

УДК 577.13:582.973:574.2:543.544.5.68.7

СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *PALLASII* В ПРИРОДЕ И КУЛЬТУРЕ

© И.Г. Боярских^{1*}, В.Г. Васильев², Т.А. Кукушкина¹

¹ Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: irina_2302@mail.ru

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Целью данной работы было сравнительное изучение изменчивости индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений листьев *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* в природных популяциях южно-таежной подзоны Западно-Сибирской равнины, Горного Алтая и при интродукции в лесостепи Приобья (г. Новосибирск). Методом ВЭЖХ-МС анализа в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *pallasii* идентифицированы хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты, апигенин и лютеолин, гликозиды лютеолина, апигенина и кверцетина. С применением ВЭЖХ исследовали количественные вариации содержания в листьях отдельных классов биологически активных полифенолов и их индивидуальных компонентов в связи с условиями произрастания растений. Основными компонентами листьев *L. caerulea* subsp. *pallasii* являются рутинозид кверцетина, хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты. Содержание и соотношение основных фенольных соединений, а также состав их минорных компонентов изменялся в зависимости от места и условий произрастания растений. Показано значительное увеличение накопления производных гидроксикоричных кислот и флавонолов в ответ на изменение условий местообитания, как в природных популяциях, так и при интродукции в лесостепную зону. Наименее вариативные компоненты относятся к классу флавонов. Полученные результаты могут быть полезны при разработке практических рекомендаций для сбора лекарственных и пищевых растений в различных условиях произрастания.

Ключевые слова: *Lonicera caerulea* (жимолость синяя), ВЭЖХ, гидроксикоричные кислоты, флавонолы, флавоны, природные и интродукционная популяции.

Введение

Дикорастущая жимолость синяя (*Lonicera caerulea* L. s. l.) с давних времен использовалась как пищевое ягодное растение на Дальнем Востоке, в Восточной Сибири, в Саянах и на Алтае. В лесном хозяйстве этих регионов ведутся промышленные заготовки ягод. Культура этого высокоценного вида очень активно развивается последние годы в различных странах с умеренным климатом [1–3]. Плоды жимолости синей известны как функциональные продукты питания в связи с высокой пищевой и фармакологической ценностью. Фармакологическая ценность жимолости синей обусловлена высоким содержанием витамина С, биологически активных фенольных соединений, а также микро- и макроэлементов [4–6], которые проявляют антиоксидантную [7–9], иммуномодулирующую, противовирусную [10], антибактериальную [9], противогрибковую [11], антиаллергическую и другие виды активности [10].

Основными компонентами биологически активных фенольных соединений (ФС) плодов *L. caerulea* являются флавоноиды – антоцианы, флавонолы и флавоны, гидроксикоричные кислоты (ГКК) и флаваны, содержание которых в плодах варьирует в пределах 285–1251, 31–195, 59–217, 319–1405 мг% соответственно [4, 5, 12]. В группе антоцианов основным является цианид-3-глюкозид, обуславливающий интенсивную темно-синюю окраску плодов, в группе флавонолов и флавонов – рутинозид кверцетина (рутин), гликозиды кверцетина и лютеолина, в группе катехинов – катехин и эпикатехин, в группе ГКК – хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты.

Боярских Ирина Георгиевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент, e-mail: irina_2302@mail.ru

Васильев Владимир Геннадьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: vgvasil@nioc.nsc.ru

Кукушкина Татьяна Абдулхашиловна – старший научный сотрудник, e-mail: kukushkina-phyto@yandex.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

В медицине, косметологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве используются только плоды *L. caerulea*. Ранее методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) нами было проведено сравнительное изучение индивидуально-группового состава флавоноидов и ГКК в плодах и листьях двух подвидов жимолости синей – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Ball) и *L. caerulea* subsp. *pallasii* (Ledeb.) Browic. из природных популяций Горного Алтая [13]. Было показано, что в листьях уровень накопления ФС (за счет высоких концентраций ГКК) значительно выше, чем в плодах, что позволяет использовать их в качестве фармацевтического и пищевого сырья.

Наиболее широко распространенным подвидом жимолости синей является *L. caerulea* subsp. *pallasii*. Он произрастает в таежной зоне Европы, Урала, Западной и Восточной Сибири, по долинам рек заходит в горные районы. На большей части ареала его плоды горького и хинно-горького вкуса, в связи с чем имеют ограниченное применение. Данные по изменчивости биохимических характеристик листьев этого подвида практически отсутствуют. Необходимым этапом исследований является также изучение изменений содержания ФС растений при интродукции.

