

УДК 577.13:582.973:574.2:543.544.5.68.7

## ИЗМЕНЧИВОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ПОЛИФЕНОЛОВ ПЛОДОВ И ЛИСТЬЕВ ОБРАЗЦОВ ГОЛУБЫХ ЖИМОЛОСТЕЙ РАЗНОГО ЭКОЛОГО-ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЛЕСОСТЕПИ ПРИОБЬЯ

© И.Г. Боярских<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Центральный сибирский ботанический сад СО РАН,  
ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090, (Россия),  
e-mail: irina\_2302@mail.ru

<sup>2</sup> Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Академика  
Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090, (Россия)

Целью данной работы было сравнительное изучение изменчивости индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений плодов и листьев образцов рода *Lonicera* подсекции *Caeruleae* разного эколого-географического происхождения в интродукционной популяции лесостепи Приобья (г. Новосибирск). Методом ВЭЖХ-МС анализа в составе экстрактов листьев определено 20 соединений, относящихся к разным классам полифенолов, из которых 7 компонентов – гидроксикоричные кислоты, 5 компонентов – флавонолы и 8 компонентов – флавоны. Максимальное число компонентов содержится в образцах алтайского подвида тетраплоидного вида – *L. caerulea* subsp. *altaica*, минимальное число компонентов – в *L. bozkarnikowae* (диплоидный вид из Приморского кр.). Образцы *L. caeruleae* subsp. *pallasii* отличались наименьшим суммарным содержанием полифенолов в листьях (6260 мг/100 г воздушно-сухой массы). У остальных представителей голубых жимолостей уровень накопления полифенолов изменялся в пределах 11620–14030 мг/100 г. Характерной чертой *L. caerulea* subsp. *altaica* является высокая концентрация флавонов в экстрактах листьев, содержание флавонов в них всегда выше, чем содержание флавонолов. *L. caerulea* subsp. *pallasii* выделяется среди подвидов *L. caerulea* наибольшим отношением между содержанием флавонолов и флавонов. *L. bozkarnikowae* также характеризуется высоким содержанием флавонолов, значительно превышающим концентрацию флавонов в органах растений. В качестве основного компонента антоцианов плодов голубых жимолостей идентифицирован цианидин-3-глюкозид (до 91%). Наибольшее количество антоцианов содержится в плодах *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. bozkarnikowae* (2950–3200 мг/100 г), а наименьшее в *L. caerulea* subsp. *pallasii* (1573 мг/100 г). В экстрактах листьев содержание и количество компонентов полифенолов значительно выше, чем в плодах, что позволяет рекомендовать их как лекарственное сырье.

*Ключевые слова:* *Lonicera bozkarnikowae*, *Lonicera caerulea*, ВЭЖХ анализ, листья, плоды, антоцианы, флавоны, флавонолы, гидроксикоричные кислоты.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ЦСБС СО РАН.*

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

### Введение

Подсекция *Caeruleae* Rehd. – голубые жимолости (род *Lonicera*, семейство *Caprifoliaceae* Juss.) согласно классификации М.Н. Плехановой в Евразии включает три эндемичных диплоидных вида: *Lonicera iliensis* Pojark., *L. edulis* Turcz. ex Freyn, *L. bozkarnikowae* Plekhanova nom. nov. (= *L. regeliana* Bockkarn.) и тетраплоидный вид *L. caerulea* L., представленный семью подвидами: *L. caerulea* subsp. *caerulea*, *L. caerulea* subsp. *emphyllocalyx* (Maxim) Plekhanova comb. nov., *L. caerulea* subsp. *altaica* (Pall.) Plekhanova comb. nov., *L. caerulea* subsp. *pallasii* (Ledeb.) Browich, *L. caerulea* subsp. *stenantha* (Pojark) Hult. ex Skvortsov, *L. caerulea* subsp. *kamtschatica* (Pojark.) Plekhanova comb. nov., *L. caerulea* subsp. *venulosa* (Maxim) Worosh. [1].

Боярских Ирина Георгиевна – старший научный сотрудник лаборатории интродукции пищевых растений, e-mail: irina\_2302@mail.ru

Голубые жимолости распространены в таежной части Евразии и Северной Америки. На большей части своего ареала их плоды имеют горький

вкус и до середины XX столетия виды этой подсекции не рассматривались даже в перспективе как пищевое растение. Только на Дальнем Востоке [2], на севере Китая и на острове Хокайдо в Японии плоды *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa*, *L. caerulea* subsp. *emphyllocalyx* и *L. bozchkarnikowae* употребляли в пищу [3, 4]. Природные популяции подвидов *kamtschatica* и *venulosa* стали источником исходного материала для создания первых сортов жимолости синей.

