

УДК 582.973:543.544.5.068.7

Индивидуально-групповой состав полифенолов листьев и хемо-систематические маркеры подсекции *Caeruleae*

Individual-group composition of leaf polyphenols and chemo-systematic markers of subsection *Caeruleae*

Овчинников А. Ю.¹, Боярских И. Г.¹, Васильев В. Г.²

Ovchinnikov A. Yu.¹, Boyarsky I. G.¹, Vasiliev V. G.²

¹ Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: andrew_ovchinnikov_92@mail.ru

¹ Central Siberian Botanical Garden SB RAS, Zolotodolinskaya St., 101, Novosibirsk, 630090, Russia

² Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск

² N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry Of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Lavrentiev Avenue 9, Novosibirsk, 630090, Russia

Реферат. В статье приведены результаты исследований индивидуально-группового состава полифенолов представителей подсекции *Caeruleae* Rehd. в условиях интродукции. Определены закономерности накопления биологически активных соединений. Выявлены хемосистематические маркеры подсекции *Caeruleae* Rehd.

Summary. In article results of research of individual-group composition of polyphenols representatives of subsection *Caeruleae* Rehd. in the conditions of introduction. The regularities of the accumulation of biologically active compounds. Chemosystematics identified markers of subsection *Caeruleae* Rehd.

Хемосистематика рассматривает распространение в растительном мире тех или иных химических соединений в таксономическом и филогенетическом аспектах. Н. Erdtman (1963) определяет химическую систематику, как исследование распространения химических соединений или групп биосинтетических родственных соединений в ряде родственных или предположительно родственных растений. Вторичные метаболиты являются очень полезными химическими соединениями с точки зрения хемосистематики, так как они многочисленны и закономерно связаны с морфологическими признаками, поэтому могут быть хорошими таксономическими маркерами практически на всех уровнях – от порядков до внутривидового (Высочина, 2004).

Род *Lonicera* в систематике занимает центральное положение семейства Caprifoliaceae Juss., по данным разных авторов в него входят 150–200 видов (Rehder, 1903; Thompson, 2008). Обособленное положение в систематике рода занимают голубые жимолости, которые выделяются в ранг подсекции *Caeruleae* Rehd. В данное время существует несколько кардинально разных взглядов на систематику подсекции *Caeruleae*. Монограф рода *Lonicera* Rehder считал, что подсекция представлена одним видом, обладающим полиморфизмом. Во «Флоре СССР» А. И. Пояркова (1958) приводит 10 видов для подсекции *Caeruleae*: *L. kamtschatica* (Sevast.) Pojark – ж. камчатская, *L. pallasii* Ledeb. – ж. Палласа, *L. baltica* Pojark. – ж. балтийская, *L. edulis* Turcz. ex Freyn – ж. съедобная, *L. turczaninowii* Pojark. – ж. Турчанинова, *L. altaica* Pall. – ж. алтайская, *L. stenantha* Pojark. – ж. узкоцветковая, *L. buschiorum* Pojark – ж. Бушей, *L. caerulea* L. – ж. синяя, *L. iliensis* Pojark. – ж. илийская. Большинство систематиков не приняли такое деление подсекции *Caeruleae* и до настоящего времени вопрос систематики и классификации голубых жимолостей остается дискуссионным.

На основе результатов изучения изменчивости морфологических анатомических биохимических признаков, географического распространения, чисел и морфологии хромосом, а также скрещиваемости видов из подсекции *Caeruleae*, после обработки экспериментальных данных методом главных компонент М. Н. Плехановой (2006) было сделано заключение, что в Евразии подсекция представлена тремя эндемичными диплоидными видами *L. bozskarnikowii* (= *L. regeliana*), *L. edulis*, *L. iliensis* и полиморфным тетраплоидным видом *L. caerulea*. При анализе полученных данных мы придерживались

деления подсекции *Caeruleae* на виды и подвиды согласно концепции М. Н. Плехановой. Ранее было показано, что в состав биологически активных соединений (БАС) плодов и листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *pallasii* входят: антоцианы, флавонолы, флавоны и производные гидроксикоричных кислот (ГКК) (Боярских и др., 2014).

