавонол Flavonol	7.3	255, 355	0.59	3.35	1.63	2.49
4	Флаванон Flavanone	11.5	285, 335	0.95	3.12	5.72	2.31
5	Флавонол Flavonol	15.2	250, 265 пл, 355	0	0.11	0.21	0.12
6	Изокверцитрин Isoquercitrin	19.3	255, 268 пл, 355	0.18	1.5	1.13	0.48
7	Рутин Rutin	20	256, 358	0.23	0.29	0.81	0.25
8	Флаванон Flavone	23.8	250, 340	0.28	0.23	0.21	0.27
9	Спиреозид Spireoside	26.8	255, 265 пл, 300 пл, 365	0.36	0.5	0.6	0.59
10	Астрагалин Astragaline	32.5	265, 300 пл, 350	0	0.14	0.06	0.19
11	Коричная кислота Cinnamic acid	35.9	216, 270	0.13	0.04	0.07	0.14
12	Флавонол Flavonol	38.5	265, 300 пл, 355	0	0.12	0.13	0.1
13	Кверцетин Quercitrin	40.6	255, 372	0.06	0.08	0.1	0.07
14	Флавонол Flavonol	41.9	250, 265 пл, 300 пл, 360	0	0.07	0.06	0
15	Фенолкарбоновая кислота Phenolic acid	44	235, 300 пл, 315	0.08	0.11	0.11	0.14
16	Кемпферол Kaempferol	46.9	266, 370	0	0.1	0.11	0.05

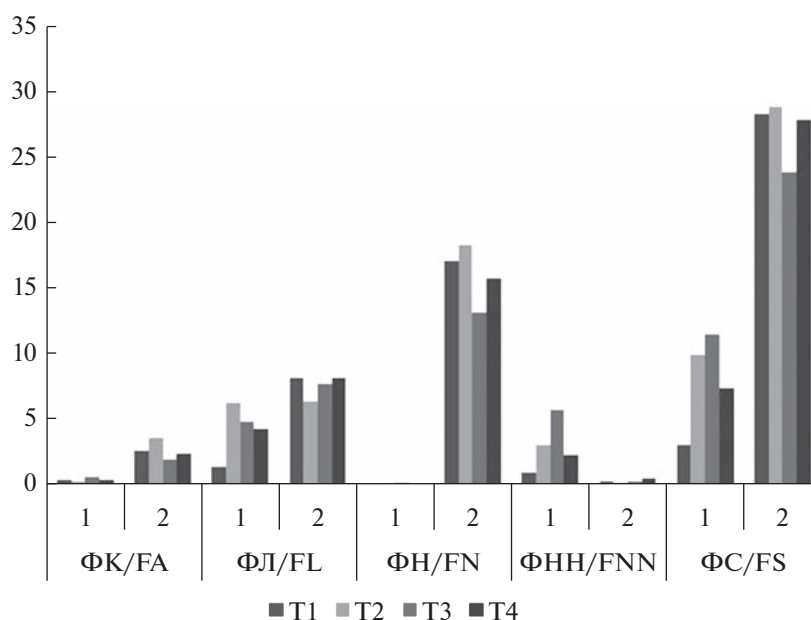


Рис. 3. Содержание классов флавоноидов и фенолкарбоновых кислот в экстрактах листьев *Spiraea chamaedryfolia* и *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (мг/г воздушно-сухой массы). 1 – *S. chamaedryfolia*; 2 – *L. caerulea* subsp. *altaica*; ФК – фенолкарбоновые кислоты; ФЛ – флавонолы; ФН – флавоны; ФНН – флавононы, ФС – суммарное содержание фенольных соединений. По горизонтали – классы полифенолов в экстрактах листьев – *S. chamaedryfolia* (1) и *L. caerulea* subsp. *altaica* (2) в точках отбора Т1, Т2, Т3 и Т4. По вертикали – площадь хроматографических пиков, %.

Fig. 3. The content of the classes of flavonoids and phenol carboxylic acids in leaf extracts of *Spiraea chamaedryfolia* and *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (mg/g air-dry weight). FA – phenolic acids; FL – flavonols; FN – flavones; FNN – flavanones, FS – total content of phenolic compounds. X-axis – the classes of polyphenols in leaf extracts – *S. chamaedryfolia* (1) and *L. caerulea* subsp. *altaica* (2) at sampling points T1, T2, T3, and T4; y-axis – area of chromatographic peaks, %.

флаванонов и фенолкарбоновых кислот. На этой площадке в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* наблюдалось снижение содержания флавонов и фенолкарбоновых кислот, которое в основном определяло снижение суммарного содержания ФС.

Для выявления взаимосвязи содержания макро- и микроэлементов с уровнем накопления биологически активных полифенолов были определены коэффициенты корреляции между суммарным содержанием ФС, фенолкарбоновых кислот, флавонолов, флавонов, флаванонов и концентрацией отдельных макро- и микроэлементов, а также величиной отношений в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* и *S. chamaedryfolia* ключевых в физиологии растений элементов. Было проанализировано влияние содержания макро- и микроэлементов в почвах и интенсивности их накопления растениями (коэффициент биологического накопления) на содержание отдельных классов ФС.

