

Оригинальная статья / Original article

<https://doi.org/10.18619/2072-9146-2024-4-54-60>
УДК: 635.9-02(470.311)

Т.А. Крель*, В.И. Осипов, Д.Н. Балеев

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Всероссийский Институт Лекарственных и Ароматических Растений» (ФГБНУ ВИЛАР)
117216, Россия, г. Москва, ул. Грина, д. 7

*Автор для переписки:
tatianakroll1@gmail.com

Вклад авторов. Крель Т.А.: сбор образцов, работа с литературой, подготовка материалов для статьи, подготовка и создание черновика рукописи, обработка данных и анализ полученных результатов, визуализация и представление данных. Осипов В.И.: проведение исследований, анализ полученных результатов, редактирование рукописи. Балеев Д.Н.: научное руководство исследования, формулирование идеи, исследовательских целей и задач, анализ полученных результатов, редактирование рукописи.

Конфликт интересов. Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов при написании данной работы.

Для цитирования: Крель Т.А., Осипов В.И., Балеев Д.Н. Качественный состав фенольных соединений листьев растений *Rhodiola rosea* L., интродуцированных в условиях Московской области. *Овощи России*. 2024;(4):54-60. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2024-4-54-60>

Поступила в редакцию: 23.04.2024

Принята к печати: 29.05.2024

Опубликована: 08.07.2024

Tatiana A. Krol*, Vladimir I. Ossipov,
Dmitry N. Baleev

All-Russian scientific research Institute
of medicinal and aromatic plants
7, Grin street, Moscow, Russia, 117216

*Correspondence: tatianakroll1@gmail.com

Conflict of interest. The authors declare that there are no conflicts of interest.

Authors' Contribution: Krol T.A.: collection of samples, work with literature, preparation of materials for article, preparation and creation of a draft manuscript, data processing and analysis of the results obtained, visualization and presentation of data. Osipov V.I.: conducting research, analyzing the results, editing the manuscript. Baleev D.N.: scientific supervision of the study, formulation of the idea, research goals and objectives, analysis of the results obtained, editing of the manuscript.

For citation: Krol T.A., Ossipov V. I., Baleev D.N. Qualitative composition of phenolic compounds in leaves of *Rhodiola rosea* L. plants introduced in the conditions of the Moscow region. *Vegetable crops of Russia*. 2024;(4):54-60. (In Russ.) <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2024-4-54-60>

Received: 23.04.2024

Accepted for publication: 29.05.2024

Published: 28.06.2024

Качественный состав фенольных соединений листьев растений *Rhodiola rosea* L., интродуцированных в условиях Московской области

Check for updates



РЕЗЮМЕ

Актуальность. *Rhodiola rosea* L., многолетнее травянистое растение семейства Crassulaceae, корни и корневища которого характеризуются присутствием разнообразных биологически активных соединений. Данный вид включен в Государственную фармакопею Российской Федерации. Лекарственные препараты, полученные из корней *R. rosea*, широко применяют в качестве адаптогенов, общетонизирующих и антистрессовых средств. В отличие от корней, биологически активные соединения листьев *R. rosea* исследованы в меньшей степени. На территории ботанического сада лекарственных растений ФГБНУ ВИЛАР произрастает интродуцированная популяция *R. rosea*. Изучается возможность культивирования данного вида в условиях Московской области.

Материал и методика. Целью нашей работы было изучение состава фенольных соединений листьев *R. rosea* из биокolleкции ФГБНУ ВИЛАР с использованием ультра-эффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию проводили 80% ацетоном. Для качественного анализа фенольных соединений использовали ультра-эффективную жидкостную хроматографическую систему в комбинации с фотодиодным и масс-спектрометрическим детекторами. Идентификацию проводили по данным УФ- и масс-спектрометрии.

Результаты. В результате проведенного УЭЖХ-ДД-МС анализа в листьях *R. rosea* были обнаружены пики 20 фенольных соединений, из них 19 соединений были предварительно идентифицированы. В экстракте листьев содержалось восемь фенольных соединений из группы галлоил-глюкоз (три изомера моногаллоил-глюкозы, тригаллоил-глюкоза, два изомера тетрагаллоил-глюкозы, два изомера пентагаллоил-глюкозы), два соединения, относящиеся к галлотаннинам (два изомера гексагаллоил-глюкозы), пять флавоноидов (четыре производных гербацептина и одно госсипетина), фенольные кислоты (кофеил-яблочная и феруловая кислоты), а также арбутин и эскулетин. Показано, что биологически активные вещества *R. rosea*, дают перспективу использования листьев в качестве сырья, для разработки препаратов растительного происхождения противовоспалительного, противовирусного и противоопухолевого действия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

Лекарственные растения, *Rhodiola rosea* L., ультра-эффективная жидкостная хроматография, фенольные соединения, галлоил-глюкозы, галлотаннины, фенольные кислоты, флавоноиды

Qualitative composition of phenolic compounds in leaves of *Rhodiola rosea* L. plants introduced in the conditions of the Moscow region

ABSTRACT

Relevance. *Rhodiola rosea* L. is a perennial herbaceous plant from the Crassulaceae family. The roots and rhizomes of *R. rosea* contain a range of biologically active compounds. This species is included in the State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Medicinal preparations derived from them are widely used as adaptogens, general tonic and anti-stress agents. While the roots have been extensively studied, less attention has been given to the biologically active compounds found in the leaves of *R. rosea*. An introduced population of *R. rosea* grows on the territory of the botanical garden of medicinal plants of the All-Russian scientific research Institute of medicinal and aromatic plants (VILAR). The possibility of cultivating this species in the conditions of the Moscow region is being studied.

Material and Methodology. The objective of this study was to investigate the composition of phenolic compounds in *R. rosea* leaves from VILAR biocollection using ultra-efficient liquid chromatography combined with mass spectrometry. Extraction was carried out with 80% acetone. An ultra-high performance liquid chromatographic system with a photodiode array detector and mass spectrometer was used for the analysis of phenolic compounds. Identification was carried out using UV- and mass spectrometry data.

Results. As a result of UPLC-DD-MS analysis, peaks of 20 phenolic compounds were detected in *R. rosea* leaves, of which 19 compounds were tentatively identified. The leaf extract contained eight phenolic compounds from the group of galloyl-glucoses (three isomers of monogalloyl-glucose, trigalloyl-glucose, two isomers of tetragalloyl-glucose, two isomers of pentagalloyl-glucose), two gallotannins (isomers of hexagalloyl-glucose), five flavonoids (four herbaacetin derivatives and one gossypetin), phenolic acids (caffeoyl-malic and ferulic acids), arbutin and esculetin. It has been shown that the biologically active substances of *R. rosea* provide prospects for the use of leaves as raw materials for the development of herbal preparations with anti-inflammatory, antiviral and antitumor effects.