Целью данной работы было сравнительное изучение изменчивости индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений листьев *L. caerulea* subsp. *pallasii* в природных популяциях южно-таежной подзоны Западно-Сибирской равнины и Горного Алтая, а также при интродукции в условиях лесостепи Приобья (Новосибирск).

Экспериментальная часть

Исследования проводили в 2012 и 2013 гг., различающихся по метеорологическим характеристикам вегетационного периода (табл. 1) [14]. В качестве объектов исследования использовали растения природной популяции *L. caerulea* subsp. *pallasii* в окрестности с. Плотниково (Томская обл., Бакчарский р-н) на высоте 120 м над ур. м. Согласно ботанико-географическому районированию этот район относится к южно-таежной подзоне Западно-Сибирской равнины. Пробы растительного материала (листья) отбирали с 10 растений в пределах одной ценопопуляции в пихтово-березово-кедрово-еловом злаково-хвощевом лесу. На участке почвы были неоднородны по реакции почвенной среды [15]. В преобладающих оподзоленных почвах она сильноокислая (солевой рН=3.7–4.4), а в локально встречающихся насыщенных почвах на породах, содержащих карбонаты, – нейтральная (солевой рН=5.8).

В Горном Алтае пробы отбирали с 10 растений в популяции *L. caerulea* subsp. *pallasii* в долине р. Урсул (Республика Алтай, Онгудайский р-н), на высоте 1070 м над ур. м. в приуловном березово-лиственничном разнотравно-злаковом лесу, на горных луговых почвах с рН=7.2–7.3. В природных популяциях отбор растительного материала (листья) проводили в период созревания плодов. Листья отдельно с каждого растения высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния и измельчали.

В условиях интродукции исследования проводили на экспериментальном участке ЦСБС СО РАН (Новосибирск) в правобережной лесостепи Приобья. Почвы на участке ЦСБС серые лесные со слабокислой реакцией среды (рН=6.8), участок находится на высоте 195 м над ур. м. Для отбора проб использовали по 3 образца *L. caerulea* subsp. *pallasii*, привезенных из природных популяций южно-таежной подзоны и Горного Алтая (р. Урсул) и высаженных на экспериментальном участке в 2000 и 2003 гг. В условиях интродукции дополнительно в 2014 году был проведен отбор и анализ проб в период цветения, который совпадает с началом роста побегов и в период созревания плодов (окончание роста и формирования побегов) для оценки изменчивости содержания ФС в процессе вегетации растений.

Для южной тайги и лесостепи Приобья вегетационный период (период роста и формирования побегов *L. caerulea* subsp. *pallasii*) 2012 года был аномально засушливым, 2013 г. – более холодным и дождливым, по сравнению со средними многолетними данными (табл. 1). Условия вегетационных периодов 2012–2013 гг. в долине р. Урсул по данным Онгудайской метеостанции отличались от многолетних данных по теплообеспеченности, разница по сумме осадков была не значительной. Среднемесячная солнечная радиация на горизонтальную поверхность составила для южно-таежной популяции 584 МДж/м², интродукционной – 611 МДж/м², горно-алтайской – 688 МДж/м². Таким образом, районы природного произрастания *L. caerulea* subsp. *pallasii* отличались от условий интродукции по уровню тепло- и влагообеспеченности, инсоляции и рН почвенной среды.

Таблица 1. Основные климатические характеристики для районов исследования [14]

Место отбора проб	Средняя температура воздуха за май-июль, °С			Сумма осадков за май-июль, мм		
	2012	2013	среднее за 10 лет	2012	2013	среднее за 10 лет
Южная Тайга (с. Плотниково)	16.7	12.8	14.4	53	218	197
Горный Алтай (р. Урсул)	16.2	12.5	14.3	183	190	206
Новосибирск (интродукция)	18.0	14.1	16.1	38	193	146

После сбора растительные и почвенные пробы высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния и измельчали. Содержание флавоноидов и ГКК в листьях определяли методом ВЭЖХ. Для получения экстрактов листьев точную навеску измельченного сырья (около 0.5 г) трижды исчерпывающе экстрагировали 70% этанолом на водяной бане при температуре кипения растворителя. Извлечения объединяли и замеряли объем. Соотношение сырья и экстрагента 1 : 100. Перед анализом проводили пробоподготовку образца методом твердофазной экстракции: 1 мл охлажденного экстракта разбавляли бидистиллированной водой до объема 5 мл и пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО «БиоХим-Мак») для освобождения от примесей гидрофильной природы. Флавонолгликозиды смывали с патрона небольшим количеством 70% этанола, агликоны – 96% этанолом. Элюаты объединяли, измеряли объем, который обычно составлял 5–8 мл, и пропускали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм.