Цель исследования: определение компонентного состава и содержания биологически активных фенольных соединений листьев и выявление хемосистематических маркеров для подсекции *Caeruleae* Rehd.

Объекты и методы

Исследования проводили в Центральном сибирском ботаническом саду (ЦСБС СО РАН) г. Новосибирск, в лесостепной зоне Западной Сибири. Объектами исследования были интродуцированные образцы подвидов *L. caerulea* – *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *pallasii*, *L. caerulea* subsp. *stenantha*, *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. boczkarnikowii* подсекции *Caeruleae*.

Образцы листьев отбирали в фазу плодоношение в 2014 г. Для получения хроматографических профилей биофлавоноидов, было проведено исследование водно-спиртовых экстрактов листьев методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием (ВЭЖХ-МС) (Шинкаренко, Васильев, 2008). Качественный состав полифенолов определяли методом сопоставления времени удержания пиков веществ и спектральных данных на хроматограммах образцов

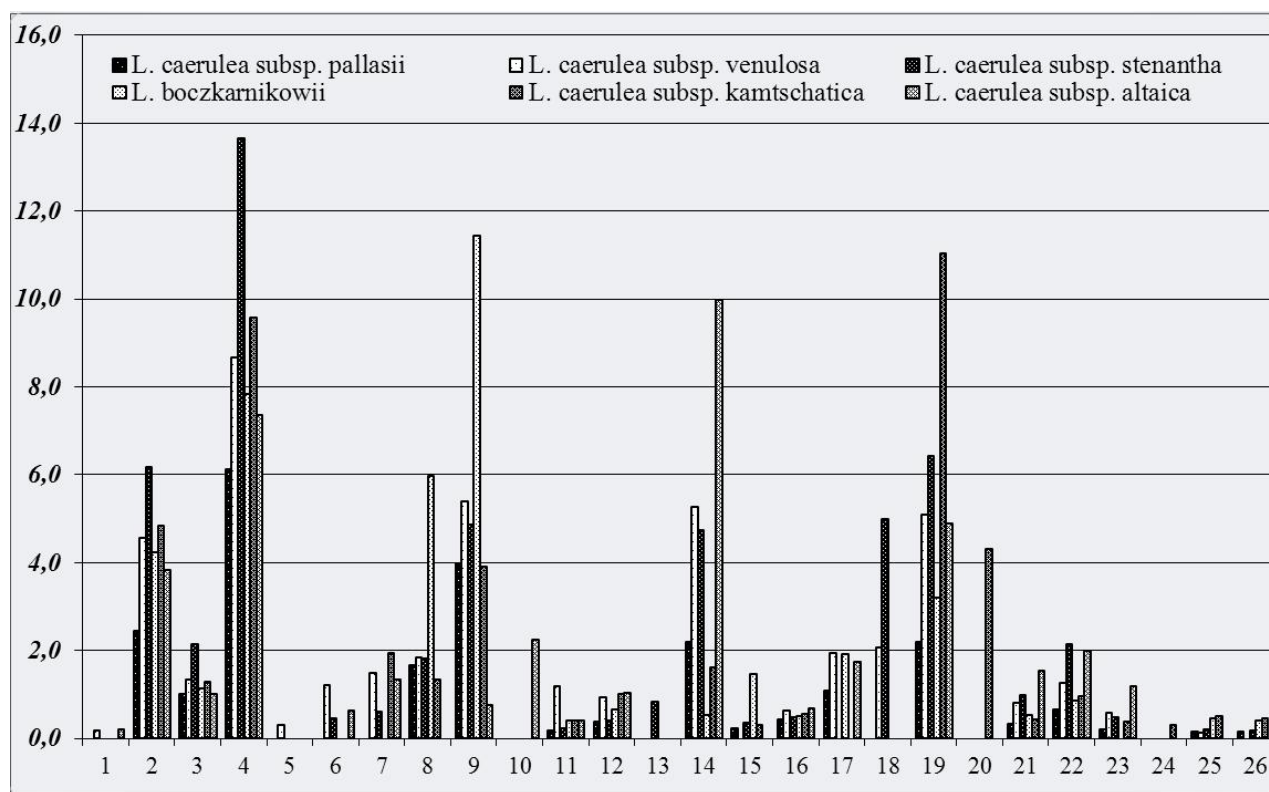


Рис. 1. Сравнительная оценка содержания компонентов БАС в экстрактах листьев видов и подвидов подсекции *Caeruleae*. По вертикали – площадь хроматографических пиков, %, по горизонтали: 1 – неохлорогеновая кислота RT=9,0; 2 – изомер хлорогеновой кислоты RT=11,5; 3 – изомер хлорогеновой кислоты RT=12,8; 4 – хлорогеновая кислота RT=13,5; 5 – гликозид кверцетина RT=16,5; 6 – гликозид кверцетина RT=17,0; 7 – гликозид лютеалина RT=18,1; 8 – гликозид кверцетина RT=18,7; 9 – рутинозид кверцетина RT=18,9; 10 – гликозид лютеалина RT=19,0; 11 – гликозид лютеалина RT=19,6; 12 – гликозид