KEYWORDS:

medicinal plants, *Rhodiola rosea* L., ultra-performance liquid chromatography, phenolic compounds, galloylglucoses, gallotannins, phenolic acids, flavonoids

Введение

Rhodiola rosea L. (syn. *Sedum roseum* (L.) Scop) (Crassulaceae) – фармакопейное растение, имеющее долгую историю использования в качестве лекарственного растения. Это травянистое многолетнее двудомное растение, высотой до 70 см [1, 2] с мощным ветвящимся горизонтальным корневищем массой до 1 кг [3]. *R. rosea* – суккулент и произрастает в арктических, субарктических и горных регионах по всему миру [4, 5]. На территории России встречается в основном на Дальнем Востоке, Среднем Урале, севере Европейской части, в арктических и горных районах Сибири [5].

Основное лекарственное сырье *R. rosea* – это корневища с корнями, сбор которых происходит с конца цветения до завершения вегетации растения [6, 7]. Полученные из них препараты используются в качестве адаптогенов и антистрессовых средств [8]. Многочисленные исследования выявили широкий спектр биологической активности экстрактов из *R. rosea*, оказывающих противовоспалительное, антиоксидантное, противовирусное, иммуномодулирующее и противоопухолевое действие [9, 10]. О побочных эффектах *R. rosea* не сообщалось [11].

Биологически активные соединения содержатся во всем растении *R. rosea*: алкалоиды, гликозиды, фенольные соединения, кумарины, терпены, стероиды и органические кислоты [3; 12-14]. Однако большинство работ посвящено изучению химического состава корневищ и корней. В подземных органах *R. rosea* обнаружено порядка 140 соединений [15]. Считается, что за активность отвечают салидрозид и его агликон тирозол, а также гликозиды коричневого спирта (канифоль, розарин и розавин) [1, 16]. Флавоноиды представлены производными кемпферола, кверцетина, гербацетина, госсипетина и трицина [4, 17]. В листьях накапливаются галлотаннины и их содержание может достигать порядка 97,53 мг/г [18]. В надземной части растения встречаются флавоноиды, представленные гликозидами трицина, гербацетина, госсипетина [8]. Несмотря на выше сказанное, исследований, посвященных изучению фитохимического состава надземной части *R. rosea* не достаточно [18, 19].

R. rosea включена в Красную книгу Российской Федерации (категория 3) за исключением популяций Алтайского и Красноярского краев, Республики Тыва и Магаданской области [5]. В настоящее время из-за чрезмерной заготовки корневищ резко снизилась численность естественных популяций данного вида [2]. На сегодняшний день промышленные плантации видов рода *Rhodiola* L. в РФ отсутствуют [20, 21], культивирование ведется в экспериментальных или небольших коммерческих масштабах [22]. На территории ботанического сада лекарственных растений ФГБНУ ВИЛАР произрастает популяция *R. rosea*, интродуцированная с 1980 г. (происхождение растений: Алтай). Проводятся работы по изучению возможности культивирования данного вида в условиях Московской области [20, 21, 23]. Помимо корневищ, листья также могут иметь значительную эксплуатационную ценность [19].

В связи с этим, целью нашей работы было изучение качественного состава фенольных соединений листьев *R. rosea* из биоколлекции ФГБНУ ВИЛАР, методом ульт-

ра-эффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием в сочетании с масс-спектрометрией (УЭЖХ-ДД-МС).

Материалы и методы

Объектом исследования были листья *R. rosea*, собранные с растений в период цветения в 2019 году, произрастающих на территории Ботанического сада лекарственных растений ФГБНУ ВИЛАР. Форма листьев *R. rosea* зависит от расположения на побеге. В нижней части побега листья обратнойцевидные с заостренным кончиком. Край листа в верхней и средней части зубчатый. Листья из верхней части побега удлиненные, редкозубчатые в верхней и средней части листа [24].

Подготовка образцов

Собранные листья замораживали, лиофильно высушивали (FreeZone 2.5 L, Labconco, США) и измельчали (MM 400, Retsch, Германия). Образец листьев массой 15 мг (CPA 225D, Sartorius, Германия) экстрагировали 1 мл 80% ацетона (для хроматографии, Компонент-Реактив, Россия) в течение 60 минут при комнатной температуре и постоянном перемешивании (VORTEX Genie 2, Scientific Industries, США). Экстракт отделяли центрифугированием в течение 20 минут при 14000 об/мин (5430R, Eppendorf, Германия) и остаток образца экстрагировали еще два раза. Объединенные экстракты упаривали досуха при 45°C (CentriVar, Labconco, США). Полученный сухой экстракт растворяли в 1 мл деионизованной воды в течение 60 минут, центрифугировали в течение 20 минут при 14000 об/мин, разбавляли в 5 раз деионизованной водой (Direct-Q3, Merck, Германия) и фильтровали (PTFE filter Clean 2, 0,45 µm, Thermo Fisher Scientific, США).

УЭЖХ анализ

Для УЭЖХ-ДД-МС анализа использовали ультра-эффективную жидкостную хроматографическую систему (Acquity UPLC® 2.9.0, Waters Corporation, Милфорд, США), которая включала фотодиодный детектор (190-500 нм) и тройной квадрупольный масс-спектрометр Xevo TQ (Waters Corporation, Милфорд, США). В градиентной программе использовали 0,1% муравьиную кислоту (А) и ацетонитрил (Б): 0-0,5 мин, 0,1% Б в А; 0,5-5,0 мин, 0,1-30,0% Б в А (линейный градиент); 5,0-6,0 мин, 30-35% Б в А (линейный градиент). Скорость потока элюента составляла 0,5 мл/мин, объем введенного образца – 5 мкл [25]. Использовали регистрацию отрицательных ионов. Масс-спектрометрические данные анализировали с использованием программы DataAnalysis 4.0.

Идентификацию фенольных соединений проводили на основании данных УФ- и МС-спектров, используя доступные базы масс-спектрометрических данных: The Human Metabolome Database Version 5.0 (HMDB) [26], PubChem и данные, опубликованные в литературе [15, 18, 19, 27-29].