С увеличением общего содержания в почве Со, Сг, Мг, Ni и Мо (установленного на площадке Т3) в листьях *S. chamaedryfolia* в большинстве случаев увеличивалась концентрация фенолкарбоновых кислот и флаванонов (табл. 3). Для *L. caerulea* subsp. *altaica* была характерна отрицательная связь между содержанием этих элементов и уровнем накопления в первую очередь флавана.

Снижение содержания Ва и Zr, установленное на площадке Т3, также связано с содержанием отдельных классов ФС в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* (отрицательно) и *L. caerulea* subsp. *altaica* (положительно).

Увеличение содержания подвижной формы Сг, Мг, Ni в почвах (табл. 4) влекло за собой значимое увеличение содержания флавононов в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia*; у *L. caerulea* subsp. *altaica*, напротив, в большинстве случаев наблюдалось снижение суммарного содержания ФС, в основном за счет уменьшения концентрации флавонов. Величина рН положительно связана с уровнем накопления фенолоксилов в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* и отрицательно с их содержанием в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*. Увеличение содержания флавонов у *S. chamaedryfolia* коррелирует со снижением содержания подвижной формы Fe и Na в почве.

Коэффициент биологического накопления кальция и калия положительно скоррелирован с содержанием фенолоксилов и флавонов в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*. У *S. chamaedryfolia* установлены отрицательные зависимости между содержанием флавононов и интенсивностью накопления хрома, магния, натрия и никеля.

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между содержанием классов фенольных соединений в экстрактах листьев растений и макро- и микроэлементах в растениях и почвах**Table 3.** Correlation coefficients between the content of classes of phenolic compounds in plant leaf extracts and macro- and microelements in plants and soils

Элементы Elements	Классы ФС Polyphenol classes	Валовое содержание в почвах Total content in soils		Общее содержание в растениях Total content in plants	
		<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>
Ba	1	−0.30	0.97	−0.89	0.98
	2	−0.99	0.94	−0.73	0.82
	3	0.14	−0.60	−0.57	−0.41
	4	−0.85	0.98	−0.20	0.94
	5	−0.62	−0.18	−1.00	0.13
Ca	1	−0.45	0.67	−0.91	0.65
	2	−0.65	0.71	−0.52	0.61
	3	−0.25	−0.45	−0.67	−0.28
	4	−0.43	0.79	0.04	0.76
	5	−0.52	−0.61	−0.96	−0.51
Co	1	0.63	−0.99	−0.19	0.71
	2	0.95	−0.75	0.27	0.93
	3	0.20	0.25	−0.21	−0.78
	4	0.60	−0.96	0.43	0.83
	5	0.87	−0.08	−0.15	−0.68
Cr	1	0.69	−0.92	−0.79	0.29
	2	0.86	−0.54	−0.83	0.77
	3	0.27	0.01	−0.41	−0.97
	4	0.45	−0.83	−0.37	0.43
	5	0.92	−0.41	−0.97	−0.83
Cu	1	−0.32	0.83	−0.96	−0.41
	2	−0.83	0.58	−0.28	−0.72
	3	0.13	−0.19	−0.84	0.72
	4	−0.64	0.72	0.32	−0.58
	5	−0.66	0.49	−0.89	0.89
Fe	1	−0.64	0.74	−0.39	0.53
	2	−0.67	0.29	−0.76	0.34
	3	−0.27	0.22	0.04	−0.12
	4	−0.28	0.60	−0.53	0.39
	5	−0.84	0.69	−0.70	0.65
K	1	0.68	−0.97	−0.92	0.70
	2	0.92	−0.66	−0.26	0.63
	3	0.25	0.13	−0.80	−0.27
	4	0.53	−0.91	0.32	0.80
	5	0.91	−0.24	−0.86	−0.45
Mg	1	0.64	−0.88	−0.80	0.55
	2	0.83	−0.50	−0.84	0.92
	3	0.22	−0.02	−0.45	−0.97
	4	0.45	−0.77	−0.38	0.66
	5	0.88	−0.50	−0.94	−0.68