Идентификация отдельных компонентов анализируемых экстрактов и оценка их относительного содержания проводилась с помощью ВЭЖХ-МС анализа [16]. В состав системы для ВЭЖХ-МС анализа входили: жидкостный хроматограф «Agilent 1200» (с диодно-матричным детектором) и гибридный квадруполь-времяпролетный масс-спектрометр «micrOTOF-Q» (фирма «Bruker»); колонка «Zorbax SB-Aq», 2.1×150 мм, 3.5 мкм; элюент – 2% HCOOH-ACN (линейный градиент содержания ацетонитрила (ACN) – от 5 до 25% с 0 до 15 мин, от 25 до 90% – с 20 до 25 мин). Скорость потока – 0.2 мл/мин, UV-Vis-детектирование велось на пяти длинах волн: 255/16, 340/32, 370/80, 460/80 и 650/80 нм (второе значение – ширина полосы). Кроме этого, сохранялся каждый второй из доступных системе UV-Vis-спектров (150 спектров в минуту) в диапазоне 230–700 нм. Рабочие параметры масс-детектирования: метод ионизации – электростатическое распыление при атмосферном давлении (API-ES); сканирование отрицательных ионов – в диапазоне m/z=100–1000; поток газа-осушителя (азот) – 8 л/мин, его температура – 240 °С, давление на распылителе – 2.0 бар.

Сравнительный анализ содержания индивидуально-группового состава фенольных соединений экстрактов листьев растений проводили по интегральной интенсивности хроматографического сигнала компонента при длине волны – 340/32 нм.

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 по формуле $C_x = 100 \cdot S1 \cdot C_{ст} \cdot V / S_{ст} \cdot m$, где: S1 – площадь пиков индивидуальных компонентов в анализируемой пробе; C_{ст} – концентрация стандартного образца; V – объем экстрагента, мл; S_{ст} – площадь пиков в стандартном образце; m – масса навески, мг. Содержание флавонолов определяли как сумму гликозидов кверцетина, флавонов – как сумму гликозидов лютеолина и апигенина, а также их свободных агликонов, производных ГКК – как сумму неохлорогеновой, дикофеилхинной, хлорогеновой кислот и их изомеров.

Относительное стандартное отклонение повторяемости при определении фенольных компонентов составило $\sigma_{г,отн} = 0.010$.

Обсуждение результатов

Сравнительный анализ содержания основных классов ФС в водно-этанольных экстрактах листьев растений на разных фенологических фазах развития показал, что в период цветения накопления ГКК, флавонолов и флавонов в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii* соответственно в 1.8, 2.8 и 1.4 раза выше, чем в период созревания плодов (рис. 1). Однако в связи с тем, что в период цветения объем вегетативной массы очень мал, сравнительный анализ содержания ФС, а также заготовку сырья рациональнее проводить в период окончания роста и формирования побегов.

В исследуемых популяциях в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *pallasii* выявлено наличие производных ГКК – хлорогеновой, неохлорогеновой и дикофеилхинной кислот, а также гликозидов лютеолина, апигенина и кверцетина, всего до 24 индивидуальных компонентов (табл. 2), что соответствует данным, полученным ранее [13, 15]. Рутинозид кверцетина, хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты были основными компонентами листьев растений из всех изученных популяций. Состав минорных компонентов варьировал в зависимости от места и условий произрастания растений.

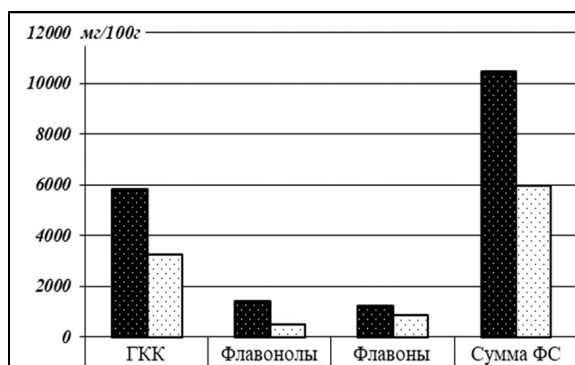


Рис. 1. Содержание классов ФС в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii* в периоды цветения и созревания плодов

Содержание индивидуальных компонентов ФС в экстрактах листьев из южно-таежной подзоны значительно различалось в зависимости от места произрастания растений. Во всех растениях популяции в листьях присутствовали хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты, рутин, гликозид лютеолина с М.м. = 448.10 и апигенин. Остальные компоненты содержались в листьях в минорных количествах и отсутствовали в отдельных растениях. Увеличение концентрации всех исследуемых классов ФС и их суммарного содержания в листьях происходило в Т2 на насыщенных основаниями почвах с нейтральной реакцией среды (рис. 2). В 2012 г., аномально засушливом для южно-таежной подзоны, наблюдалось более чем в 2 раза увеличение уровня накопления производных ГКК и флавонолов. Содержание флавонов практически не изменялось по годам исследований.

