

УДК 543.51-543.54

ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИСТЬЕВ *RUBUS IDAEUS* L. И *SORBUS AUCUPARIA* L. ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

© О.В. Серебренникова, Е.Б. Стрельникова, И.В. Русских*

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634055,
Россия, rus@ipc.tsc.ru

Показаны особенности распределения жирорастворимых органических соединений в листьях листопадных кустарников *Rubus idaeus* и *Sorbus aucuparia*, произрастающих в идентичных погодных условиях в смешанном и сосновом лесах южной тайги Западной Сибири. Методом хроматомасс-спектрометрии исследован состав *n*-алканов, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, *n*-альдегидов, *n*-алкан-2-онов, *n*-алканолов, ациклических изопреноидов, стероидов и пентациклических тритерпеноидов. Обнаружено, что микроклимат соснового бора и смешанного леса оказывает влияние на состав органических соединений в листьях одновидовых растений. В смешанном лесу в листьях рябины и малины среди ациклических соединений повышены общая доля *n*-алканов и относительное содержание высокомолекулярных гомологов *n*-алканов, *n*-альдегидов и *n*-алкан-2-онов. В составе стероидов доминирует ситостерол, при этом в кустарниках смешанного леса, в отличие от соснового бора, наблюдается более высокая доля кетозамещенного стигмаст-4-ен-3-она и углеводорода стигмаст-3,5-диена. Малина соснового бора отличается наличием холестерина, ланостерола и ланост-8-ен-3-она, повышенным содержанием циклоартенола. В листьях рябины среди пентациклических тритерпеноидов идентифицированы α - и β -амирины, а в листьях малины – α -, β - и δ -амирины, среди которых в сосновом бору повышена доля α -амирина, а в смешанном лесу – δ -амирина. В листьях малины преобладает неолуп-12-ен-3-ол, тогда как в листьях рябины смешанного леса – лупеол, а соснового бора – предположительно 28-норнеогоп-18-ен-3-ол. Показано, что распределения жирорастворимых соединений зависят не только от вида растения, но и от условий его произрастания.

Ключевые слова: листопадные кустарники *Rubus idaeus* L. и *Sorbus aucuparia* L., хроматомасс-спектрометрия, жирорастворимые соединения.

Для цитирования: Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. Хроматомасс-спектрометрическое исследование листьев *Rubus idaeus* L. и *Sorbus aucuparia* L. юга Томской области // Химия растительного сырья. 2024. №2. С. 185–195. DOI: 10.14258/jcprm.20240212935.

Введение

Рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia* L.) и малина обыкновенная (*Rubus idaeus* L.) – листопадные древесные растения, относятся к семейству Розовые (*Rosaceae*) и широко распространены в Евразии. Эти растения обладают ценными лекарственными и пищевыми свойствами, широко используются в медицине и косметологии. Многочисленные исследования показали, что плоды *Rubus idaeus* проявляют гипогликемические и гиполипидемические, гепатопротекторные, противораковые, нейропротекторные, антибактериальные свойства [1–4]. Плоды *Sorbus aucuparia* обладают выраженными антиоксидантным, гепатопротекторным, мочегонным, желчегонным, противодиабетическим, слабительным и кровоостанавливающим эффектами [5–12], а листья этих растений находят применение в народной медицине. Вышеперечисленные свойства *Rubus idaeus* и *Sorbus aucuparia* обусловлены наличием в их плодах биологически активных веществ (БАВ), таких как аскорбиновая кислота, органические кислоты, дубильные вещества и флавоноиды [13, 14]. Кроме них, в этих растениях содержатся и другие органические вещества, также обладающие полезными свойствами. Так, в работе [15] методом газовой хроматомасс-спектрометрии проанализирован состав поверхностного воска девяти видов дикорастущих и культурных ягод из Северной Европы, включая *Sorbus aucuparia* L. Всего было идентифицировано 59 различных соединений, принадлежащих к девяти группам, а именно алканы, фитостеролы, спирты, жирные кислоты, фенолокислоты, кетоны, альдегиды, сложные

* Автор, с которым следует вести переписку.

эферы и токоферолы. В составе *Rubus idaeus* идентифицированы 194 вещества, включая фенолы (флавоноиды, фенольные кислоты, дубильные вещества и лигнаны), терпены, алкалоиды, стероиды, жирные кислоты и другие соединения [3]. В работе [15] отмечено влияние сорта ягод, относящихся к одному роду, на концентрацию отдельных групп липидов, содержащихся в их восках.

Несмотря на наличие многочисленных работ по исследованию химического состава плодов *Rubus idaeus* и *Sorbus aucuparia*, до сих пор не до конца понятно, чем определяется наличие тех или иных соединений и их количество в плодах отдельных растений, а данных о составе БАВ в их листьях несопоставимо мало. Но было показано, что в верхушечных листьях малины накапливаются фенолы, флавоноиды и кверцетин-3-глюкуроид, кемпферол-3-рутинозид, эллаговая кислота, в то время как в прикорневых листьях – конденсированные дубильные вещества и сапонины [16]. При этом химический состав листьев малины проявляет также сезонную зависимость.

В статье [15] алканам и альдегидам, содержащимся в кутикулярном воске растений, приписывается защитная способность от стресса, вызванного окружающей средой или патогенами. Так, например, в работе [17] показано, что из-за повышения температуры окружающей среды концентрации алканов C_{29} и C_{31} снижаются, тогда как содержание C_{33} и C_{35} увеличивается.

Жирорастворимые соединения, являющиеся компонентами воскового слоя, способствуют защите растения от неблагоприятных факторов окружающей среды, таких как температура (низкая или высокая), вода (дефицит или избыток), ультрафиолет, засоление, тяжелые металлы и т.д. [18, 19]. Тем не менее данных о составе и содержании жирорастворимых соединений в различных видах растений, влиянии на них условий произрастания растения, биотических и абиотических стрессов не так велико.

В связи с этим цель исследования заключалась в определении особенностей распределения жирорастворимых органических соединений в листьях *Rubus idaeus* и *Sorbus aucuparia*, произрастающих в идентичных погодных условиях на участках южной тайги Западной Сибири, различающихся растительными ассоциациями.