Результаты и их обсуждение

В результате проведенного УЭЖХ-УФ анализа в экстракте из листьев *R. rosea* были обнаружены 20 фенольных соединений (рис. 1). Соединения 1, 2, 4, 8,

13, 14, 17-20 имели УФ-спектр с максимумами поглощения в области 216-228 и 267-279 нм (рис. 2), характерный для галлоил-глюкоз и галлотаннинов [30].

Структура галлоил-глюкоз и галлотаннинов характеризуется наличием полиола (например, глюкозы или хинной кислоты), который галлоилирован по нескольким гидроксильным группам. Моногаллоил-глюкоза является предшественником на пути синтеза более сложных галлоил-глюкоз, галлотаннинов и эллаготаннинов. Замещение всех пяти гидроксильных групп глюкозы галлоильными группами, приводит к образованию 1,2,3,4,6-пента-О-галлоил-β-D-глюкозы. Галлотаннины образуются в результате дальнейших реакций галлоилирования пентагаллоил-глюкозы и могут содержать до 10-12 галлоильных групп [31].

В масс-спектрах соединений 1, 2 и 4 наблюдали депротонированный ион с m/z 331 [M-H]⁻, а также его фрагмент с m/z 169 [Галловая кислота-H]⁻ (табл.). Данные соединения были идентифицированы как изомеры моногаллоил-глюкозы. В масс-спектре соедине-

ния 8 присутствовали депротонированные ионы с m/z 635 и 317, соответствующие ионам [M-H]⁻ и [M-2H]²⁻, а также характерные фрагменты с m/z 169 [Галловая кислота-H]⁻ и 465 [М-Галловая кислота-H]⁻ (табл.). В результате, соединение 8 было идентифицировано как тригаллоил-глюкоза.

Соединения 13 и 14 были идентифицированы как изомеры тетрагаллоил-глюкозы на основании характерного УФ-спектра, ионов с m/z 787 [M-H]⁻ и 393 [M-2H]²⁻, а также фрагментов с m/z 169 [Галловая кислота-H]⁻, 465 [М-Галлоильная группа-Галловая кислота-H]⁻, 617 [М-Галловая кислота-H]⁻. Соединения 17 и 18 идентифицированы как изомеры пентагаллоил-глюкозы (m/z 939 [M-H]⁻). Масс-спектры соединений 19 и 20 содержали ионы с m/z значениями 1091 [M-H]⁻ и 545 [M-2H]²⁻, а также m/z фрагменты, характерные для изомеров гексагаллоил-глюкозы.

Идентифицированные нами галлоил-глюкозы и галлотаннины были ранее обнаружены в различных органах *R. rosea* [18]. В работе Оленникова с соавторами