Таблица 3. Окончание

Элементы Elements	Классы ФС Polyphenol classes	Валовое содержание в почвах Total content in soils		Общее содержание в растениях Total content in plants	
		<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>
Mn	1	−0.51	0.59	−0.38	0.89
	2	−0.56	0.60	−0.99	0.97
	3	−0.37	−0.33	0.06	−0.74
	4	−0.29	0.71	−0.80	0.91
	5	−0.52	−0.60	−0.67	−0.21
Mo	1	0.74	−0.85	−0.86	0.09
	2	0.77	−0.41	−0.21	−0.26
	3	0.36	−0.14	−0.87	0.43
	4	0.33	−0.74	0.30	−0.10
	5	0.94	−0.52	−0.68	0.95
Na	1	−0.62	0.80	−0.70	0.49
	2	−0.74	0.37	−0.86	0.34
	3	−0.23	0.13	−0.29	−0.16
	4	−0.36	0.66	−0.45	0.34
	5	−0.85	0.63	−0.93	0.61
Ni	1	0.65	−0.94	0.94	−0.75
	2	0.89	−0.60	0.38	−0.30
	3	0.22	0.07	0.77	−0.28
	4	0.51	−0.86	−0.20	−0.70
	5	0.90	−0.86	0.92	−0.70
Sr	1	−0.24	0.91	−0.96	0.77
	2	−0.94	0.97	−0.62	0.33
	3	0.17	−0.69	−0.71	0.24
	4	−0.84	0.96	−0.05	0.72
	5	−0.52	−0.38	−0.99	0.29
Yb	1	−0.42	0.94	−0.98	−0.64
	2	−0.93	0.70	−0.26	−0.45
	3	0.06	−0.27	−0.90	0.03
	4	−0.69	0.85	0.35	−0.71
	5	−0.74	0.33	−0.88	0.29
Zr	1	−0.67	0.97	−0.95	0.98
	2	−0.93	0.68	−0.27	0.89
	3	−0.25	−0.16	−0.91	−0.52
	4	−0.54	0.93	0.30	0.96
	5	−0.91	0.19	−0.80	0.00
Zn	1	−0.22	0.47	−0.96	0.90
	2	−0.45	0.13	−0.54	0.75
	3	0.10	0.17	−0.73	−0.30
	4	−0.29	0.29	0.04	0.94
	5	−0.47	0.83	−0.98	−0.23

Примечание: 1 – суммарное содержание полифенолов, 2 – суммарное содержание фенолкарбоновых кислот, 3 – суммарное содержание флавонолов, 4 – суммарное содержание флавонов, 5 – суммарное содержание флаванонов. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные на уровне значимости $p < 0.05$.

Note: 1 – content of total polyphenols, 2 – content of total phenolic acids, 3 – content of total flavonols, 4 – content of total flavones, 5 – content of total flavanones. Bold type indicates correlation coefficients that are significant at a significance level $p < 0.05$.

Таблица 4. Коэффициенты корреляции между содержаниями классов полифенолов в экстрактах листьев *Spiraea chamaedryfolia*, *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* и подвижной формы макро- и микроэлементов в почвах, а также интенсивностью их поглощения растениями (КБН)

Table 4. Correlations coefficients between the polyphenol classes content in plant leaf extracts and the active forms of macro- and microelements in soils, as well as the rate of their uptake by plants

Элементы Elements	Классы ФС Polyphenol classes	Содержание подвижной формы элементов в почве Content of active forms of macro- and trace elements in soils		Коэффициент биологического накопления The coefficients of biological accumulation	
		<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>
Ca	1	−0.44	−0.19	−0.44	0.88
	2	0.27	−0.22	−0.49	0.94
	3	−0.69	0.27	−0.12	−0.64
	4	0.52	−0.07	−0.20	0.96
	5	−0.13	−0.48	−0.64	−0.44
Co	1	0.51	0.40	−0.49	0.25
	2	−0.53	0.84	0.19	−0.23
	3	0.75	−1.00	−0.52	0.68
	4	−0.88	0.50	0.53	0.21
	5	0.23	−0.67	−0.40	0.31
Cr	1	0.83	−0.75	−0.91	0.85
	2	0.65	−0.26	−0.41	0.44
	3	0.51	−0.31	−0.71	0.13
	4	0.15	−0.64	0.15	0.80
	5	0.96	−0.59	−0.92	0.29
Cu	1	0.00	0.59	−0.68	−0.85
	2	−0.62	0.43	0.29	−0.77
	3	0.40	−0.21	−0.92	0.48
	4	−0.62	0.45	0.71	−0.78
	5	−0.35	0.57	−0.35	−0.24
Fe	1	0.17	0.74	0.21	−0.95
	2	−0.83	0.86	0.92	−0.73
	3	0.62	−0.73	−0.27	0.30
	4	−0.96	0.72	0.82	−0.87
	5	−0.23	−0.03	0.58	−0.29
K	1	0.38	−0.89	−0.48	0.97
	2	0.88	−0.64	−0.45	0.87
	3	−0.09	0.22	−0.19	−0.51
	4	0.67	−0.79	−0.14	0.93
	5	0.71	−0.41	−0.66	0.06
Mg	1	0.69	−0.87	−0.72	0.78
	2	0.80	−0.46	−0.59	0.37
	3	0.29	−0.08	−0.40	0.12
	4	0.39	−0.76	−0.14	0.64
	5	0.91	−0.51	−0.87	0.65