Экспериментальная часть

Листья малины *Rubus idaeus* и рябины *Sorbus aucuparia* (табл. 1) были отобраны в середине июля 2022 г. на территориях:

- левобережье реки Томь, западнее д. Головина, Томский район, в сосновом бору с подлеском;
- правобережье реки Томь, заказник «Ларинский», Томский район, в смешанном лесу.

Для анализа состава органического вещества (ОВ) образцы растений были высушены и измельчены. Органические соединения сконцентрированы путем экстракции 7% раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Их состав исследовали на хроматомасс-спектрометре DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия), аттестованного с погрешностью определения не более 5%. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы «Agilent» с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-фрагментограммам в программе X-Calibur 10 с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров NIST и литературных данных [20].

По распределению *n*-алканов рассчитаны: индекс средней длины углеродной цепочки ($ACL = S_{odd} / (C_n \cdot n) / S_{odd} (C_n)$, $n = 23-31$) [21] и индекс влажности ($P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$) [22].

Результаты и их обсуждение

Относительное содержание ациклических соединений (*n*-алканы, сквален, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, *n*-альдегиды, *n*-алкан-2-оны, *n*-алканолы, фитон и фитол) в листьях *Sorbus aucuparia* и *Rubus idaeus* приведено в таблице 2.

Среди идентифицированных ациклических соединений максимальное относительное содержание в большинстве растений приходится на *n*-алканы (до 40%). У наземных растений *n*-алканы с длинной цепью являются основными компонентами кутикулярных восков, которые покрывают надземные органы, главным образом действуя как водонепроницаемый барьер для предотвращения нестационарной потери воды [23]. Состав слоя воска, а следовательно, и состав *n*-алканов, меняется в зависимости от сезона и таких факторов

окружающей среды, как условия освещения, температура или влажность. Доля *n*-алканов в листьях рябины и малины, отобранных в сосновом бору, понижена по сравнению с соответствующими растениями из смешанного леса. Обратная закономерность наблюдается в содержании в исследованных растениях жирных кислот. Особенностью хвойных лесов является, как правило, наличие высоких деревьев с большой и густой кроной, заслоняющей свет и не дающей возможности полноценного роста подлеску. Вероятно, в этих условиях растениям подлеска, в том числе кустам малины и рябины, произрастающим в сосновом бору, требуется повышенное содержание жирных кислот, являющихся источником энергии в тканях растений [24], что обуславливает их большее относительное содержание по сравнению со смешанным лесом, где доступ света не лимитирован.

В листьях рябины и малины *n*-алканы представляют ряд от C₂₁ до C₃₃ с преобладанием нечетных гомологов над четными, с максимальным относительным содержанием *n*-алкана C₂₉ и повышенной долей C₃₁ и C₂₇ по сравнению с остальными гомологами (рис. 1). В листьях ягодных кустарников смешанного леса, по сравнению с сосновым бором, доля гомолога C₂₇ понижена, тогда как относительное содержание *n*-алканов C₂₉ и C₃₁ повышено в листьях малины и рябины соответственно.

По распределению *n*-алканов C₂₁–C₃₁ рассчитывали индекс средней длины углеродной цепочки (ACL) [21] и индекс влажности окружающей среды (P_{aq}) [22, 25], которые показывают соотношение *n*-алканов с низкой и высокой молекулярной массой и могут быть использованы для оценки условий произрастания соответствующих растений. Предполагается [26], что высокое содержание длинноцепочечных *n*-алканов способствует устойчивости растений к потере воды, что необходимо в условиях засухи. В исследованных образцах малины и рябины ACL выше, а P_{aq}, соответственно, ниже в смешанном лесу по сравнению с сосновым бором (табл. 3). Увеличение доли высокомолекулярных гомологов *n*-алканов в листьях малины и рябины из смешанного леса по сравнению с кустарниками, выросшими в сосновом бору, указывает на то, что в смешанном лесу создаются условия для большего доступа света к подлеску, способствующие интенсивному испарению влаги.

Насыщенные жирные кислоты в листьях представлены четными гомологами C₁₂–C₂₀ в молекуле, среди которых доминирует C₁₆ (пальмитиновая кислота). В составе ненасыщенных жирных кислот обнаружены соединения, содержащие 18 атомов углерода в молекуле с одной, двумя и тремя двойными связями – соответственно, олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Подобное распределение кислот зафиксировано также в плодах *Rubus idaeus* [1].

Таблица 1. Описание мест отбора растений и их характеристика

Наименование растения	Место отбора	Координаты	Тип растительности	Гомолог, преобладающий в составе			
				<i>n</i> -Алканов	<i>n</i> -Альдегидов	<i>n</i> -Алкан-2-онов	<i>n</i> -Алканолов
<i>Sorbus aucuparia</i>	Окрестности д. Головина	N 56.38806 E 84.71745	Сосновый лес с подлеском	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	–
<i>Sorbus aucuparia</i>	Заказник «Ларинский»	N 56.205405 E 84.970094	Смешанный лес	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	–
<i>Rubus idaeus</i>	Окрестности д. Головина	N 56.38806 E 84.71745	Сосновый лес с подлеском	C ₂₉	C ₂₈ , C ₃₀	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	C ₂₆
<i>Rubus idaeus</i>	Заказник «Ларинский»	N 56.205405 E 84.970094	Смешанный лес	C ₂₉	C ₂₈ , C ₃₀	C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	C ₂₆

Таблица 2. Относительное содержание ациклических соединений в растениях, % отн.