В листьях из горноалтайской популяции в 2013 г. (менее теплообеспеченном для Горного Алтая, по сравнению с 2012 г.) отмечалось увеличение 1.5 раза содержания хлорогеновой кислоты (рис. 3). По остальным компонентам разница по годам исследований была незначительной.

По сравнению с южно-таежной подзоной в листьях растений горноалтайской популяции накапливалось в 2–6 раз больше гликозидов кверцетина в основном за счет вклада рутина. Также листья из изучаемых природных популяций имеют значительные различия по соотношению содержания хлорогеновой и дикофеилхинной кислот, а также флавонолов и флавонов. В горноалтайской популяции в листьях растений хлорогеновой кислоты содержится в 7.1–7.4 раза больше, чем дикофеилхинной, в южно-таежной подзоне разница по содержанию кислот незначительна. Для горноалтайских популяций характерно наличие в листьях большого количества рутина, он является одним из основных компонентов и использовался как хемосистематический маркер этого подвида [13]. За счет вклада рутина флавонолов всегда содержится в 4,5–6 раз больше, чем флавонов, что подтверждается и ранее полученными данными [13]. В листьях растений из южнотаежной подзоны соотношение флавонолов и флавонов в 2013 г. (более характерном по погодным условиям для этой местности) составляет 0.5, а в аномально засушливом 2012 г. за счет увеличения содержания рутина – 1.2.

В листьях, собранных в аномально засушливом для южной тайги 2012 г., уровень суммарного накопления ФС был значительно выше, чем в листьях из горноалтайской популяции. В 2013 г. (более влажном и холодном по сравнению со средними многолетними метеоданными) содержание ФС в листьях из южно-таежной популяции было ниже, чем из Горного Алтая.

При интродукции растений из южно-таежной подзоны и Горного Алтая в условия правобережной лесостепи Приобья (г. Новосибирск) содержание дикофеилхинной кислоты в листьях, по сравнению с природными популяциями увеличивалось в 7 и 32, флавонолов в 7 и 2, флавонов 1,4 и 2 раза соответственно (рис. 4). Уровень накопления хлорогеновой кислоты оставался практически неизменным. По всей вероятности, основным стрессирующим фактором, вызывающим резкое увеличение уровня накопления флавоноидов и ГКК в лесостепной зоне для *L. caerulea* subsp. *pallasii*, является низкая влагообеспеченность.

Среди вторичных метаболитов флавоноиды и ГКК занимают особое место и рассматриваются как один из элементов взаимодействия растений со средой. Известно, что они принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах, фотосинтезе и дыхании, передаче сигналов, мужской фертильности, транспорте ауксина, защищают растения от УФ-излучений [17]. Фенольные соединения участвуют в защите растений от действия множества неблагоприятных экологических факторов, таких как повышенная интенсивность света, низкие и высокие температуры, тяжелые металлы, водный дефицит и т.д. [18, 19]. Известно, что как в естественных условиях, так и в культуре максимальное накопление различных групп фенольных соединений наблюдается в условиях недостатка или избытка экологических факторов (минеральных элементов, освещенности, уровня увлажнения, трофности и др.), предполагается, что это обусловлено конкуренцией путей первичного и вторичного метаболизма [20, 21].

Таблица 2. Содержание флавоноидов и производных ГКК в листьях *L. caerulea* subsp. *pallasii*, 2012 г. (мг/100 г воздушно-сухой массы)