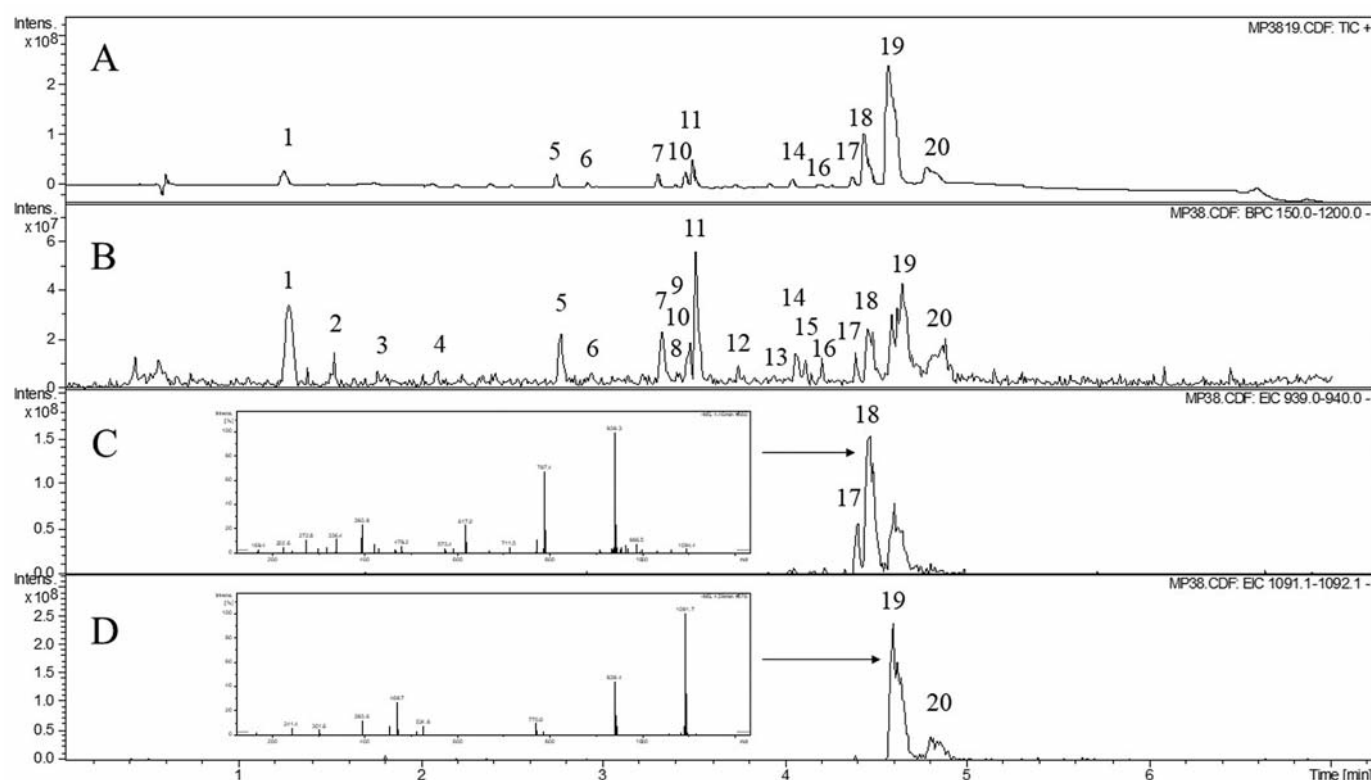


Рис. 1. А – УЭЖХ-УФ (280 нм) профиль фенольных соединений листьев *R. rosea*; В – Хроматограмма базового пика (BPC) листьев *R. rosea*, полученная в режиме отрицательной ионизации; С – Профиль хроматограммы экстрагированных ионов (EIC) для соединений с m/z 939 и МС-спектр пентагаллоил-глюкозы; D – Профиль хроматограммы экстрагированных ионов (EIC) для соединений с m/z 1091 и МС-спектр гексагаллоил-глюкозы. Обозначения: 1 – моногаллоил-глюкоза, изомер 1; 2 – моногаллоил-глюкоза, изомер 2; 3 – арбутин; 4 – галлоил-глюкоза, изомер 3; 5 – гербацетин-ди-гексозид-гексуроид; 6 – гербацетин-3-О-β-(3'-ацетилглюкозид)-7-О-β-глюкозид-8-О-β-глюкуроид; 7 – госсипетин-8-глюкуроид-3-глюкозид; 8 – тригаллоил-глюкоза; 9 – эскулетин; 10 – кофеил-яблочная кислота; 11 – родиквадрин С или изомер гербацетин-3-О-глюкозид-8-О-глюкуроида; 12 – гербацетин-3-О-(3'-О-ацетилглюкозид)-8-О-глюкуроид; 13 – тетрагаллоил-глюкоза, изомер 1; 14 – тетрагаллоил-глюкоза, изомер 2; 15 – неизвестное соединение; 16 – феруловая кислота; 17 – пентагаллоил-глюкоза, изомер 1; 18 – пентагаллоил-глюкоза, изомер 2; 19 – гексагаллоил-глюкоза, изомер 1; 20 – гексагаллоил-глюкоза, изомер 2

Fig. 1. A – UPLC-UV (280 nm) profile of phenolic compounds of leaves *R. rosea*. B – Base peak chromatogram (BPC) of leaves *R. rosea* (negative ionization mode); C – Extracted ion chromatogram (EIC) profile for compounds with m/z 939 and MS spectrum of pentagalloyl glucose; D – Extracted ion chromatogram (EIC) profile for compounds with m/z 1091 and MS spectrum of hexagalloyl-glucose. Number compounds from Table: 1 – galloyl-glucose, isomer 1; 2 – galloyl-glucose, isomer 2; 3 – arbutin; 4 – galloyl-glucose, isomer 3; 5 – herbacetin-di-O-hexoside-O-hexuronide; 6 – herbacetin-3-O-β-(3'-acetylglucoside)-7-O-β-glucoside-8-O-β-glucuronide; 7 – gossypetin-8-glucuronide-3-glucoside; 8 – trigalloyl-glucose; 9 – aesculetin; 10 – caffeoylmalic acid; 11 – rhodiquadrin C or herbacetin-3-O-glucoside-8-O-glucuronide; 12 – herbacetin-3-O-(3'-O-acetyl)-glucoside-8-O-glucuronide; 13 – tetragalloyl-glucose, isomer 1; 14 – tetragalloyl-glucose, isomer 2; 15 – unknown compound; 16 – ferulic acid; 17 – pentagalloyl-glucose, isomer 1; 18 – pentagalloyl-glucose, isomer 2; 19 – hexagalloyl-glucose, isomer 1; 20 – hexagalloyl-glucose, isomer 2

показано, что данная группа соединений содержится в листьях, цветках и стеблях, при этом изомеры моно-, ди- и тригаллоил-глюкоз присутствуют также в корневищах [18].

Галлоил-глюкозы и галлотаннины играют важную роль в защите растений от вредителей, вирусов и бактерий [32]. Например, экстракт из *Sedum takeimense*, содержащий галлотаннины, продемонстрировал сильную антибактериальную активность против *Ralstonia solanacearum* [33]. Пентагаллоил-глюкоза обладает широким спектром фармакологической активности: противовоспалительной, противовирусной, антиоксидантной и противоопухолевой [34, 35]. Данное соединение ингибирует рост различных линий раковых кле-

ток, воздействуя на пути PI3K/Akt/mTOR и JNK [36], а также показывает низкую цитотоксичность в отношении не опухолевых клеток человека [37]. Гексагаллоил-глюкоза ингибирует активность α -глюкозидазы и α -амилазы, что показывает возможность дальнейшего изучения данного соединения как гипогликемического средства [38]. Исследования, направленные на поиск новых соединений против болезни Альцгеймера, проведенные in vitro показали, что α -глюкогаллин и β -гексагаллоил-глюкоза ингибируют агрегацию амилоидного β -пептида (A β) [39].

Флавоноиды были представлены производными гербацетина и госсипетина. Соединения 5, 6, 11 и 12 имели характерный для гербацетина УФ-спектр с мак-