Соединения	Рябина		Малина	
	Смешанный лес	Сосновый бор	Смешанный лес	Сосновый бор
<i>n</i> -Алканы	40.6	11.3	35.9	25.0
Сквален	12.8	2.5	3.9	2.8
Насыщенные жирные кислоты	20.3	22.6	21.1	29.1
Ненасыщенные жирные кислоты	5.6	7.9	7.2	15.6
<i>n</i> -Альдегиды	6.7	2.8	12.0	9.8
<i>n</i> -Алкан-2-оны	0.8	0.4	1.0	0.5
<i>n</i> -Алканолы	–	–	11.7	12.5
Фитон	0.2	1.5	0.3	1.0
Фитол	13.0	51.0	7.0	3.7

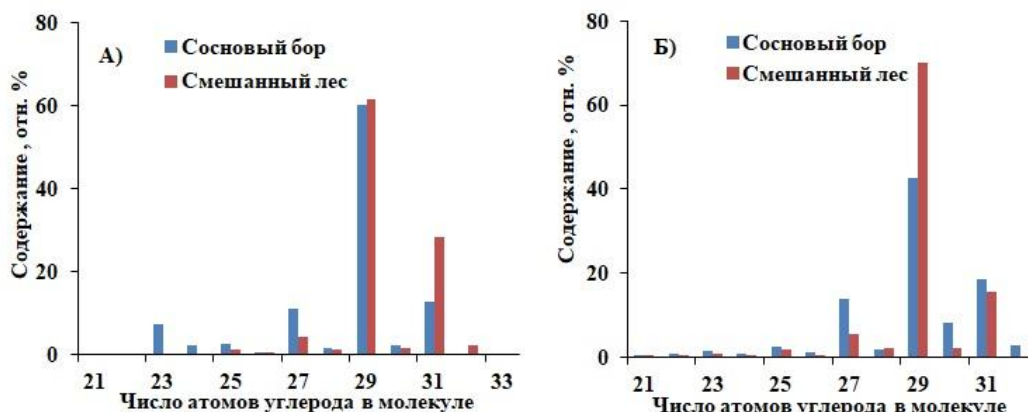


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в растениях: А – в рябине; Б – в малине

Таблица 3. Параметры состава *n*-алканов в рябине и малине

Индексы	Рябина		Малина	
	Сосновый бор	Смешанный лес	Сосновый бор	Смешанный лес
R_{aq}	0.12	0.01	0.06	0.03
ACL	28.57	28.83	28.86	29.09

Во всех растениях были идентифицированы *n*-альдегиды ряда C_{23} – C_{33} с преобладанием четных гомологов, с максимальным относительным содержанием гомологов C_{28} , C_{30} – в малине, C_{30} – в рябине (рис. 2). При этом в листьях малины, выросшей в смешанном лесу, преобладает гомолог C_{30} , в бору – C_{28} .

n-Алканолы ряда C_{22} – C_{30} с преобладанием четных гомологов были обнаружены нами в листьях малины, при этом максимальное содержание приходилось на гомолог C_{26} . В листьях рябины *n*-алканолы достоверно идентифицированы не были.

Во всех растениях идентифицирована небольшая доля *n*-алкан-2-онов ряда C_{22} – C_{35} с преобладанием нечетных гомологов (рис. 3). Максимальное содержание приходится на *n*-алкан-2-он C_{31} в листьях рябины, C_{27} , C_{31} – в листьях малины. Вероятно, на состав *n*-алкан-2-онов малины оказала влияние обстановка, в которой развивалось растение: в малине из смешанного леса преобладает гомолог C_{31} , из бора – C_{27} . Состав *n*-алкан-2-онов рябины из смешанного леса и соснового бора идентичен.

Недостаточная освещенность подлеска в сосновом бору, необходимость вследствие этого интенсивного синтеза хлорофилла может являться причиной очень высокой доли входящего в его состав фитола, зафиксированной в листьях рябины. Различие в освещенности низкорослой малины в сосновом и смешанном лесах не так значительно, поэтому содержание фитола в листьях этих представителей малины невелико. В то же время листья малины и рябины из соснового бора содержат больше фитона – продукта окисления фитола.

Относительное содержание сквалена, являющегося предшественником циклических стероидов и три-терпеноидов в растительных и животных организмах [27], повышено в листьях рябины и малины, растущих в смешанном лесу. Аналогичное можно отметить и для содержания в листьях α -токоферола (витамин Е), обладающего антиоксидантными свойствами и защищающего биомембраны от их перекисной деструкции. Доля фитонадиона (витамин К1), функционирующего как переносчик электронов в фотосинтетических мембранах хлоропластов, невысокая во всех листьях и мало различается в растениях из соснового бора и смешанного леса.

Наряду с витаминами Е и К1, в составе циклических изопреноидов в листьях малины и рябины были идентифицированы стероиды и пентациклические тритерпеноиды (рис. 4).

В листьях всех исследованных растений среди циклических изопреноидов преобладают стероиды, в составе которых доминирует ситостерол (табл. 4). По отношению к ситостеролу содержание кампестерола выше в растениях, растущих в более затененном сосновом бору. Биосинтез ситостерола и кампестерола в растениях начинается с превращения циклоартенола и на ранней стадии имеет общий путь, который затем разветвляется под действием стерол- C_{24} -метилтрансферазы (SMT2), отвечающей за превращение соедине-

ний с 24-метильной группой в 24-этильную, и запускающей биосинтез 24-этилстеролов (в частности ситостерола) [28]. Видимо, недостаток световой энергии тормозит воздействие SMT2. В результате отношение кампестерола, содержащего в положении 24 метильную группу, к ситостеролу, в листьях кустарников из соснового бора выше, чем из смешанного леса.

Максимальной долей стероидов характеризуются листья рябины, произрастающей в сосновом бору. В смешанном лесу в ее листьях повышено относительное содержание 24-пропилиден-холест-5-ен-3-ола, кетозамещенного стигмаст-4-ен-3-она и углеводорода стигмаста-3,5-диена. Содержание остальных идентифицированных стероидов выше в сосновом бору. Аналогично рябине, в листьях малины из смешанного леса, по сравнению с бором, повышена доля стигмаст-4-ен-3-она и стигмаста-3,5-диена. Но, в отличие от рябины, относительное содержание ситостерола и суммы стероидов в листьях малины из соснового бора и смешанного леса различаются незначительно. В составе стероидов листьев малины отсутствует 24-пропилиден-холест-5-ен-3-ол, но обнаружены холестерол, ланостерол, ланост-8-ен-3-он и циклоартенол. При этом ланостерол и ланост-8-ен-3-он присутствуют только в малине из соснового бора. Ланостерол и циклоартенол образуются в организмах из одного источника – в результате циклизации оксидосквалена под действием различных ферментов [29]. В дальнейшем из циклоартенола посредством ряда последовательных ферментативных реакций образуются С24-метил и С24-этил стероиды (кампестерол, ситостерол и их производные), а из ланостерола – холестерол и эргостерол [27]. Следует отметить, что в малине, выросшей в сосновом бору, в листьях которой присутствует ланостерол, содержание холестерола, а также циклоартенола существенно выше, чем в малине из смешанного леса. Можно предположить, что в листьях малины, растущей в условиях слабой освещенности, наряду с основным, активизируется дополнительный путь биосинтеза стеролов, а также сохраняются интермедиаты (ланостерол, циклоартенол) этого синтеза.