Компонент	Природные популяции				Новосибирск (интродукция)	
	Южная тайга		Горный Алтай		Южная тайга	Горный Алтай
	средн.	лимиты	средн.	лимиты	средн.	средн.
Неохлорогеновая к-та (RT=8.7)	80	0–160	0	0	0	20
Хлорогеновая к-та (RT=13.3)	2500	790–4600	1400	790–1700	1430	1600
Изомер хлорогеновой к-ты (RT=13.9)	90	0–210	0	0	60	60
Гликозид кверцетина с М.м.=742.19 (RT=16.1)	6	0–29	0	0	0	0
Гликозид кверцетина с М.м.=756.20 (RT=16.7)	6	0–29	0	0	60	0
Неизв. флавоноид (RT=17.2)	16	0–55	0	0	0	0
Гликозид лютеолина с М.м. 596.14 (RT=17.7)	50	0–160	0	0	60	30
Гликозид кверцетина с М.м.=610.15 (RT=17.9)	40	0–320	0	0	20	0
Рутинозид кверцетина с М.м.=610.15 (RT=18.6)	320	130–550	1320	1100–1500	1300	2400
Гликозид лютеолина с М.м.=594.16 (RT=19.1)	15	0–79	0	0	70	140
Гликозид кверцетина с М.м.=464.10 (RT=19.5)	110	0–410	130	110–150	350	210
Гликозид лютеолина с М.м.=594.16 (RT=19.7)	110	0–260	60	40–80	100	0
Гликозид лютеолина с М.м.=448.10 (RT=20.0)	240	110–590	0	0	330	50
Рутинозид лютеолина с М.м.=624.17 (RT=20.2)	60	0–230	50	40–50	90	120
неизв. Флавоноид с М.м.=564.15	0	0	0	0	240	120
Гликозид лютеолина с М.м.=594.16 (RT=21. 2)	3	0–25	0	0	20	0
Дикофеилхинная к-та с М.м.=516.11 (RT=21.5)	860	450–1300	160	100–200	4100	8000
Гликозид кверцетина с М.м.=506.11 (RT=22.0)	230	0–780	0	0	0	0
Гликозид апигенина с М.м.=432.10 (RT=22.1)	40	0–150	40	0–150	0	100
Дикофеилхинная к-та с М.м.=516.11 (RT=22.4)	460	160–870	40	0–70	1050	1100
Неизв. флавоноид (RT=25.1)	3	0–20	0	0	0	40
Неизв. флавоноид (RT=25.4)	40	0–120	0	0	0	0
Апигенин с М.м.= 270.05 (RT=27.3)	85	20–190	80	50-130	0	0
Лютеолин с М.м.= 286.05 (RT=27.6)	15	0–65	90	70-100	160	200
Сумма ГКК	4000	1400-6800	1590	900-1900	6600	10800
Сумма флавонолов	780	400-1518	1450	1200-1600	1730	2570
Сумма флавонов	540	200-1100	320	240-470	820	760
Сумма ФС	5500	2700-9000	3350	2500-3900	9400	14200

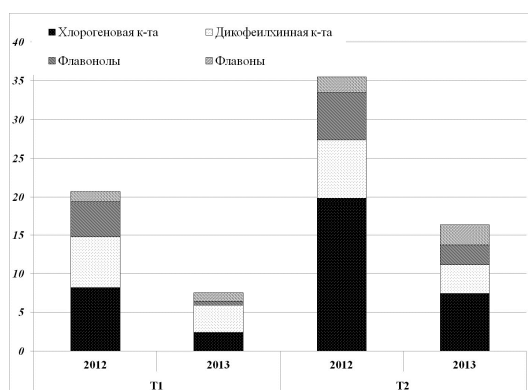


Рис. 2. Относительное содержание классов ФС в листьях из популяции *L. caerulea* subsp. *pallasii* южно-таежной подзоны на кислых (Т1) и нейтральных насыщенных основаниями (Т2) почвах. По оси абсцисс – точки отбора проб по годам исследования; по оси ординат – интегральная интенсивность хроматографического сигнала компонента, %

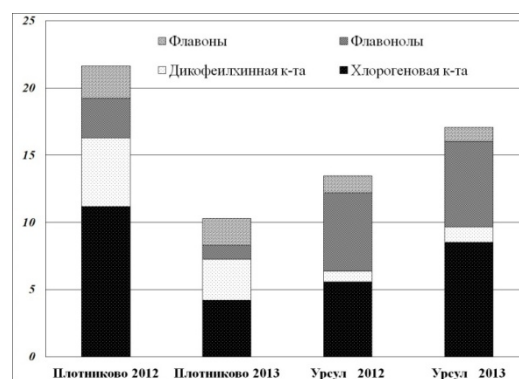


Рис. 3. Относительное содержание классов ФС в экстрактах листьев в популяциях *L. caerulea* subsp. *pallasii* южно-таежной подзоны (Плотниково) и Горного Алтая (Урсул). По оси абсцисс – точки отбора проб по годам исследования; по оси ординат – интегральная интенсивность хроматографического сигнала компонента, %