Таблица 4. Окончание

Элементы Elements	Классы ФС Polyphenol classes	Содержание подвижной формы элементов в почве Content of active forms of macro- and trace elements in soils		Коэффициент биологического накопления The coefficients of biological accumulation	
		<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	<i>S. chamaedryfolia</i>	<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>
Mn	1	−0.08	0.58	−0.29	0.24
	2	−0.63	0.84	−0.32	−0.10
	3	0.13	−0.75	−0.03	0.30
	4	−0.64	0.73	−0.12	0.05
	5	−0.21	−0.79	−0.48	0.91
Na	1	0.35	0.58	−0.88	0.28
	2	−0.69	0.93	−0.43	−0.02
	3	0.67	−0.97	−0.67	0.22
	4	−0.95	0.66	0.12	0.09
	5	0.03	−0.57	−0.91	0.87
Ni	1	0.75	−0.91	−0.98	0.56
	2	0.84	−0.52	−0.48	0.13
	3	0.35	−0.04	−0.83	0.26
	4	0.95	−0.83	0.11	0.38
	5	0.95	−0.39	−0.93	0.38
Sr	1	−0.72	0.29	−0.21	0.33
	2	−0.20	0.14	−0.37	0.02
	3	−0.75	0.15	0.08	0.20
	4	0.21	0.39	−0.22	0.15
	5	0.18	−0.39	−0.43	0.86
Zn	1	−0.08	−0.01	−0.38	0.58
	2	0.01	0.24	−0.24	0.19
	3	−0.22	−0.31	−0.17	0.19
	4	0.03	0.17	0.02	0.41
	5	0.07	−0.88	−0.51	0.81
pH сол	1	0.01	−0.86		
	2	0.92	−0.90		
	3	−0.46	0.67		
	4	0.95	−0.83		
	5	0.40	0.01		

Примечание: 1 – суммарное содержание полифенолов, 2 – суммарное содержание фенолкарбоновых кислот, 3 – суммарное содержание флавонолов, 4 – суммарное содержание флавонов, 5 – суммарное содержание флаванонов. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные на уровне значимости $p < 0.05$.

Note: 1 – content of total polyphenols, 2 – content of total phenolic acids, 3 – content of total flavonols, 4 – content of total flavones, 5 – content of total flavanones. Bold type indicates correlation coefficients that are significant at a significance level $p < 0.05$.

Для *S. chamaedryfolia* и *L. caerulea* subsp. *altaica*, произрастающих на площадке ТЗ, характерно значительное увеличение концентрации Ni и Co, а также снижение содержания Ca в листьях [23]. При этом значимые зависимости между содержанием Ca и Ni в листьях и содержанием флавано-

нов характерны только для *S. chamaedryfolia*. Содержание Co в экстрактах листьев положительно коррелирует с содержанием фенолкарбоновых кислот только у *L. caerulea* subsp. *altaica*. Для исследованных видов установлены также значимые зависимости между содержанием Cr, Cu, K, Mg,

Таблица 5. Коэффициенты корреляции между содержанием классов полифенолов в экстрактах листьев *Spiraea chamaedryfolia*, *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* и соотношениями макро- и микроэлементов в растениях
Table 5. Correlations coefficients between the content of polyphenol classes in plant leaf extracts and the ratios of macro- and microelements in plants

Виды Species	Ca/Mg					Fe/Mn					Cu/Zn				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
<i>S. chamaedryfolia</i>	−0.80	−0.32	−0.62	0.19	−0.82	0.54	0.93	0.15	0.65	0.76	0.34	0.99	−0.12	0.83	0.65
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	0.52	0.34	0.04	0.60	−0.34	−1.00	−0.88	0.47	−0.99	0.04	−0.87	−0.82	0.45	−0.94	0.38

Примечание: 1 – суммарное содержание полифенолов, 2 – суммарное содержание фенолкарбоновых кислот, 3 – суммарное содержание флавонолов, 4 – суммарное содержание флавонов, 5 – суммарное содержание флаванонов. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные при уровне значимости $p < 0.05$.

Note: 1 – content of total polyphenols, 2 – content of total phenolic acids, 3 – content of total flavonols, 4 – content of total flavones, 5 – content of total flavanones. Bold type indicates correlation coefficients that are significant at a significance level $p < 0.05$.

Mn, Mo, Na, Sr и Zn и содержанием отдельных классов ФС. Причем эта связь у двух исследованных видов всегда характеризуется противоположным знаком (табл. 3).

Известно, что для минерального обмена растений большое значение имеет не только абсолютное содержание обменного Ca и Mg, но и их соотношение. Величина отношения Ca/Mg отрицательно коррелирует с содержанием флаванонов в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* (табл. 5).

Соотношения концентраций элементов Cu и Zn определяет степень пропорциональности в обеспечении этими физиологически важными элементами процессов ферментосинтеза и более жестко контролируется биологическими и физико-химическими механизмами поглощения и концентрации элементов [26, 27]. Величины соотношения Cu/Zn в ассимилирующих органах исследованных видов изменяются в незначительных пределах: у *L. caerulea* subsp. *altaica* от 0.2 до 0.3 в различных условиях Горного Алтая [14] и от 0.1 до 0.3 на площадках T1–T4. У *S. chamaedryfolia* соотношение Cu/Zn, на изученных площадках, варьирует в диапазоне 0.2–0.4 [23]. Установлены значимые линейные связи соотношения Cu/Zn с уровнями накопления фенолкарбоновых кислот и флавонов в экстрактах листьев изученных видов: для *S. chamaedryfolia* – положительные, для *L. caerulea* subsp. *altaica* – отрицательные (табл. 5).