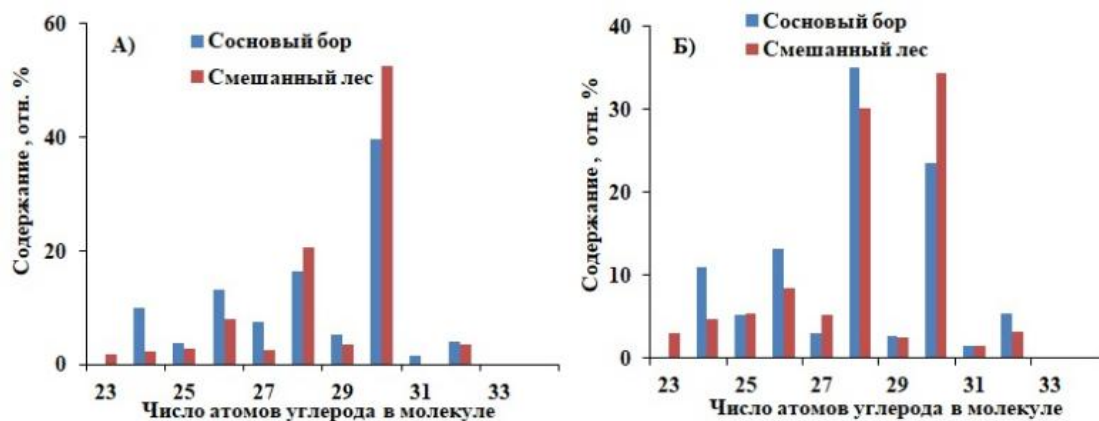


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-альдегидов в растениях: А – в рябине; Б – в малине

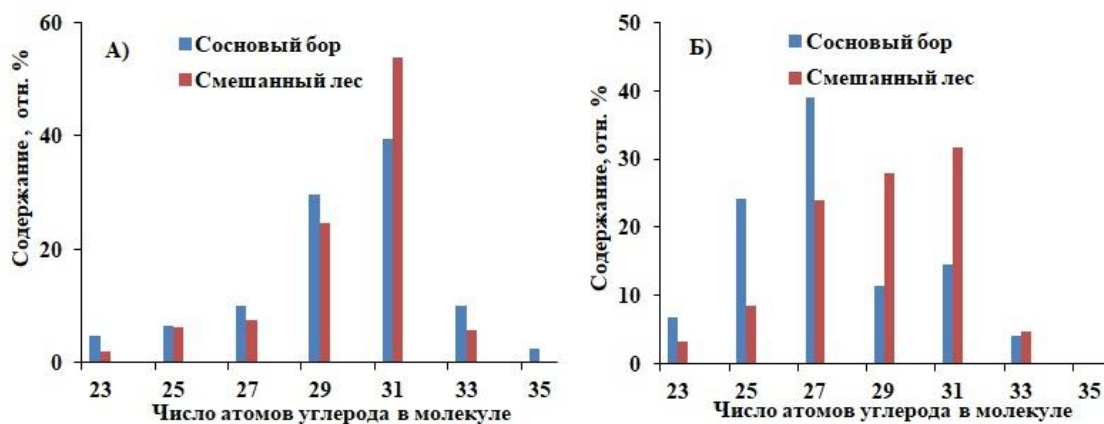


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкан-2-онов в растениях: А – в рябине; Б – в малине