кверцетина RT=19,6; 13 – гликозид лютеалина RT=20,0; 14 – лютеалина RT=20,2; 15 – рутинозид лютеалина RT=20,5; 16 – не идентифицированный флавоноид RT=20,9; 17 – гликозид лютеалина RT=21,5; 18 – не идентифицированный флавоноид RT=21,5; 19 – дикофеилхинная кислота RT=21,7; 20 – дикофеилхинная кислота RT=22,2; 21 – гликозид апигенина RT=22,4; 22 – дикофеилхинная кислота RT=22,6; 23 – дикофеилхинная кислота RT=23,3; 24 – гликозид лютеалина RT=24,0; 25 – гликозид апигенина RT=28,2; 26 – лютеалин RT=28,5.

с временем удержания пиков стандартных образцов и Уф-спектров. С использованием стандартных образцов рутина и хлорогеновой кислоты было определено содержание флавонолов и флавонов в пересчете на рутин и производных ГКК в пересчете на хлорогеновую кислоту.

Результаты исследования

Нашими исследованиями в экстрактах листьев представителей подсемейства *Caeruleae* было установлено 26 соединения (рис. 1). Сравнительный анализ хроматограмм экстрактов листьев показал, что максимальное число (до 25) компонентов БАС содержится в *L. caeruleae* subsp. *stenantha* (рис. 2), а минимальное (17 компонентов) в *L. bozskarnikowii*.

Наименьшим суммарным содержанием полифенолов характеризуется *L. caeruleae* subsp. *pallasii* (5990 мг/100 г), у остальных представителей подсемейства *Caeruleae* уровень накопления БАС значительно выше (10480–13590 мг/100 г) (рис. 3).

В экстрактах всех представителей подсемейства *Caeruleae* доминирующими компонентами являются производные ГКК – хлорогеновая и дикофеиллинная кислоты (рис. 1). Содержание хлорогеновой кислоты изменялось от 2450 мг/100 г у *L. caeruleae* subsp. *pallasii* до 5600 мг/100 г у *L. caeruleae* sub-