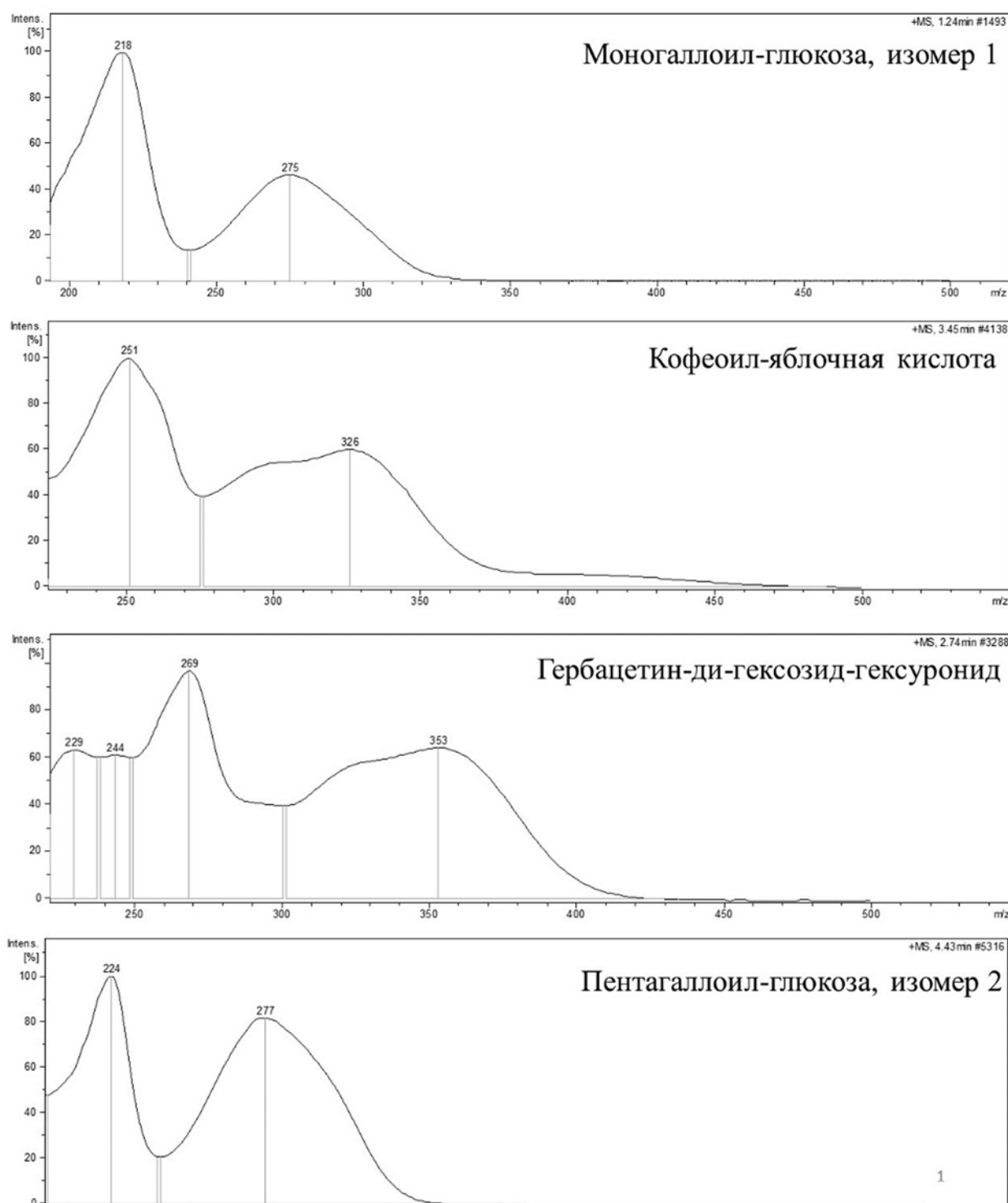


Рис. 2. Примеры УФ-спектров соединений листьев *R. rosea*
Fig.2. Examples of UV spectra compounds of leaves *R. rosea*

Таблица. Результаты УЭЖХ-УФ-МС идентификации фенольных соединений листьев *R. rosea*
 Table. Results of UPLC-UV-MS identification of phenolic compounds in leaves of *R. rosea*

№	Соединение (молекулярная формула)	Rt, мин.	УФ макс., нм	Значение <i>m/z</i> аддукта или фрагмента			Ссылка
				[M-H] ⁻ / [2M-H] ⁻	[M+H] ²⁺	фрагменты	
1	Моногаллоил-глюкоза, изомер 1, C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	1,24	218; 275	331/663	-	169 [ГК-Н]	[18,44]
2	Моногаллоил-глюкоза, изомер 2 C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	1,49	216; 267	331/-	-	169 [ГК-Н]	[18,44]
3	Арбутин C ₁₂ H ₁₆ O ₇	1,73	209; 273	271/-	-	252	[17,29]
4	Моногаллоил-глюкоза, изомер 3 C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	2,06	212; 255; 295	331/663	-	169 [ГК-Н]	[18,19]
5	Гербацетин-ди-гексозид-гексуронид	2,74	269; 324 пл; 353	801/-	-	173; 293; 369; 451; 625, 639 [М-Гекс-Н]	[17]
6	Производное гербацетина (гербацетин-3-О-(3"-ацетилглюкозид)- 7-О-глюкозид-8-О-глюкуронид)	2,91	269; 325 пл; 352	843/-	-	278; 319; 341; 375; 447; 495; 550; 668; 681 [М-Гекс-Н]; 779	[18,27]
7	Госсипетин-8-глюкуронид-3-глюкозидх C ₂₇ H ₂₈ O ₁₉	3,30	259; 356	655/-	-	163; 433; 479; 596	[18]
8	Тригаллоил-глюкоза C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	3,39	225; 276	635/-	317	169 [ГК-Н]; 465 [М-ГК-Н]	[18,19]
9	Эскулетин C ₉ H ₆ O ₄	3,45	251; 300 пл; 326	177/-	-	-	-
10	Кофеил-яблочная кислота C ₁₃ H ₁₂ O ₈			295/591	-	-	-
11	Родиквадрин С или изомер гербацетин-3-О-глюкозид-8-О-глюкуронида C ₂₇ H ₂₈ O ₁₈	3,49	269; 324 пл; 351	639/-	-	177; 238; 294; 331; 463 [М- Гексуриновая кислота-Н]	[18]
12	Производное гербацетина (гербацетин-3-О-3"-О- ацетилглюкозид-8-О-глюкуронид)	3,72	269; 324 пл; 351	681/-	-	168; 187; 301 [Гербацетин-Н]; 340; 388; 505 [М-Гексуриновая кислота-Н]; 611	[27]
13	Тетрагаллоил-глюкоза, изомер 1 C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	3,91	223; 273	787/-	393	169 [ГК-Н]; 465 [М-Г-ГК-Н]; 617 [М-ГК-Н]	[18, 44, 45]
14	Тетрагаллоил-глюкоза, изомер 2 C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	4,03	220; 278	787/-	393	169 [ГК-Н]; 280; 313 [М-2Г-ГК-Н]; 617 [М-ГК-Н]	[18, 44, 45]
15	Не идентифицированное соединение	4,11	236; 275	449/-	-	169; 269; 313; 345	-
16	Феруловая кислота C ₁₀ H ₁₀ O ₄	4,18	236; 283; 324	193/-	-	-	[15,19, 28]
17	Пентагаллоил-глюкоза, изомер 1 C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆	4,36	220; 279	939/-	469	169 [ГК-Н]; 393; 447 [М-ГК-2Г-Н20-Н]; 769 [М-ГК-Н]	[18, 44, 45]
18	Пентагаллоил-глюкоза, изомер 2 C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆	4,43	224; 277	939/-	-	169 [ГК-Н]; 393; 617 [М-ГК-Г-Н]; 787 [М-Г-Н]	[18,44, 45]
19	Гексагаллоил-глюкоза, изомер 1 C ₄₈ H ₃₆ O ₃₀	4,56	228; 277	1091/-	-	317; 469; 769; 940	[18, 44, 45]
20	Гексагаллоил-глюкоза, изомер 2 C ₄₈ H ₃₆ O ₃₀	4,77	220; 276	1091/-	545	169 [ГК-Н]; 393; 469; 787 [М-2Г-Н]; 939 [М-Г-Н]	[18, 44, 45]

Г – галлоильная группа (C₇H₄O₄) (152 Да); ГК – галловая кислота (C₇H₆O₅) (170 Да);
 Гекс – гексозильный фрагмент (C₆H₁₀O₅) (162 Да); пл – плечо

симулами поглощения в области 269, 324-325 (плечо) и 351-353 нм (рис. 2). Изучение масс-спектра соединения 5 показало присутствие депротонированного иона с *m/z* 801 [М-Н]⁻ и фрагмента *m/z* 639, получившегося в результате потери гексозильного фрагмента (C₆H₁₀O₅). Данное соединение можно предварительно идентифи-