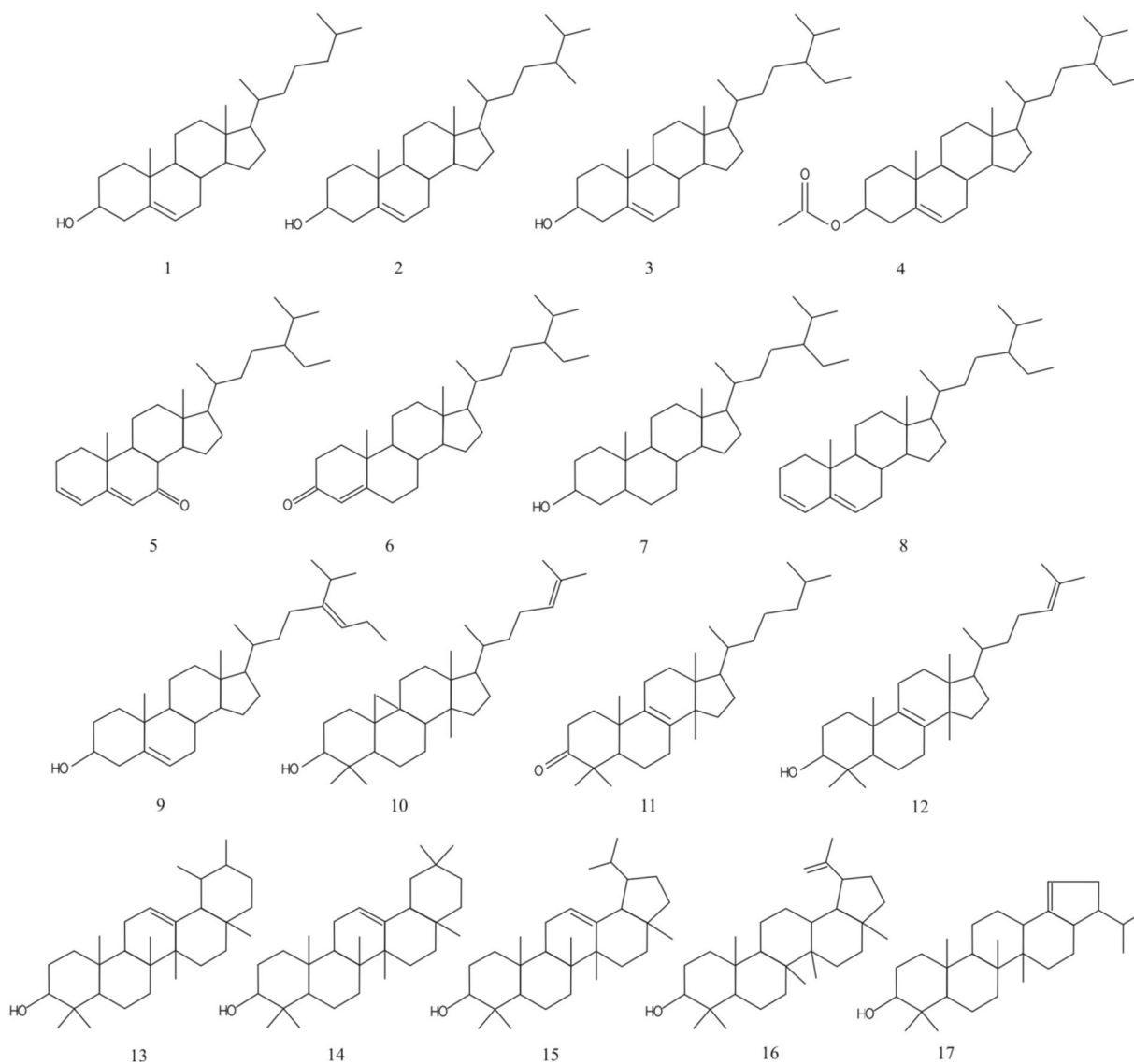


Рис. 4. Строение стероидов и пентациклических тритерпеноидов, присутствующих в листьях исследованных растений: 1 – холестерол, 2 – кампестерол, 3 – ситостерол, 4 – ацетат ситостерола, 5 – стигмаста-3,5-диен-7-он, 6 – стигмаста-4-ен-3-он, 7 – стигмастан-3-ол, 8 – стигмаста-3,5-диен, 9 – 24-пропилиден-холест-5-ен-3-ол, 10 – 9,19-циклоланост-24-ен-3-ол (циклоартенол), 11 – ланостен-8-ен-3-он, 12 – ланостерол, 13 – урс-12-ен-3-ол (*а*-амирин), 14 – олеан-12-ен-3-ол (*б*-амирин), 15 – неолуп-12-ен-3-ол, 16 – луп-20(29)-ен-3-ол (лулеол), 17 – 28-норнеогоп-18-ен-3-ол

В листьях рябины из соснового бора и смешанного леса Западной Сибири в составе ПЦТ присутствуют лулеол, *а*- и *б*-амирины. Наряду с ними в листьях рябины зафиксировано наличие соединения, масс-спектр которого отсутствует в литературе. Анализ и синтез масс-спектров тритерпеноидов, приведенных в библиотеке NIST и в работе [20], позволил предположить, что совокупность фрагментов с m/z 163 (85); 175 (28); 191 (25); 204 (100) и молекулярный ион с m/z 412 (35) наиболее вероятно отвечает структуре 28-норнеогоп-18-ен-3-ола (17, рис. 4). Это соединение доминирует в составе ПЦТ листьев рябины из соснового бора, а в смешанном лесу в составе ПЦТ рябины преобладает лулеол (табл. 4).

В наборе ПЦТ листьев малины преобладает неолуп-12-ен-3-ол (табл. 4). Кроме него, присутствуют *а*-, *б*- и *с*-амирины, среди которых в смешанном лесу по сравнению с бором более высока концентрация *а*-амирина и несколько снижена доля *с*-амирина.

Таблица 4. Содержание циклических изопреноидов в листьях растений, % отн.

Соединение	Рябина		Малина	
	Смешанный лес	Сосновый бор	Смешанный лес	Сосновый бор
Стероиды				
Холестерол	–	–	0.02	3.00
Кампестерол	0.18	1.23	1.05	2.30
Ситостерол	58.46	81.43	35.87	34.31
Ацетат ситостерола	0.22	2.31	0.26	0.62
24-Пропилиден-холест-5-ен-3-ол	1.15	0.17	0	0
Стигмаста-3,5-диен-7-он	0.22	0.88	0.36	0.49
Стигмаст-4-ен-3-он	1.31	0.72	1.52	0.68
Стигмаста-3,5-диен	5.14	1.21	5.21	1.81
Стигмастан-3-ол	0.19	0.25	0.52	0.39
9,19-Циклоланост-24-ен-3-ол	–	–	0.28	1.62
Ланост-8-ен-3-он	–	–	–	2.20
Ланостерол	–	–	–	1.43
Сумма	66.87	88.00	45.08	48.84
Пентациклические тритерпеноиды				
a-Амирин	1.56	1.23	3.98	10.56
b-Амирин	0.56	0.43	6.40	6.96
c-Амирин	0	0	2.36	1.99
28-Норнеогоп-18-ен-3-ол?	3.33	4.50	0	0
Лулеол	6.15	0.20	0	0
Неолуп-12-ен-3-ол	–	–	7.59	12.89
Сумма	11.60	6.36	20.33	32.40
Витамины				
a-Токоферол (витамин E)	20.64	4.55	33.90	18.56
Фитонадион (витамин K1)	0.90	1.09	0.68	0.20
Сумма	21.53	5.65	34.58	18.76

Заключение

Исследование листопадных кустарников *Rubus idaeus L.* и *Sorbus aucuparia L.*, произрастающих на юге Западной Сибири в идентичных погодных условиях, показало, что распределение отдельных групп и индивидуальных соединений в листьях зависит от вида растения и обстановки обитания (сосновый бор и смешанный лес).

Максимум молекулярно-массового распределения *n*-алканов в листьях малины и рябины приходится на C_{29} , однако общая доля *n*-алканов и относительное содержание в их составе высокомолекулярных гомологов выше в кустарниках смешанного леса. В малине из смешанного леса, по сравнению с сосновым бором, повышено также содержание высокомолекулярных гомологов в составе *n*-альдегидов и *n*-алкан-2-онов: в смешанном лесу доминируют гомологи C_{30} и C_{31} , в сосновом бору – C_{27} и C_{28} , соответственно. В рябине независимо от места произрастания среди *n*-альдегидов преобладает C_{30} , в составе *n*-алкан-2-онов – C_{31} . В ряду *n*-алканолов, обнаруженных только в листьях малины, преобладает гомолог C_{26} .