Соотношение Fe/Mn является индикатором активности фотосинтеза, для разных видов растений его оптимальный диапазон находится в пределах 1.5–2.5 [6]. На изученных площадках соотношение Fe/Mn в экстрактах листьев у обоих видов растений было достаточно низким (у *L. caerulea* subsp. *altaica* – 0.3–1.1, у *S. chamaedryfolia* – 0.3–0.6) и коррелировало (в основном у *L. caerulea* subsp. *altaica*) с уровнями накопления фенокарбо-

новых кислот и флавонов, но с противоположными знаками (табл. 5).

Установленные зависимости между изменениями макро- и микроэлементного состава в системе почва–растение на серпентинитах и отдельных классами биологически активных полифенолов в листьях растений позволяют предположить участие ФС в механизмах устойчивости растений на ультраосновных породах, что отмечалось ранее [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии проведены исследования содержания основных классов биологически активных полифенолов в экстрактах листьев лекарственных видов *Spiraea chamaedryfolia* L. (Rosaceae) и *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* L. (Caprifoliaceae) в связи с изменением макро- и микроэлементного состава в системе почва–растение на участке с блоками-включениями ультраосновных пород (серпентинитов) в условиях Горного Алтая. Были получены новые данные о содержании биологически активных полифенолов в листьях *S. chamaedryfolia*. Выполнен сравнительный анализ содержания основных классов ФС в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* и *L. caerulea* subsp. *altaica*, произрастающих в зоне выхода серпентинитов, в связи с содержанием макро- и микроэлементов в почвах и растениях. Проведенные исследования позволили установить изменение вторичного метаболизма у исследованных видов, которые имели различную реакцию на изменение эдафических условий. У *S. chamaedryfolia* и *L. caerulea* subsp. *altaica* выявлены противоположные по знаку линейные зависимости между содержанием в почве (и растениях) некоторых макро- и микроэлементов, и уровнем на-

копления отдельных классов ФС. Для растений *S. chamaedryfolia*, произрастающих в зоне выхода ультраосновных пород, характерно значительное увеличение уровня накопления флаванонов — основного класса ФС, установленного для этого вида. В листьях особей *L. caerulea* subsp. *altaica*, произрастающих в тех же условиях, отмечалось снижение содержания флавонов, являющихся основным для этого вида классом ФС. Возможно, такая реакция *L. caerulea* subsp. *altaica* говорит о более высоком уровне толерантности, что подтвержда-

ется и очень широким его распространением по всей бореальной зоне северного полушария [32].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ЦБС СО РАН (AAAA-A21-121011290027-6 и AAAA-A21-121011290025-2). Авторы выражают благодарность администрации ФГБУ “Государственный природный биосферный заповедник “Катунский” за помощь в организации исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunetti C., Fini A., Sebastiani F., Gori A., Tattini M. 2018. Modulation of phytohormone signaling: A primary function of flavonoids in plant–environment interactions. — Front. Pl. Sci. 9: 1042. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01042>
2. Bautista I., Boscaiu M., Lidón A., Llinares J.V., Lull C., Donat M.P., Mayoral O., Vicente O. 2016. Environmentally induced changes in antioxidant phenolic compounds levels in wild plants. — Acta Physiol. Plant. 38(1): 9. <https://doi.org/10.1007/s11738-015-2025-2>
3. Michalak A. 2006. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress. — Pol. J. Environ. Stud. 15(4): 523–530. <http://www.pjoes.com/pdf-87899-21758?filename=Phenolic%20Compounds%20and.pdf>
4. Kumarathilaka P., Dissanayake C., Vithanage M. 2014. Geochemistry of serpentinite soils: A brief overview. — J. Geol. Soc. Sri Lanka. 16: 53–63. <http://viduketha.nsf.gov.lk:8585/slsijn/JGSSL-VOL-16-2014/JGSSL-VOL-16-2014-53.pdf>
5. Marecotti P., Comodi P., Crispini L., Gigli L., Zucchini A., Fornasaro S. 2019. Potentially toxic elements in ultramafic soils: A study from metamorphic ophiolites of the Voltri Massif (Western Alps, Italy). — Minerals. 9(8): 502. <https://doi.org/10.3390/min9080502>
6. Kabata-Pendias A. 2010. Trace Elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton. 548 p. <https://doi.org/10.1201/b10158>
7. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М., Бузук Г.Н., Соколова С.М. 2021. Почему растения лечат: около 200 видов лекарственных растений с кратким биохимическим описанием. Изд. 3. стереотип. М. 228 с.
8. Ловкова М.Я., Соколова С.М., Бузук Г.Н., Быховский В.Я., Пономарева С.М. 1999. Особенности элементного состава лекарственных растений, синтезирующих фенольные соединения. — Прикл. биохимия и микробиология. 35(5): 578–589.
9. Szymański M., Witkowska-Banaszczak E., Klak N., Marciniak K., Wołowicz T., Szymański A. 2014. Effects of trace Elements on polyphenolic compounds in *Millefoliiherba*. — Pol. J. Environ. Stud. 23(2): 459–466. <http://www.pjoes.com/pdf-89214-23073?filename=Effects%20of%20Trace%20Elements.pdf>
10. Боярских И.Г., Сысо А.И., Сиромля Т.И. 2019. Изменчивость содержания химических элементов и биологически активных полифенолов в органах *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (Caprifoliaceae) в высотном градиенте. — Сибирский экологический журнал. 6: 727–741. <https://doi.org/10.1134/S1995425519060039>
11. Krasteva I., Nedelcheva A., Pavlova D., Zdraveva P., Nikolov S., Mitov K. 2013. Influence of serpentine soils on the flavonoid content of *Hypericum* populations growing in Bulgaria. — Afr. J. Pharm. Pharmacol. 7(25): 1762–1765. <https://doi.org/10.5897/AJPP2013.3634>
12. Sharma A., Lee H.-J. 2021. *Lonicera caerulea*: An updated account of its phytoconstituents and health-promoting activities. — Trends Food Sci. Technol. 107: 130–149. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.013>
13. Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. 2014. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) в популяциях Горного Алтая. — Раст. ресурсы. 50(1): 105–121. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21056295>
14. Боярских И.Г., Сысо А.И., Сиромля Т.И. 2018. Особенности минерального состава *Lonicera caerulea* в контрастных геохимических условиях. — Химия растит. сырья. 3: 129–138. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033740>
15. Golba M., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z. 2020. Health properties and composition of honeysuckle berry *Lonicera caerulea* L. An update on recent studies. — Molecules. 25(3): 749. <https://doi.org/10.3390/molecules25030749>