цировать как гербацетин-ди-гексозид-гексуронид [18]. Соединение 6 (*m/z* 843) также является производным гербацетина и предварительно идентифицировано как гербацетин-3-О-β-(3"-ацетилглюкозид)-7-О-β-глюкозид-8-О-β-глюкуронид или его изомер. Соединение 11 показало депротонированный ион с *m/z* 639 [М-Н]⁻, а соеди-

нение 12 – ион с m/z 681 [M-H]⁻ и фрагмент с m/z 301, соответствующий агликону гербацетина. Данные соединения предварительно идентифицированы как родиквадрин С или изомер гербацетин-3-О-глюкозид-8-О-глюкуронида и гербацетин-3-О-3''-О-ацетилглюкозид-8-О-глюкуронид или его изомер соответственно. Ранее соединения 5, 11 и 12 были обнаружены в листьях, побегах, корневищах и корнях, а соединение 6 в листьях и побегах *R. rosea* [18]. Глюкозиды гербацетина встречаются в ряде видов семейства Crassulaceae [4, 40-42] и ранее были обнаружены в *R. rosea* [18]. Гербацетин оказывает антиоксидантное, противовирусное, противовоспалительное, противоопухолевое и антихолинэстеразное действие [43].

Соединение 7 (m/z 655) предварительно идентифицировано как госсипетин-8-глюкуронид-3-глюкозид. Ранее данное соединение было обнаружено во всех частях растения *R. rosea* [18].

Соединение 3 (m/z 271) идентифицировано, как арбутин, представляющий собой гликозилированный гидрохинон [29].

Соединение 10 имело характерный для кофейной кислоты [30] УФ-спектр с максимумами поглощения в области 251, 300 (плечо) и 326 нм (рис. 2). В масс-спектре соединения 10 присутствовали депротонированный ион с m/z 295 [M-H]⁻ и его димерный ион с m/z 591 [2M-H]⁻. Соединение 10 идентифицировано как кофеил-яблочная кислота, представляющая собой слож-

ный эфир кофейной и яблочной кислот. В масс-спектре также наблюдали депротонированный ион m/z 177, соответствующий эскулетину, являющемуся производным кумарина [6].

Соединение 16 было идентифицировано как феруловая кислота на основании УФ-спектра, анализа масс-спектра и по литературным данным [15, 19, 28].

Заключение

Таким образом, в результате проведенного УЭЖХ-ДД-МС анализа в листьях *R. rosea* были обнаружены пики 20 фенольных соединений, из них 19 соединений были предварительно идентифицированы. Установлено, что из группы галлоил-глюкоз содержатся восемь соединений (три изомера моногаллоил-глюкозы, тригаллоил-глюкоза, два изомера тетрагаллоил-глюкозы, два изомера пентагаллоил-глюкозы), из группы галлотаннинов – два соединения (два изомера гексагаллоил-глюкозы). Флавоноиды были представлены пятью соединениями: четыре производных гербацетина и одно госсипетина. Фенольные кислоты – кофеил-яблочной и феруловой кислотами. В листьях также обнаружены арбутин и эскулетин. Показано, что биологически активные вещества *R. rosea*, дают перспективу использования листьев в качестве сырья, для разработки препаратов растительного происхождения против воспалительного, противовирусного и противоопухолевого действия.

Литература

- Alperth F., Turek I., Weiss S., Vogt D., Bucar F. Qualitative and quantitative analysis of different *Rhodiola rosea* rhizome extracts by UHPLC-DAD-ESI-MSn. *Scientia Pharmaceutica*. 2019;87(2):8. <https://doi.org/10.3390/scipharm87020008>
- Dorogina O.V., Kuban I.N., Achimova A.A., Williams N., Lashchinskiy N.N., Zhmud E.V. Morphometric characteristics and genetic issr marker variability in *Rhodiola rosea* L. (Crassulaceae) in different ecological and geographic conditions in the Altai Republic. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(20):15224. <https://doi.org/10.3390/ijms242015224>
- Bernatoniene J., Jakstas V., Kopustinskiene D. M. Phenolic compounds of *Rhodiola rosea* L. as the potential alternative therapy in the treatment of chronic diseases. *International journal of molecular sciences*. 2023;24(15):12293. <https://doi.org/10.3390/ijms241512293>
- Petsalo A., Jalonen J., Tolonen A. Identification of flavonoids of *Rhodiola rosea* by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2006;1112(1-2):224-231. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.11.056>
- Адамов Г.В., Анели Д.Н., Антоненко М.С. и др. Атлас лекарственных растений России. Изд. 2-е перераб. и дополненное. М.: Наука, 2021. С. 446-449. <https://elibrary.ru/dqvikr>
- Zakharenko A.M., Razgonova M.P., Pikula K.S., Golokhvast K.S. Simultaneous determination of 78 compounds of *Rhodiola rosea* extract by supercritical CO₂-extraction and HPLC-ESI-MS/MS spectrometry. *Biochemistry Research International*. 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9957490>
- Государственная Фармакопея Российской Федерации XIV изд. - М., 2018 [Электронный ресурс]. URL: <https://pharmacopoeia.ru/gosudarstvennaya-farmakopeya-14-izdaniya> (дата обращения: 20.02.2024).
- Zomborski P.Z., Kűsz N., Csupor D., Peschel W. Rhodiosin and herbacetin in *Rhodiola rosea* preparations: additional markers for quality control. *Pharmaceutical biology*. 2019;57(1):295-305. <https://doi.org/10.1080/13880209.2019.1577460>
- Li Y., Pham V., Bui M., Song L., Wu C., Walia A., Uchio E., Smith-Liu F., Zi X. *Rhodiola rosea* L.: an herb with anti-Stress, anti-Aging, and immunostimulating properties for cancer chemoprevention. *Current pharmacology reports*. 2017;(3):384-395. <https://doi.org/10.1007/s40495-017-0106-1>
- Pu W. L., Zhang M. Y., Bai R. Y., Sun L. K., Li W. H., Yu Y. L., Zhang Y., Song L., Wang Z. X., Peng Y. F., Shi H., Zhou K., Li T. X. Anti-inflammatory effects of *Rhodiola rosea* L.: A review. *Biomedicine &*

Pharmacotherapy. 2020;(121):109552. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.109552>