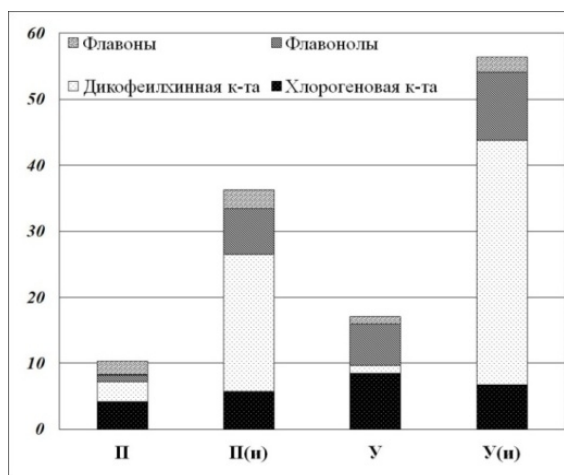


Рис. 4. Относительное содержание классов ФС в экстрактах листьев из природных и интродукционной популяций *L. caerulea* subsp. *pallasii*. По оси абсцисс – точки отбора проб: П – южно-таежная подзона, У – Горный Алтай, П(и) и У(и) – интродукция (Новосибирск); по оси ординат – интегральная интенсивность хроматографического сигнала компонента, %

Полученные нами результаты показывают, что наиболее значительно в аномальных для *L. caerulea* subsp. *pallasii* условиях увеличивается содержание производных ГКК и флавонолов.

Литературные данные сравнительной оценки накопления флавоноидов в органах лекарственных и пищевых растений в природе и культуре неоднозначны. У одних видов при интродукции происходит снижение содержания флавоноидов [22], у других наблюдается увеличение их синтеза [23, 24]. По всей видимости, это связано с возможностью создания для растений экологического оптимума в условиях культуры, при котором мы наблюдаем естественное снижение содержания биологически активных полифенолов. В случае ухудшения условий произрастания по сравнению с природными их концентрация в экстрактах увеличивается, что подтверждается нашими исследованиями. В зоне лесостепи Приобья культурные популяции *L. caerulea* subsp. *pallasii* могут служить хорошей базой фармацевтического растительного сырья в связи с высокой концентрацией биологически активных фенольных соединений.

В статье использовался материал УНУ «Коллекции живых растений в открытом грунте» ЦСБС СО РАН.

Список литературы

- Huo Jun-wei, Yang Guo-hui, Sui Wei, Yu Ze-yuan. Review of study on gemplasm resources of Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L.) // Acta Horticulturae Sinica. 2005. Vol. 32. N1. Pp. 159–164.
- Lefol E. Haskap market development – the Japanese opportunity. Edwards School of Business, University of Saskatchewan, 2007. 53 p.
- Bors B., Thomson J., Sawchuk E., Reimer P., Sawatzky R., San-der T. Haskap breeding and production final report. ADF 2008–0042, Saskatchewan Agriculture. Regina, 2012. 145 p.
- Стрельцина С.А., Сорокин А.А., Плеханова М.Н., Лобанова Е.В. Состав биологически активных фенольных соединений сортов жимолости в условиях северо-западной зоны плодоводства РФ // Аграрная Россия. 2006. №6. С. 67–72.
- Боярских И.Г., Юшкова Ю.В., Черняк Е.И., Морозов С.В. Содержание биологически активных фенольных соединений в плодах *Lonicera caerulea* L. различного происхождения в условиях лесостепи Приобья // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2011. №3. С. 39–46.
- Боярских И.Г., Сысо А.И., Худяев С.А. Изменчивость элементного состава *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) в популяциях Горного Алтая // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49. №4. С. 571–585.
- Wąkowska-Barczak A.M., Marianchuk M., Kolodziejczyk P. Survey of bioactive components in Western Canadian berries // Can. J. Physiol. Pharmacol.. 2007. N85. Pp. 1139–1152.
- Gruia M.I., Oprea E., Gruia I., Negoita V., Farcasanu I.C. The antioxidant response induced by *Lonicera caerulea* berry extracts in animals bearing experimental solid tumors // Molecules. 2008. Vol. 13. N5. Pp. 1195–1206.
- Celli G.B., Ghanem A., Su Ling Brooks M. Haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) – a critical review of antioxidant capacity and health-related studies for potential value-added products // Food Bioprocess Technol. 2014. N7. Pp. 1541–1554.
- Svarcova I., Heinrich J., Valentova K. Berry fruits as a source of biologically active compounds: the case of *Lonicera caerulea* // Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky Olomouc Czech Repub. 2007. Vol. 151. N2. Pp. 163–174.
- Palikva I., Heinrich J., Bednar P., Marhol P., Kren V., Cvak L., Valentova K., Ruzicka F., Hola V., Kolar M., Simanek V., Ulrichova J. Constituents and antimicrobial properties of blue honeysuckle: A novel source for phenolic antioxidants // J. Agric. Food Chem. 2008. N56. Pp. 11883–11889.