Недостаточная освещенность подлеска в сосновом бору может быть причиной повышенного содержания в листьях рябины фитола, являющегося составной частью молекулы фотосинтезирующего пигмента хлорофилла. Относительное содержание сквалена и антиоксиданта а-токоферола повышено в листьях кустарников смешанного леса, а доля стероидов выше в сосновом бору. В составе стероидов во всех исследованных кустарниках доминирует ситостерол, содержание которого максимально в листьях рябины из соснового бора. Отличительной особенностью стероидов кустарников смешанного леса по сравнению с сосновым бором является более высокая доля кетозамещенного стигмаст-4-ен-3-она и углеводорода стигмаста-3,5-диена. Малина из соснового бора отличается от остальных исследованных кустарников наличием холестерина, ланостерола и ланост-8-ен-3-она, повышенным содержанием циклоартенола. В составе пентациклических тритерпеноидов в листьях рябины присутствуют а- и b-амирины, лулеол, преобладающий в смешанном лесу, а также предположительно 28-норнеогоп-18-ен-3-ол, доминирующий в сосновом бору. В наборе пентациклических тритерпеноидов листьев малины преобладает неолуп-12-ен-3-ол, присутствуют

а-, b- и d-амирины, среди которых в сосновом бору повышена доля а-амирина, а в смешанном лесу – d-амирина.

Таким образом, микроклимат соснового бора и смешанного леса (освещенность, влажность) влияет на формирование состава отдельных органических соединений в листьях растений даже одного вида, произрастающих в одинаковых погодных условиях. Кроме того, полученные данные о химическом составе показывают, что листья малины *Rubus idaeus* L. и рябины *Sorbus aucuparia* L. наряду с плодами можно рекомендовать в качестве источников ценных биологически активных веществ.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Tao Y., Bao J., Zhu F., Pan M., Liu Q., Wang P. Ethnopharmacology of *Rubus idaeus* Linnaeus: A critical review on ethnobotany, processing methods, phytochemicals, pharmacology and quality control // Journal of Ethnopharmacology. 2023. Vol. 302A. 115870. DOI: 10.1016/j.jep.2022.115870.
2. Krauze-Baranowska M., Glód D., Kula M., Majdan M., Hałasa R., Matkowski A., Kozłowska W., Kawiak A. Chemical composition and biological activity of *Rubus idaeus* shoots – a traditional herbal remedy of Eastern Europe // BMC Complementary and Alternative Medicine. 2014. Vol. 14, no. 1. Pp. 480–491. DOI: 10.1186/1472-6882-14-480.
3. Staszowska-Karkut M., Materska M. Phenolic composition, mineral content, and beneficial bioactivities of leaf extracts from black currant (*Ribes nigrum* L.), raspberry (*Rubus idaeus*), and Aronia (*Aronia melanocarpa*) // Nutrients. 2020. Vol. 12, no. 2. Pp. 463–476. DOI: 10.3390/nu12020463.
4. Назаров О.М., Дусалиева С.Ш. Компонентный состав эфирного масла листьев *Rubus idaeus* L. // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. №5(95). DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13571.
5. Фоменко С.Е., Кушнерова Н.Ф., Спрыгин В.Г., Другова Е.С., Момот Т.В. Химический состав и биологическое действие экстракта из плодов рябины // Химия растительного сырья. 2015. №2. С. 161–168. DOI: 10.14258/jcrpm.201502571.
6. Krivoruchko E., Markin A., Samoilova V., Pina T., Koshovyi O. Research in the chemical composition of the bark of *Sorbus aucuparia*, Výzkum chemického složení kůry *Sorbus aucuparia* // Čes. slov. Farm. 2018. Vol. 67, no. 3. Pp. 113–115.
7. Krivoruchko E.V., Andrushchenko O.A., Kononenko A.V. Carboxylic acids from *Sorbus aucuparia* and *Sorbus aria* // Chem. Nat. Compd. 2013. Vol. 49, no. 4. Pp. 742–743. DOI: 10.1007/s10600-013-0725-7.
8. Khare C.P. *Sorbus aucuparia* L. // Indian Medicinal Plants. An Illustrated Dictionary. New Delhi, 2007. Pp. 618–619. DOI: 10.1007/978-0-387-70638-2.
9. Raudonis R., Raudone L., Gaivelyte K., Viskelis P., Janulis V. Phenolic and antioxidant profiles of rowan (*Sorbus* L.) fruits // Nat. Prod. Res. 2014. Vol. 28, no. 16. Pp. 1231–1240. DOI: 10.1080/14786419.2014.895727.
10. Olszewska M.A., Michel P. Antioxidant activity of inflorescences, leaves and fruits of three *Sorbus* species in relation to their polyphenolic composition // Nat. Prod. Res. 2009. Vol. 23, no. 16. Pp. 1507–1521. DOI: 10.1080/14786410802636177.
11. Olszewska M.A. Variation in the phenolic content and in vitro antioxidant activity of *Sorbus aucuparia* leaf extracts during vegetation // Acta Pol. Pharm. 2011. Vol. 68, no. 6. Pp. 937–944.
12. Olszewska M.A., Presler A., Michel P. Profiling of phenolic compounds and antioxidant activity of dry extracts from the selected *Sorbus* species // Molecules. 2012. Vol. 17, no. 3. Pp. 3093–3113. DOI: 10.3390/molecules17033093.
13. Абдуллина Р.Г., Пупыкина К.А., Денисова С.Г., Пупыкина В.В. Биохимический состав плодов некоторых представителей рода *Sorbus* L. коллекции Южно-Уральского ботанического сада // Химия растительного сырья. 2021. №3. С. 235–243. DOI: 10.14258/jcrpm.2021037601.
14. Никифорова А.Г., Скочилова Е.А., Мухаметова С.В. Содержание органических кислот и каротиноидов в плодах рябины (*Sorbus*) // Сельское хозяйство. 2022. №1. С. 1–9. DOI: 10.7256/2453-8809.2022.1.37915.
15. Klavins L., Klavins M. Cuticular Wax Composition of Wild and Cultivated Northern Berries // Foods. 2020. Vol. 9, no. 5. Pp. 587–602. DOI: 10.3390/foods9050587.
16. Wu L., Yang J., Wang C., Li N., Liu Y., Duan A., Wang T. Chemical compositions of raspberry leaves influenced by growth season, cultivars and leaf position // Scientia Horticulturae. 2022. Vol. 304, no. 2. 111349. DOI: 10.1016/j.scienta.2022.111349.