16. Jurikova T., Rop O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. 2012. Phenolic profile of edible honeysuckle berries (genus *Lonicera*) and their biological effects. — *Molecules*. 17: 61–79. <https://doi.org/10.3390/molecules17010061>
17. Минаева В.Г. 1991. Лекарственные растения Сибири / ред. А.В. Кумина. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 431 с.
18. 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>
19. Карнова Е.А., Храмова Е.П. 2019. Динамика состава и содержания фенольных соединений представителей рода *Spiraea* L. в условиях транспортно-промышленного загрязнения г. Новосибирска. — *Химия в интересах устойчивого развития*. 2: 173–184. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019123>
20. Kiss T., Cank K.B., Orbán-Gyapai O., Liktó-Busa E., Zomborszki Z.P., Rutkovska S., Pučka I., Németh A., Csopor D. 2017. Phytochemical and pharmacological investigation of *Spiraea chamaedryfolia*: A contribution to the chemotaxonomy of *Spiraea* genus. — *BMC Res. Notes*. 10(1): 762. <https://doi.org/10.1186/s13104-017-3013-y>
21. Kiss T. 2017. Phytochemical, Pharmacological and Toxicological Studies of Alkaloid-and Sesquiterpene Lactone-Containing Medicinal Plants. — Ph. D. Thesis, University of Szeged, Szeged, Hungary. 66 p. <https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/4083/1/kiss-tivadar-PhD-Thesis.pdf>
22. Костикова В.А., Филиппова Е.И., Высочина Г.И., Мазуркова Н.А. 2016. Противовирусная активность растений рода *Spiraea* (Rosaceae), произрастающих в азиатской части России. — В сб.: Сохранение разнообразия растительного мира в ботанических садах: традиции, современность, перспективы: Материалы Междунар. конф., посвященной 70-летию Центрального сибирского ботанического сада. Новосибирск. С. 156–157. http://conf.nsc.ru/files/conferences/csbg2016/343663/ЦСБС_CO_PAH_материалы.pdf
23. Боярских И.Г., Сиромля Т.И. 2022. Макро- и микроэлементный состав жимолости синей и спиреи дубравко-листной в ценопопуляциях Горного Алтая в условиях геохимической аномалии. — *Химия растит. сырья*. 4: 211–220. <https://doi.org/10.14258/jcprgm.20220411294>
24. Кумина А.В. 1960. Растительный покров Алтая. Новосибирск. 456 с.
25. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. 2019. Изд. второе. Серия Горно-Алтайская. Лист М-45-XIV (Усть-Кокса). Объяснительная записка [Электронный ресурс] / О.М. Попова [и др.]; Минприроды России, Роснедра, Сибнедра, АО “Горно-Алтайская экспедиция”. — Электрон. текстовые дан. М. 272 с.
26. Запрометов М.Н. 1974. Основы биохимии фенольных соединений: учебн. пособие для биол. специальных ун-тов. М. 213 с.
27. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. 1978. Флавоноиды растений. Алма-Ата. 220 с.
28. Glantz S.A. 2012. Primer of Biostatistics. 7-th ed. New York. 320 p. <https://accessbiomedicalsscience.mhmedical.com/book.aspx?bookid=665>
29. Аржанова П.В., Елпатьевский В.С. 1990. Геохимия ландшафтов и техногенез. М. 196 с.
30. Битюцкий Н.П. 2020. Микроэлементы высших растений. СПб. 368 с.
31. Алексеева-Попова Н.В., Дроздова И.В. 2013. Микроэлементный состав растений Полярного Урала в контрастных геохимических условиях. — *Экология*. 2: 90–98.
32. Скворцов А.К., Куклина А.Г. 2002. Голубые жимолости: Ботаническое изучение и перспективы культуры в средней полосе России. М. 160 с.