12. Jurikova T., Ro p O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. Phenolic profile of edible honeysuckle berries (genus *Lonicera*) and their biological effects // *Molecules*. 2012. N17. Pp. 61–79.
13. Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (*Caprifoliaceae*) в популяциях Горного Алтая // *Растительные ресурсы*. 2014. Т. 50. №1. С. 105–121.
14. База данных метеорологических наблюдений суточного разрешения [Электронный ресурс]. URL: http://tr5.ru/Архив_погоды_в_Бакчаре/
15. 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*) // *Растительные ресурсы*. 2016. Т. 52. №1. С. 135–150.
16. Шинкаренко Ю.В., Васильев В.Г. Фенолкарбоновые кислоты *Myosotis krylovii* and *M. palustris* // *Химия природных соединений*. 2008. №5. С. 512–513.
17. Falcone Ferreyra M.L., Rius S.P., Casati P. Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications // *Front Plant Sci*. 2012. Vol. 3. P. 222.
18. Michalak A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress review // *Pol. J. Environ. Stud*. 2006. Vol. 15. Pp. 523–530.
19. Edreva A., Velikova V., Tsonev T., Dagnon S., Gürel A., Aktaş L., Gesheva E. Stress-protective role of secondary metabolites: diversity of functions and mechanisms // *Gen. Appl. Plant Physiol*. 2008. Vol. 34. Pp. 67–78.
20. Бузук Г.Н., Ловкова М.Я., Соколова С.М. Универсальный характер М-образной зависимости между основным и специализированным обменом у лекарственных растений // *Вестник фармации*. 2006. №1. С. 1–11.
21. Кузмичева Н.А. Влияние климатических факторов на содержание флавоноидов в листьях пойменных видов ив (*Salix sp.*) // *Вестник фармации*. 2009. №4. С. 21–32.
22. Храмова Е.П. Состав и содержание флавоноидов *Pentaphylloides fruticosae* в природе и культуре // *Химия растительного сырья*. 2014. №1. С. 185–193.
23. Кукушкина Т.А., Высочина Г.И., Карнаухова Н.А., Селютина И.Ю. Содержание мангиферина и суммы ксантонов в растениях некоторых дикорастущих и интродуцированных видов *Hedysarum* (*Fabaceae*) // *Растительные ресурсы*. 2011. Т. 47. №1. С. 99–106.
24. Высочина Г.И., Кукушкина Т.А. Биологически активные вещества некоторых видов рода *Hedysarum* L. // *Химия растительного сырья*. 2011. №4. С. 251–258.

Поступило в редакцию 27 ноября 2017 г.

После переработки 28 ноября 2017 г.

Для цитирования: Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. Содержание биологически активных полифенолов *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* в природе и культуре // *Химия растительного сырья*. 2018. №2. С. 86–96. DOI: 10.14258/jcprn.2018023452

Boiarskikh I.G.^{1*}, Vasiliev V.G.², Kukushkina T.A.¹ THE CONTENT OF BIOLOGICALLY ACTIVE POLYPHENOLS *LONICERA CAERULEA* SUBSP. *PALLASII* IN NATURAL CONDITIONS AND THE INTRODUCTION

¹ Central Siberian botanical garden Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Zolotodolinskaya, 101, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail: irina_2302@mail.ru

² Novosibirsk institute of organic chemistry of N.N. Vorozhtsova of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, pr. Lavrent'eva, 9, Novosibirsk, 630090 (Russia)

The purpose of this paper was a comparative to study population variability of individual and group composition of biologically active phenol compounds in leaves of *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* (Ledeb.) Browic. in natural population of south taiga subzone of West-Siberian plain, Altai Mountains and in conditions of introduction in the forest-steppe of the Novosibirsk Priobye. Chlorogenic acid and its isomers neochlorogenic acid and dicaffeoyl quinic acid, glycosides of luteolin, apigenin and quercetin, apigenin and luteolin in leaf extracts of *L. caerulea* subsp. *pallasii* was identified by HPLC-MS. The quantitative variations content of compounds (classes of biologically active polyphenols and their individual components) depending on vegetation conditions have been explored using HPLC. The major components of *L. caerulea* subsp. *pallasii* leaves are rutinoid quercetin, chlorogenic acid and dicaffeoyl quinic acid. The content and ratio of the major phenolic compounds and the composition of their minor components varied depending on the location and conditions of plant growth. The content of derivatives of hydroxycinnamic acids and flavonols increased significantly in response to changes in habitat conditions in natural populations and in the introduction into the forest-steppe zone. The flavones are the least variable compounds in plant leaves. The results can be useful in elaboration of practical recommendations for picking medicinal and food plants in different vegetation conditions

Keywords: *Lonicera caerulea* (blue honeysuckle), HPLC, hydroxycinnamic acids, flavonols, flavones, natural and introductory populations.