17. Guo Y., He Y., Guo N., Gao J., Ni Y. Variations of the composition of the leaf cuticular wax among Chinese populations of *Plantago major* // Chem. Biodivers. 2015. Vol. 12, no. 4. Pp. 627–636. DOI: 10.1002/cbdv.201400216.
18. Sharma P., Kothari S.L., Rathore M., Gour V. Properties, variations, roles, and potential applications of epicuticular wax: a review // Turkish Journal of Botany. 2018. Vol. 42, no. 2. Pp. 135–149. DOI: 10.3906/bot-1702-25.
19. Liu G.-S., Li H.-L., Peng Z.-Z., Liu R.-L., Han Y.-C., Wang Y.-X., Zhao X.-D., Fu D.-Q. Composition, metabolism and postharvest function and regulation of fruit cuticle: A review // Food Chemistry. 2023. Vol. 411. 135449. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.135449.
20. Shiojima K., Arai Y., Masuda K., Takase Y., Ageta T., Ageta H. Mass Spectra of Pentacyclic Triterpenoids // Chem. Pharm. Bull. 1992. Vol. 40, no. 7. Pp. 1683–1690. DOI: 10.1248/cpb.40.1683.
21. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog // Org. Geochem. 2002. Vol. 33, no. 7. Pp. 675–690. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00048-7.
22. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Org. Geochem. 2000. Vol. 31, no. 7–8. Pp. 745–749. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.
23. Bernard A., Domergue F., Pascal S., Jetter R., Renne C., Faure J.-D., Haslam R.P., Johnathan A.N., Lessire R., Joubès J. Reconstitution of plant alkane biosynthesis in yeast demonstrates that Arabidopsis ECERIFERUM1 and ECERIFERUM3 are core components of a very-long-chain alkane synthesis complex // Plant Cell. 2012. Vol. 24, no. 7. Pp. 3106–3118. DOI: 10.1105/tpc.112.099796.
24. Heldt H.-W., Piechulla B. Lipids are Membrane Constituents and Function as Carbon Stores // Plant Biochemistry, 5th Edition. 2021. Pp. 335–371. DOI: 10.1016/B978-0-12-818631-2.00015-5.
25. Lopez-Dias V., Urbanczyk J., Blanco C.G., Borrego A.G. Biomarkers as paleoclimate proxies in peatlands in coastal high plains in Asturias, N Spain // International Journal of Coal Geology. 2013. Vol. 116–117. Pp. 270–280. DOI: 10.1016/j.coal.2013.04.006.
26. Andrae J.W., McInerney F.A., Tibby J., Andrew C.G. Henderson P., Hall A., Marshall J.C., McGregor G.B., Barr C., Greenway M. Variation in leaf wax *n*-alkane characteristics with climate in the broad-leaved paperbark (*Melaleuca quinquenervia*) // Org. Geochem. 2019. Vol. 130. Pp. 33–42. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.02.004.
27. Kushiro T., Ebizuka Y. Natural Products Structural Diversity-I Secondary Metabolites: Organization and Biosynthesis // Comprehensive Natural Products II. 2010. Vol. 1. Pp. 673–708.
28. Hu D., Gao H., Yao X.-S. Structural Diversity and Biosynthesis of Natural Products: Polyketides, Terpenes // Comprehensive Natural Products III. 2020. Vol. 1. Pp. 577–612. DOI: 10.3390/md15110354.
29. David W.N. Biosynthesis of Cholesterol and Other Sterols // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, no. 10. Pp. 6423–6451. DOI: 10.1021/cr200021m.

Поступила в редакцию 3 мая 2023 г.

После переработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

*Serebrennikova O.V., Strel'nikova Ye.B., Russkikh I.V.** CHROMATOMASS SPECTROMETRIC STUDY OF LEAVES OF *RUBUS IDAEUS* L. AND *SORBUS AUCUPARIA* L. SOUTH OF THE TOMSK REGION

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Akademichesky av., 4, Tomsk, 634055, Russia, rus@ipc.tsc.ru

The features of the distribution of fat-soluble organic compounds in the leaves of deciduous shrubs *Rubus idaeus* and *Sorbus aucuparia* growing in identical weather conditions in mixed and pine forests of the southern taiga of Western Siberia are shown. The composition of *n*-alkanes, saturated and unsaturated fatty acids, *n*-aldehydes, *n*-alkane-2-ones, *n*-alkanols, acyclic isoprenoids, steroids and pentacyclic triterpenoids was studied by chromatomass spectrometry. It was found that the microclimate of pine forest and mixed forest influences the composition of organic compounds in the leaves of single-species plants. In a mixed forest, among acyclic compounds, the total proportion of *n*-alkanes and the relative content of high-molecular homologues of *n*-alkanes, *n*-aldehydes and *n*-alkane-2-ones in rowan and raspberry leaves were increased. The composition of steroids is dominated by sitosterol, while in the bushes of mixed forest, unlike pine forest, there is a higher proportion of keto-substituted stigmast-4-en-3-one and the hydrocarbon stigmast-3,5-diene. Pine raspberries are distinguished by the presence of cholesterol, lanosterol and lanost-8-en-3-one, an increased content of cycloartenol. The leaves of ash among the pentacyclic triterpenoids identified α - and β -amerins, and the leaves of the raspberry α -, β - and δ -amerins, among which in the pine forest increased the proportion α -amerin, and in the mixed forest – δ -amerin. Raspberry leaves are dominated by neolup-12-en-3-ol, whereas in the leaves of mountain ash of mixed forest – lupeol, and pine forest – presumably 28-norneogop-18-en-3-ol. It is shown that the distribution of fat-soluble compounds depends not only on the type of plant, but also on the conditions of its growth, which must be taken into account when planning the practical use of plant raw materials.

Keywords: deciduous shrubs *Rubus idaeus* L. and *Sorbus aucuparia* L., chromatomass spectrometry, fat-soluble compounds.

For citing: Serebrennikova O.V., Strel'nikova Ye.B., Russkikh I.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 2, pp. 185–195. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240212935.