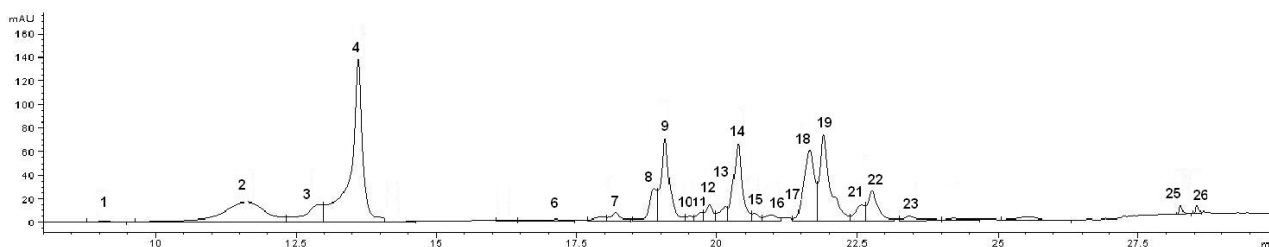


Рис. 2. Хроматографический профиль БАС экстрактов листьев *L. caeruleae* subsp. *stenantha* при длине волны 340 ± 16 нм. По оси абсцисс – время удерживания, мин; по оси ординат – оптическая плотность. Обозначение пиков см. рис. 1.

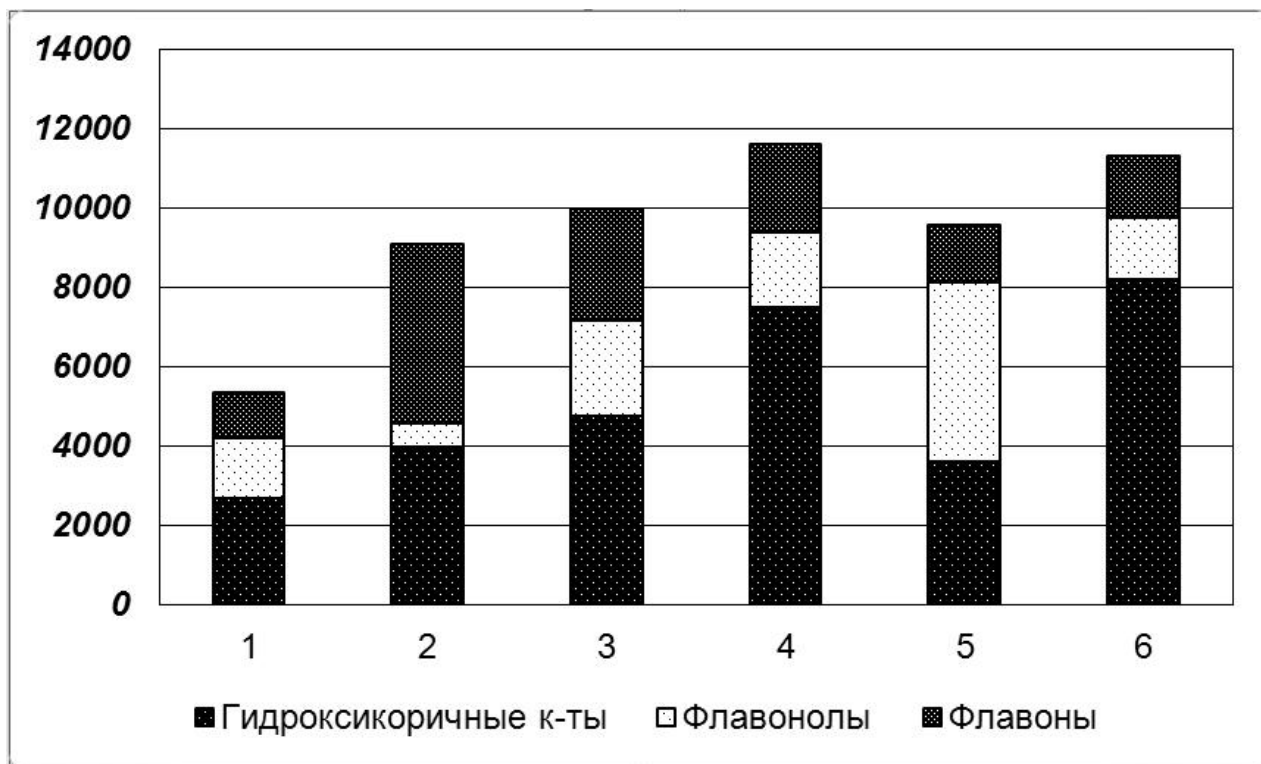


Рис. 3. Сравнительное содержание отдельных классов БАС в экстрактах листьев представителей подсемейства *Caeruleae*.