References

- Huo Jun-wei, Yang Guo-hui, Sui Wei, Yu Ze-yuan. *Acta Horticulturae Sinica*, 2005, vol. 32, no. 1, pp. 159–164.
- Lefol E. *Haskap market development – the Japanese opportunity*. Edwards School of Business, University of Saskatchewan, 2007, 53 p.
- Bors B., Thomson J., Sawchuk E., Reimer P., Sawatzky R., San-der T. *Haskap breeding and production final report*. ADF 2008–0042, Saskatchewan Agriculture, Regina, 2012, 145 p.
- Strel'tsina S.A., Sorokin A.A., Plekhanova M.N., Lobanova E.V. *Agrarnaia Rossiia*, 2006, no. 6, pp. 67–72. (in Russ.).
- Boiarskikh I.G., Iushkova Iu.V., Cherniak E.I., Morozov S.V. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2011, no. 3, pp. 39–46. (in Russ.).
- Boiarskikh I.G., Syso A.I., Khudiaevo S.A. *Rastitel'nye resursy*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 571–585. (in Russ.).
- Bąkowska-Barczak A.M., Marianchuk M., Kolodziejczyk P. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, 2007, no. 85, pp. 1139–1152.
- Gruia M.I., Oprea E., Gruia I., Negoita V., Farcasanu I.C. *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 5, pp. 1195–1206.
- Celli G.B., Ghanem A., Su Ling Brooks M. *Food Bioprocess Technol*, 2014, no. 7, pp. 1541–1554.
- Svarcova I., Heinrich J., Valentova K. *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky Olomouc Czech Repub.*, 2007, vol. 151, no. 2, pp. 163–174.
- Palikva I., Heinrich J., Bednar P., Marhol P., Kren V., Cvak L., Valentova K., Ruzicka F., Hola V., Kolar M., Simanek V., Ulrichova J. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, no. 56, pp. 11883–11889.
- Jurikova T., Ro p O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. *Molecules*, 2012, no. 17, pp. 61–79.
- Boiarskikh I.G., Vasil'ev V.G., Kukushkina T.A. *Rastitel'nye resursy*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 105–121. (in Russ.).
- Baza dannykh meteorologicheskikh nabludeniï sutochnogo razresheniia [Database of meteorological observations of daily resolution]. [Electronic resource]. URL: http://rp5.ru/Архив_погоды_в_Бакчаре/ (in Russ.).
- Boiarskikh I.G., Syso A.I., Vasil'ev V.G., Siromlia T.I. *Rastitel'nye resursy*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 135–150. (in Russ.).
- Shinkarenko Iu.V., Vasil'ev V.G. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 2008, no. 5, pp. 512–513. (in Russ.).
- Falcone Ferreyra M.L., Rius S.P., Casati P. *Front Plant Sci.*, 2012, vol. 3, p. 222.
- Michalak A. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2006, vol. 15, pp. 523–530.
- Edreva A., Velikova V., Tsonev T., Dagnon S., Gürel A., Aktaş L., Gesheva E. *Gen. Appl. Plant Physiol.*, 2008, vol. 34, pp. 67–78.
- Buzuk G.N., Lovkova M.Ia., Sokolova S.M. *Vestnik farmatsii*, 2006, no. 1, pp. 1–11. (in Russ.).
- Kuzmicheva N.A. *Vestnik farmatsii*, 2009, no. 4, pp. 21–32. (in Russ.).
- Khramova E.P. *Khimiia Rastitel'nogo Syr'ya*, 2014, no. 1, pp. 185–193. (in Russ.).
- Kukushkina T.A., Vysochina G.I., Karnaukhova N.A., Seliutina I.Iu. *Rastitel'nye resursy*, 2011, vol. 47, no. 1, pp. 99–106. (in Russ.).
- Vysochina G.I., Kukushkina T.A. *Khimiia Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 4, pp. 251–258. (in Russ.).

Received November 27, 2017

Revised November 28, 2017

For citing: Boiarskikh I.G., Vasiliev V.G., Kukushkina T.A. *Khimiia Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 2, pp. 89–96. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.2018023452

* Corresponding author.