References

1. Tao Y., Bao J., Zhu F., Pan M., Liu Q., Wang P. *Journal of Ethnopharmacology*, 2023, vol. 302A, 115870. DOI: 10.1016/j.jep.2022.115870.
2. Krauze-Baranowska M., Głód D., Kula M., Majdan M., Hałasa R., Matkowski A., Kozłowska W., Kawiak A. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 480–491. DOI: 10.1186/1472-6882-14-480.
3. Staszowska-Karkut M., Materska M. *Nutrients*, 2020, vol. 12, no. 2, pp. 463–476. DOI: 10.3390/nu12020463.
4. Nazarov O.M., Dusaliyeva S.Sh. *Universum: khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn.*, 2022, no. 5(95). DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13571. (in Russ.).
5. Fomenko S.Ye., Kushnerova N.F., Sprygin V.G., Drugova Ye.S., Momot T.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 2, pp. 161–168. DOI: 10.14258/jcprm.201502571. (in Russ.).
6. Krivoruchko E., Markin A., Samoilova V., Ilina T., Koshovyi O. *Čes. slov. Farm.*, 2018, vol. 67, no. 3, pp. 113–115.
7. Krivoruchko E.V., Andrushchenko O.A., Kononenko A.V. *Chem. Nat. Compd.*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 742–743. DOI: 10.1007/s10600-013-0725-7.
8. Khare C.P. *Indian Medicinal Plants. An Illustrated Dictionary*. New Delhi, 2007, pp. 618–619. DOI: 10.1007/978-0-387-70638-2.
9. Raudonis R., Raudone L., Gaivelyte K., Viskelis P., Janulis V. *Nat. Prod. Res.*, 2014, vol. 28, no. 16, pp. 1231–1240. DOI: 10.1080/14786419.2014.895727.
10. Olszewska M.A., Michel P. *Nat. Prod. Res.*, 2009, vol. 23, no. 16, pp. 1507–1521. DOI: 10.1080/14786410802636177.
11. Olszewska M.A. *Acta Pol. Pharm.*, 2011, vol. 68, no. 6, pp. 937–944.
12. Olszewska M.A., Presler A., Michel P. *Molecules*, 2012, vol. 17, no. 3, pp. 3093–3113. DOI: 10.3390/molecules17033093.
13. Abdullina R.G., Pupykina K.A., Denisova S.G., Pupykina V.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 3, pp. 235–243. DOI: 10.14258/jcprm.2021037601. (in Russ.).
14. Nikiforova A.G., Skochilova Ye.A., Mukhametova S.V. *Sel'skoye khozyaystvo*, 2022, no. 1, pp. 1–9. DOI: 10.7256/2453-8809.2022.1.37915. (in Russ.).
15. Klavins L., Klavins M. *Foods*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 587–602. DOI: 10.3390/foods9050587.
16. Wu L., Yang J., Wang C., Li N., Liu Y., Duan A., Wang T. *Scientia Horticulturae*, 2022, vol. 304, no. 2, 111349. DOI: 10.1016/j.scienta.2022.111349.
17. Guo Y., He Y., Guo N., Gao J., Ni Y. *Chem. Biodivers.*, 2015, vol. 12, no. 4, pp. 627–636. DOI: 10.1002/cbdv.201400216.
18. Sharma P., Kothari S.L., Rathore M., Gour V. *Turkish Journal of Botany*, 2018, vol. 42, no. 2, pp. 135–149. DOI: 10.3906/bot-1702-25.
19. Liu G.-S., Li H.-L., Peng Z.-Z., Liu R.-L., Han Y.-C., Wang Y.-X., Zhao X.-D., Fu D.-Q. *Food Chemistry*, 2023, vol. 411, 135449. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.135449.
20. Shiojima K., Arai Y., Masuda K., Takase Y., Ageta T., Ageta H. *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, vol. 40, no. 7, pp. 1683–1690. DOI: 10.1248/cpb.40.1683.
21. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. *Org. Geochem.*, 2002, vol. 33, no. 7, pp. 675–690. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00048-7.

* Corresponding author.

22. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. *Org. Geochem.*, 2000, vol. 31, no. 7–8, pp. 745–749. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.
23. Bernard A., Domergue F., Pascal S., Jetter R., Renne C., Faure J.-D., Haslam R.P., Johnathan A.N., Lessire R., Joubès J. *Plant Cell*, 2012, vol. 24, no. 7, pp. 3106–3118. DOI: 10.1105/tpc.112.099796.
24. Heldt H.-W., Piechulla B. *Plant Biochemistry, 5th Edition*, 2021, pp. 335–371. DOI: 10.1016/B978-0-12-818631-2.00015-5.
25. Lopez-Dias V., Urbanczyk J., Blanco C.G., Borrego A.G. *International Journal of Coal Geology*, 2013, vol. 116–117, pp. 270–280. DOI: 10.1016/j.coal.2013.04.006.
26. Andrae J.W., McInerney F.A., Tibby J., Andrew C.G. Henderson P., Hall A., Marshall J.C., McGregor G.B., Barr C., Greenway M. *Org. Geochem.*, 2019, vol. 130, pp. 33–42. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.02.004.
27. Kushiro T., Ebizuka Y. *Comprehensive Natural Products II*, 2010, vol. 1, pp. 673–708.
28. Hu D., Gao H., Yao X.-S. *Comprehensive Natural Products III*, 2020, vol. 1, pp. 577–612. DOI: 10.3390/md15110354.
29. David W.N. *Chem. Rev.*, 2011, vol. 111, no. 10, pp. 6423–6451. DOI: 10.1021/cr200021m.

Received May 3, 2023

Revised November 15, 2023

Accepted November 15, 2023

Сведения об авторах

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией природных превращений нефти, ovs49@yahoo.com

Стрельникова Евгения Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, seb@ipc.tsc.ru

Русских Ирина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, rus@ipc.tsc.ru

Information about authors

Serebrennikova Olga Viktorovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, ovs49@yahoo.com

Strelnikova Eugenia Borisovna – Candidate of Chemical Sciences, senior researcher, seb@ipc.tsc.ru

Russkikh Irina Vladimirovna – Candidate of Chemical Sciences, senior researcher, rus@ipc.tsc.ru