sp. *stenantha*; содержание дикофеилхинной кислоты варьировало от 215 мг/100 г в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii* и *L. boczkarnikowii* до 4150 мг/100 г у *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*. Соотношение производных ГКК значительно изменялось в зависимости от происхождения образца. В листьях *L. boczkarnikowii*, *L. caerulea* subsp. *pallasii*, *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. caerulea* subsp. *stenantha* содержание хлорогеновой кислоты было соответственно в 16, 11, 4, 4 и 3 раз выше дикофеилхинной. В листьях *L. caerulea* subsp. *kamtschatica* соотношение кислот было равно 1.

В экстрактах листьев представителей подсекции *Caeruleae* основным индивидуальным компонентом флавонов является гликозид лютеалина (RT =20.2), флавонолов – рутин и гликозид кверцетина (RT = 18.7). Эти компоненты присутствуют в значительных количествах в листьях изученных видов. Однако в зависимости от вида изменялось их содержание и соотношения в экстрактах листьев. В образцах *L. boczkarnikowii* основным компонентом является рутин, в связи, с чем содержание флавонолов у этого вида более чем в 3 раза выше, чем флавонов. У подвидов *L. caerulea* содержание флавонолов и флавонов имеют близкие значения, их соотношения изменяются в диапазоне 0,1–1,3. Высокое содержание гликозида лютеалина (RT =20.2) в листьях *L. caeruleae* subsp. *altaica* является отличительным признаком для этого подвида.

Образцы разных видов и подвидов подсекции *Caeruleae* отличаются по индивидуальному составу минорных компонентов БАС (рис. 1). Проведенное ранее исследование изменчивости индивидуально-группового состава экстрактов листьев *L. caeruleae* subsp. *altaica* и *L. caeruleae* subsp. *pallasii* в природных популяциях Горного Алтая и южной тайги (Боярских и др., 2014; 2016) показало значительное варьирование состава минорных компонентов БАС в зависимости от условий произрастания. Использование минорных компонентов в качестве хемосистематических маркеров возможно только на основе данных по их изменчивости в различных эколого-географических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Боярских И. Г., Васильев В. Г., Кукушкина Т. А. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) в популяциях Горного Алтая // Раст. ресурсы, 2014. – № 1. – С. 105–121.
- Боярских И. Г., Сысо А. И., Васильев В. Г., Сиромля Т. И. Содержание полифенольных соединений, микро-и макроэлементов в стеблях и листьях *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* (Caprifoliaceae) // Раст. ресурсы, 2016. – Т. 52, вып. 1. – С. 135–150.
- Плеханова М. Н. О видовом составе подсекции голубых жимолостей *Lonicera* subsect. *Caeruleae* (Caprifoliaceae) // Тр. по прикл. бот., ген. и сел. Генетические ресурсы плодовых, ягодных культур и винограда: сохранение и изучение. – СПб.: ВИР, 2006. – Т. 161. – С. 59–70.
- Пояркова А. И. Род *Lonicera* L. // Флора СССР. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958. – Т. 23. – С. 467–573.
- Высочина Г. И. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства Гречишных. – Новосибирск: Наука, 2004. – 240 с.
- Шинкаренко Ю. В., Васильев В. Г. Фенолкарбоновые кислоты *Myosotis krylovii* and *M. palustris* // Химия природных соединений, 2008. – № 5. – С. 512–513.
- Erdtman H. Some aspect of chemotaxonomy // Chemical plant taxonomy. Ed. T. Swain. – L. – New York, 1963. – P. 89–125.
- Rehder A. Synopsis of the genus *Lonicera* // Annu. Rep. Missouri Bot. Garden, 1903. – Vol. 14. – P. 27–232.
- Thompson M. M. Caprifoliaceae // The Encyclopedia of fruit & nuts. – Wallingford: CABI, 2008. – P. 232–235.