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

I. G. Boyarskykh^a, *, V. A. Kostikova^a

^aCentral Siberian Botanical Garden SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: irina_2302@mail.ru

Abstract—A comparative analysis of the main classes of biologically active polyphenols in extracts from the leaves of the medicinal species *Spiraea chamaedryfolia* L. (Rosaceae) and *Lonicera caerulea* L. (Caprifoliaceae) was performed. The features related to the macro- and trace elements' content in soil and phytomass in coenopopulations of the Mountain Altai at the site with sporadic occurrence of serpentinites were studied. In

the *S. chamaedryfolia* leaves high performance liquid chromatography identified 16 polyphenolic compounds. These polyphenols were attributed to different classes, namely phenol-carboxylic acids (3), flavonols (10), flavons (2) and one flavanon. As for the *L. caerulea* leaves, the analysis confirmed their polyphenolic composition, measured earlier, i.e. the presence of hydroxycinnamic acids, flavonols and flavons; but additionally, one more compound, identified as flavanone, was found. The study revealed species-specific shifts in plant secondary metabolism in response to specific edaphic properties and the level of macro- and trace elements accumulation in the leaves of plants, growing in the area with a natural geochemical anomaly.

Keywords: *Spiraea chamaedryfolia*, *Lonicera caerulea* subsp. *altaica*, flavonoids, phenolic acids, serpentinites, Altai

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out within the State Assignments for CSBG SB RAS (Project No. AAAA-A21-121011290027-6 and AAAA-A21-121011290025-2). The authors express their gratitude to the administration of the Federal State Budgetary Institution "State Natural Biosphere Reserve "Katunsky" for assistance in organizing the research.

REFERENCES

1. Brunetti C., Fini A., Sebastiani F., Gori A., Tattini M. 2018. Modulation of phytohormone signaling: A primary function of flavonoids in plant–environment interactions. — *Front. Pl. Sci.* 9: 1042. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01042>
2. Bautista I., Boscaiu M., Lidón A., Llinares J.V., Lull C., Donat M.P., Mayoral O., Vicente O. 2016. Environmentally induced changes in antioxidant phenolic compounds levels in wild plants. — *Acta Physiol. Plant.* 38(1): 9. <https://doi.org/10.1007/s11738-015-2025-2>
3. Michalak A. 2006. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress. — *Pol. J. Environ. Stud.* 15(4): 523–530. <http://www.pjoes.com/pdf-87899-21758?filename=Phenolic%20Compounds%20and.pdf>
4. Kumarathilaka P., Dissanayake C., Vithanage M. 2014. Geochemistry of serpentinite soils: A brief overview. — *J. Geol. Soc. Sri Lanka.* 16: 53–63. <http://viduketha.nsf.gov.lk:8585/slsijn/JGSSL-VOL-16-2014/JGSSL-VOL-16-2014-53.pdf>
5. Mare Scotti P., Comodi P., Crispini L., Gigli L., Zucchini A., Fornasaro S. 2019. Potentially toxic elements in ultramafic soils: A study from metamorphic ophiolites of the Voltri Massif (Western Alps, Italy). — *Minerals.* 9(8): 502. <https://doi.org/10.3390/min9080502>
6. Kabata-Pendias A. 2010. Trace Elements in soils and plants. 4th ed. Boca Raton. 548 p. <https://doi.org/10.1201/b10158>
7. Lovkova M.Ya., Rabinovich A.M., Ponomareva S.M., Buzuk G.N., Sokolova S.M. 2021. [Why do plants cure?]. Moscow. 256 p. (in Russian)
8. Lovkova M.Ya., Sokolova S.M., Buzuk G.N., Bykhovskij V.Ya., Ponomareva S.M. 1999. Features of the elemental composition of medicinal plants synthesizing phenolic compounds. — *Applied Biochemistry and Microbiology.* 35(5): 514–524.
9. Szymański M., Witkowska-Banaszczak E., Klak N., Marciniak K., Wołowicz T., Szymański A. 2014. Effects of trace Elements on polyphenolic compounds in *Millefoliiherba*. — *Pol. J. Environ. Stud.* 23(2): 459–466. <http://www.pjoes.com/pdf-89214-23073?filename=Effects%20of%20Trace%20Elements.pdf>
10. Boyarskih I.G., Syso A.I., Siromlya T.I. 2019. Variability of chemical elements and biologically active polyphenols in *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (Caprifoliaceae) plant organs along an altitudinal gradient. — *Contemporary Problems of Ecology.* 12(6): 594–606. <https://doi.org/10.1134/S1995425519060039>
11. Krasteva I., Nedelcheva A., Pavlova D., Zdraveva P., Nikolov S., Mitov K. 2013. Influence of serpentine soils on the flavonoid content of *Hypericum* populations growing in Bulgaria. — *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 7(25): 1762–1765. <https://doi.org/10.5897/AJPP2013.3634>
12. Sharma A., Lee H.-J. 2021. *Lonicera caerulea*: An updated account of its phytoconstituents and health-promoting activities. — *Trends Food Sci. Technol.* 107: 130–149. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.013>
13. Boyarskih I.G., Vasiliev V.G., Kukushkina T.A. 2014. The content of flavonoids and hydroxycinnamic acids in *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) from the populations of the Altai Mountains. — *Rastitelnye Resursy.* 50(1): 105–121. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21056295> (In Russian)
14. Boyarskih I.G., Syso A.I., Siromlya T.I. 2018. Mineral composition of *Lonicera caerulea* phytomass in contrasting geochemical environments. — *Khimija Rastitel'nogo Syr'ya.* 3: 129–138. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018033740> (In Russian)