11. Sist P., Tramer F., Lorenzon P., Urbani R., Vrhovsek U., Bernareggi A., Sciancalepore M. *Rhodiola rosea*, a protective antioxidant for intense physical exercise: An in vitro study. *Journal of Functional Foods*. 2018;(48):27-36. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.06.022>

12. Nikolaichuk H., Typek R., Gnat S., Studziński M., Choma I. M. Effect-directed analysis as a method for quality and authenticity estimation of *Rhodiola rosea* L. preparations. *Journal of Chromatography A*. 2021;(1649):462217. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462217>

13. Tang Y., Friesen J. B., Nikolić D. S., Lankin D. C., McAlpine J. B., Chen S.-N., Pauli G. F. Tandem of countercurrent separation and qHNMR enables gravimetric analyses: absolute quantitation of the *Rhodiola rosea* metabolome. *Analytical Chemistry*. 2021;93(34):11701-11709. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01554>

14. Chiang H.M., Chen H.C., Wu C.S., Wu P.Y., Wen K.C. *Rhodiola* plants: chemistry and biological activity. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2015;23(3):359-369. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.007>

15. Polumackanycz M., Konieczynski P., Orhan I.E., Abaci N., Viapiana A. Chemical composition, antioxidant and anti-enzymatic activity of golden root (*Rhodiola rosea* L.) commercial samples. *Antioxidants*. 2022;11(5):919. <https://doi.org/10.3390/antiox11050919>

16. Marchev A.S., Aneva I.Y., Koycheva I.K., Georgiev M.I. Phytochemical variations of *Rhodiola rosea* L. wild-grown in Bulgaria. *Phytochemistry Letters*. 2017;(20):386-390. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2016.12.030>

17. Olennikov D.N., Chirikova N.K. New metabolites of *Rhodiola rosea* L. glycosides of herbacetin and gossypetin. *Chemistry of Natural Compounds*. 2022;58(6):1014-1020.

18. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Vasilieva A.G., Fedorov I.A. LC-MS profile, gastrointestinal and gut microbiota stability and antioxidant activity of *Rhodiola rosea* herb metabolites: A comparative study with subterranean organs. *Antioxidants*. 2020;9(6):526. <https://doi.org/10.3390/antiox9060526>

19. Dong T., Liu H., Sha Y., Sun L. A comparative study of phytochemical metabolites and antioxidant properties of *Rhodiola*. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023;16(1):104420. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104420>

20. Савченко О.М., Бабаева Е.Ю. Изучение фенологии и семенной продуктивности растений родиолы розовой в Центральном районе Нечерноземной зоны РФ. *Юг России: экология, развитие*.

2021;16(1):26-35. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2021-1-98-109>

<https://elibrary.ru/bnphsy>

21. Савченко О. М., Цыбулько Н. С. Экзогенная регуляция биопродуктивности родиолы розовой (*Sedum roseum* (L.) Scop.). *Агрохимический вестник*. 2021;(3):52-56.

<https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-3-011>

<https://elibrary.ru/ovuopn>

22. Brinckmann J.A., Cunningham A.B., Harter D.E.V. Running out of time to smell the roseroots: Reviewing threats and trade in wild *Rhodiola rosea* L. *Journal of Ethnopharmacology*. 2021;(269):113710.

<https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113710>

23. Савченко О.М. Эффективность микроудобрений для повышения семенной продуктивности и качества семян родиолы розовой в зависимости от условий сезона вегетации. *Аграрная Россия*. 2020;(2):7-10. <https://doi.org/10.30906/1999-5636-2020-2-7-10>

24. Савченко О.М., Цыбулько Н.С., Саматадзе Т.Е. Сравнительное изучение представителей различных популяций вида *Sedum roseum* (L.) Scop. при возделывании в культуре. *Юг России: экология, развитие*. 2023;18(2(67)):21-32. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-2-21-32> <https://elibrary.ru/dzcyjy>

25. Engstrom M.T., Paljarvi M., Salminen J. P. Rapid fingerprint analysis of plant extracts for ellagitannins, gallic acid, and quinic acid derivatives and quercetin-, kaempferol- and myricetin-based flavonol glycosides by UPLC-QqQ-MS/MS. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2015;63(16):4068-4079.

<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00595>

26. Wishart D.S., Feunang Y.D., Marcu A., Guo A. C., Liang K., Vázquez-Fresno R., Scalbert A. HMDB 4.0: the human metabolome database for 2018. *Nucleic acids research*. 2018;46(D1):D608-D617.

<https://doi.org/10.1093/nar/gkx1089>

27. Van Diermen D., Pierreclos M., Hostettmann K. Antioxidant phenolic compounds from *Sedum dasyphyllum* L. *Planta Medica*. 2009;75(09):PJ49. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1234854>

28. Bhardwaj A.K. Singh B., Kaur K., Roshan P., Sharma A., Dolker D., Naryal A., Saxena S., Pati P.K., Chaurasia O.P. In vitro propagation, clonal fidelity and phytochemical analysis of *Rhodiola imbricata* Edgew: a rare trans-Himalayan medicinal plant. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture (PCTOC)*. 2018;135:499-513. <https://doi.org/10.1007/s11240-018-1482-x>

29. Xu T., Lv C., Lu J. The fingerprint and flavonoids contents by HPLC and the UPLC-DAD-Q-TOF-MS analysis of *Sedum aizoon* L. *多酚*. 2019;1(1):23-32.

30. Moilanen J., Sinkkonen J., Salminen J. P. Characterization of bioactive plant ellagitannins by chromatographic, spectroscopic and mass spectrometric methods. *Chemoecology*. 2013;(23):165-179.

<https://doi.org/10.1007/s00049-013-0132-3>

31. Okuda T., Ito H. Tannins of constant structure in medicinal and food plants—hydrolyzable tannins and polyphenols related to tannins. *Molecules*. 2011;16(3):2191-2217.

<https://doi.org/10.3390/molecules16032191>

32. He H.F. Recognition of gallotannins and the physiological activities: from chemical view. *Frontiers in Nutrition*. 2022;(9):888892. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.888892>

33. Vu T.T., Kim J.C., Choi Y.H., Choi G.J., Jang K.S., Choi T.H., Yoon T.M., Lee S.W. Effect of gallotannins derived from *Sedum takesimensense* on tomato bacterial wilt. *Plant disease*. 2013;97(12):1593-1598. <https://doi.org/10.1094/PDIS-04-13-0350-RE>

34. Ma C., Zhao X., Wang P., Jia P., Zhao X.F., Xiao C.N., Zheng X.H. Metabolite characterization of Penta-O-galloyl-β-D-glucose in rat biofluids by HPLC-QTOF-MS. *Chinese Herbal Medicines*. 2018;10(1):73-79. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2018.01.002>

35. Torres-León C., Ventura-Sobrevilla J., Serna-Cock L., Ascacio-Valdés J.A., Contreras-Esquivel J., Aguilar C.N. Pentagalloylglucose (PGG): A valuable phenolic compound with functional properties. *Journal of Functional Foods*. 2017;(37):176-189.