15. Gołba M., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z. 2020. Health properties and composition of honeysuckle berry *Lonicera caerulea* L. An update on recent studies. — *Molecules*. 25(3): 749.
<https://doi.org/10.3390/molecules25030749>
16. Jurikova T., Rop O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. 2012. Phenolic profile of edible honeysuckle berries (genus *Lonicera*) and their biological effects. — *Molecules*. 17(1): 61–79.
<https://doi.org/10.3390/molecules17010061>
17. Minayeva V.G. 1991. [Medicinal plants of Siberia]. Novosibirsk. 427 p. (in Russian).
18. 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>
19. Karpova E.A., Khranova E.P. 2019. Dynamics of phenolic composition and content of representatives of the genus *Spiraea* L. under the conditions of transport and industrial pollution in Novosibirsk. — *Chemistry for Sustainable Development*. 27: 154–165.
<https://doi.org/10.15372/CSD2019123>
20. Kiss T., Cank K.B., Orbán-Gyapai O., Liktör-Bus E., Zomborszki Z.P., Rutkovska S., Pučka I., Németh A., Csopor D. 2017. Phytochemical and pharmacological investigation of *Spiraea chamaedryfolia*: A contribution to the chemotaxonomy of *Spiraea* genus. — *BMC Res. Notes*. 10(1): 762.
<https://doi.org/10.1186/s13104-017-3013-y>
21. Kiss T. 2017. Phytochemical, Pharmacological and Toxicological studies of alkaloid-and sesquiterpene lactone-containing medicinal plants. — Ph.D. Thesis, University of Szeged, Szeged, Hungary. 66 p.
<https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/4083/1/kiss-tivadar-PhD-Thesis.pdf>
22. Kostikova V.A., Filippova E.I., Vysochina G.I., Mazurkova N.A. 2016. [Antiviral activity of the *Spiraea* (Rosaceae) species growing in the Asian part of Russia]. — In: [Preservation of plant diversity in botanical gardens: traditions, present state, prospects. Proc. of the Int. conf. dedicated to the 70th anniversary of the Central Siberian Botanical Garden]. Novosibirsk. P. 156–157.
http://conf.nsc.ru/files/conferences/csbg2016/343663/ЦСБС_CO_РАН_материалы.pdf (In Russian)
23. Boyarskykh I.G., Siromlya T.I. 2022. Macro- and trace elements composition of the blue honeysuckle and elm-leaf spirea cenopopulations in the geochemically abnormal environment in the Mountain Altai. — *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 4: 211–220. (In Russian).
<https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411294>
24. Kuminova A.V. 1960. [Vegetation cover of Altai]. Novosibirsk. 456 p. (in Russian)
25. [State Geological Map of the Russian Federation. The 1 : 200000. 2nd ed., Ser. Gorno-Altai. Sheet M-45-XIV (Ust-Koksa). Explanatory note] 2019. Moscow. 272 p.
http://geo.mfvsegei.ru/200k/Zap/Zap_M-45-XIV.pdf (In Russian)
26. Zaprometov M.N. 1974. [Fundamentals of biochemistry of phenolic compounds: textbook]. Moscow. 1974. (In Russian)
27. Klyshev L.K., Bandyukova V.A., Alyukina L.S. 1978. [Plant flavonoids]. Alma-Ata. 220 p. (in Russian)
28. Glantz S.A. 2012. Primer of Biostatistics. 7th ed. New York. 320 p.
<https://accessbiomedicalsscience.mhmedical.com/book.aspx?bookid=665>
29. Arzhanova V.S., Elpatyevsky P.V. 1990. [Geochemistry of landscapes and technogenesis]. Moscow. 196 p. (In Russian).
30. Bityutskiy N.P. 2020. [Microelements of Higher Plants]. St. Petersburg. 368 p. (In Russian)
31. Alexeeva-Popova N.V., Drozdova I.V. 2013. Micronutrient composition of the Polar Urals under contrasting geochemical conditions. — *Russ. J. Ecol.* 44(2): 100–107.
<https://doi.org/10.1134/S1067413613020033>
32. Skvortsov A.K., Kuklina A.G. 2002. [Blue honeysuckle: Botanical study and cultural perspectives in Central Russia]. Moscow. (In Russian)