<https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.07.045>

36. Wen C., Dechsupa N., Yu Z., Zhang X., Liang S., Lei X., Xu T., Gao X., Hu Q., Innuan P., Kantapan J., Lü M. Pentagalloyl Glucose: A Review of Anticancer Properties, Molecular Targets, Mechanisms of Action, Pharmacokinetics, and Safety Profile. *Molecules*. 2023;28(12):4856. <https://doi.org/10.3390/molecules28124856>

37. Chen R.H., Yang L.J., Hamdoun S., Chung S.K., Lam C.W.-K., Zhang K.X., Guo, X., Xia, C., Law B.Y.K., Wong V.K.W. 1,2,3,4,6-Pentagalloyl Glucose, a RBD-ACE2 Binding Inhibitor to Prevent SARS-CoV-2 Infection. *Frontiers in Pharmacology*. 2021;12:634176. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.634176>

38. Hwang J. K., Kong T. W., Baek N. I., Pyun, Y. R. α-Glycosidase inhibitory activity of hexagalloylglucose from the galls of *Quercus infectoria*. *Planta Medica*. 2000;66(03):273-274. <https://doi.org/10.1055/c-2000-8569>

39. Sylla T., Pouységu L., Da Costa G., Deffieux D., Monti J. P., Quideau S. Gallotannins and Tannic Acid: First Chemical Syntheses and In Vitro Inhibitory Activity on Alzheimer's Amyloid β-Peptide Aggregation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(28):8217-8221. <https://doi.org/10.1002/anie.201411606>

40. Mizuno T., Uchiyama N., Tanaka S., Nakane T., Devkota H. P., Fujikawa K., Kawahara N., Iwashina T. Flavonoids from *Sedum japonicum* subsp. *oryzifolium* (Crassulaceae). *Molecules*. 2022;27(21):7632. <https://doi.org/10.3390/molecules27217632>

41. Iwashina T., Nakane T., Devkota H. P. Flavonoids from the leaves and stems of *Rhodiola ishidae* (Crassulaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*. 2023;(107):104622. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2023.104622>

42. Olennikov D. N., Chirikova N. K. New flavonol glycosides from *Rhodiola quadrifida*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2020;(56):1048-1054. <https://doi.org/10.1007/s10600-020-03224-7>

43. Wei X., Zhao Z., Zhong R., Tan X. A comprehensive review of herbacetin: From chemistry to pharmacological activities. *Journal of ethnopharmacology*. 2021;(279):114356. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114356>

44. Dong X., Guo Y., Xiong C., Sun L. Evaluation of two major *Rhodiola* species and the systemic changing characteristics of metabolites of *Rhodiola crenulata* in different altitudes by chemical methods combined with UPLC-QqQ-MS-based metabolomics. *Molecules*. 2020;25(18):4062. <https://doi.org/10.3390/molecules25184062>

45. Yue H., Wang L., Jiang S., Banma C., Jia W., Tao Y., Zhao X. Hypoglycemic effects of *Rhodiola crenulata* (HK. f. et. Thoms) H. Ohba in vitro and in vivo and its ingredient identification by UPLC-triple-TOF/MS. *Food & Function*. 2022;13(3):1659-1667. <https://doi.org/10.1039/D1FO03436G>

<https://doi.org/10.1039/D1FO03436G>

• References (in Russ.)

5. Atlas of medicinal plants of Russia. Moscow, Nauka Publ., 2021. 446–449 p. <https://elibrary.ru/dqvivr>

7. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. M., 2018. [Electronic resource] URL: <https://pharmacopoeia.ru/gosudarstvennaya-farmakopeya-14-izdaniya> (Accessed 20.02.2024).

20. Savchenko O.M., Babaeva E.Yu. Study of the phenology and seed productivity of golden root (*Sedum roseum* (L.) Scop.) in the central region of the non-chernozem zone of the Russian Federation. *South of Russia: ecology, development*. 2021;16(1):26-35. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2021-1-98-109>

<https://elibrary.ru/bnphsy>

21. Savchenko O.M., Tsybulko N.S. Exogenous regulation of biological productivity of the golden root (*Sedum roseum* (L.) Scop.). *Agrochemical Herald*. 2021;(3):52-56. <https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-3-011> <https://elibrary.ru/ovuopn>

23. Savchenko O.M. Efficiency of microfertilizers to increase seed productivity and quality of *Rhodiola rosea* L. seeds depending on the growing season conditions. *Agrarian Russia*. 2020;(2):7-10. <https://doi.org/10.30906/1999-5636-2020-2-7-10>

24. Savchenko O.M., Tsybulko N.S., Samatadze T.E. Comparative study of representatives of different populations of *Sedum roseum* (L.) Scop growing in conditions of field crop rotation. *South of Russia: ecology, development*. 2023;18(2(67)):21-32. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2023-2-21-32>

<https://elibrary.ru/dzcyjy>

About the Authors:

Tatiana A. Krol – Cand. Sci. (Agriculture), <https://orcid.org/0000-0003-4642-651X>, SPIN-code: 1620-2290,

Correspondence Author,

tatianakroll1@gmail.com

Vladimir I. Ossipov – Dr. Sc. (Biology), <https://orcid.org/0000-0002-8383-9965>, SPIN-code: 2871-1592, ossipov@utu.fi

Dmitriy N. Baleev – Cand. Sci. (Agriculture), <https://orcid.org/0000-0002-1228-0594>, SPIN-code: 5487-2926, dbaleev@gmail.com

Об авторах:

Татьяна Анатольевна Кроль – кандидат с.-х. наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4642-651X>, SPIN-код: 1620-2290, автор для переписки, tatianakroll1@gmail.com

Владимир Иванович Осипов – доктор биол. наук,

главный научный сотрудник,

<https://orcid.org/0000-0002-8383-9965>,

SPIN-код: 2871-1592, ossipov@utu.fi

Дмитрий Николаевич Балеев – кандидат с.-х. наук, зав. лаб., <https://orcid.org/0000-0002-1228-0594>,

SPIN-код: 5487-2926, dbaleev@gmail.com