В народной медицине виды голубых жимолостей издавна известны как лечебные растения. Их использовали для уменьшения эффекта глаукомы, предотвращения гипертонии, анемии, сердечной аритмии, как лекарство от малярии и желудочно-кишечных заболеваний, для замедления процесса старения и придание коже эластичности [5, 6]. Японскими аборигенами плоды жимолости синей признаны как «эликсир жизни» [7] или «золотое лекарство для вечной молодости и долголетия» [8]. Многочисленными исследованиями были подтверждены полезные эффекты, которые оказывает плоды *L. caerulea* на здоровье человека, такие как антиоксидантная [9–11], антибактериальная, иммунологическая [12], противовоспалительная [13, 11], нейропротекторная, противоопухолевая и антидиабетическая активность препаратов жимолости синей [14, 15].

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 200–4000 мг/100 г, 30–260 мг/100 г, 60–220 мг/100 г, 320–1400 мг/100 г и 30–600 мг/100 г соответственно [14]. В группе антоцианов основным является цианид-3-глюкозид, обуславливающий интенсивную темно-синюю окраску плодов, в группе флавонолов – кверцетин-3-рамнозид, кверцетин-3-рутинозид, кверцетин-3-глюкозид, группе флавонов – лютеолин-7-рутинозид, лютеолин-7-глюкозид, в группе катехинов – катехин и эпикатехин, в группе ГКК – хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты [14, 16].

Между отдельными сортами и генотипами установлены различия качественного и количественного состава биологически активных соединений плодов *L. caerulea* [16–19], определяющих фармакологическую активность их экстрактов [15, 20, 21]. Исследования изменчивости содержания отдельных ФС в плодах *L. caerulea* одного и того же генотипа, произрастающего в местообитаниях с различными экологическими условиями, показали значительное варьирование уровней накопления первичных и вторичных метаболитов [19].

В последние десятилетия голубые жимолости активно осваиваются как промышленная культура в странах с умеренным климатом [3, 4, 8, 22, 23]. В России в Западной Сибири с 2016 года ежегодно закладываются промышленные плантации жимолости синей в Томской и Новосибирской областях (всего на данное время более 300 га). В связи с этим очень актуальным становится выделение источников для селекции, создание и отбор сортов по биохимическим критериям для дальнейшего использования в качестве сырьевой базы.

Ранее проведенное нами исследование изменчивости индивидуально-группового состава экстрактов листьев и плодов *L. caerulea* subsp. *altaica* и *L. caerulea* subsp. *pallasii* в природных популяциях Горного Алтая и южной тайги [24, 25] показало значительное варьирование содержания биологически активных ФС и состава их минорных компонентов в зависимости от условий произрастания. Также было установлено, что в листьях суммарное содержание полифенолов значительно выше, чем в плодах, это позволило сделать предположение о возможном использовании листьев *L. caerulea* как лекарственной сырье. Исследования М. Minami с соавторами [12] показали, что экстракты листьев и стеблей более эффективны при лечении стрептококковой инфекции, чем экстракты плодов, что подтвердило наше предположение.

Цель работы – сравнительное изучение индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений плодов и листьев образцов голубых жимолостей различного эколого-географического происхождения в интродукционной популяции в условиях лесостепи Приобья (Новосибирск).

### **Экспериментальная часть**

Материалом исследования были плоды и листья образцов диплоидного вида *L. bozchkarnikowae* и тетраплоидных подвидов *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *pallasii*, *L. caerulea* subsp. *stenantha*, *L. caerulea* subsp. *kamtschatica* и *L. caerulea* subsp. *venulosa* подсекции *Caeruleae*, произрастающие в коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН (ЦСБС) в правобережной лесостепи Приобья (Новосибирск).

Образцы *L. caerulea* subsp. *altaica* были интродуцированы из природных популяций Горного Алтая Семинского и Северо-Чуйского хребтов, *L. caerulea* subsp. *pallasii* – из Горного Алтая (долина р. Урсул), *L. caerulea* subsp. *stenantha* – из Казахстана, *L. caerulea* subsp. *kamtschatica* – из Камчатки, *L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. bozchkarnikowae* – из Приморского края.

Для оценки изменчивости содержания и индивидуально-группового состава ФС в листьях на разных стадиях развития растений отбор проб проводили в период цветения, который совпадает с началом роста побегов и в период созревания плодов (окончание роста и формирования побегов). Плоды собирали на стадии технической зрелости.

Отбирали по 5 однолетних побегов и 20 плодов с каждого растения всего с 3–10 растений каждого исследуемого таксона. Листья и плоды высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния, измельчали и формировали репрезентативную пробу. Для *L. caerulea* subsp. *altaica* готовили отдельные пробы образцов из популяций, различающихся по условиям произрастания – Семинский и Северо-Чуйский хребты.

Содержание флавоноидов и ГКК в экстрактах листьев и плодов определяли методом ВЭЖХ. Для получения экстрактов листьев точную навеску измельченного сырья (около 0.5 г) трижды исчерпывающе экстрагировали 70%-ным 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. 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 проводили по интегральной интенсивности хроматографического сигнала компонента при длине волны для антоцианов –  $460\pm 40$  нм, гидроксикоричных кислот, флавонолов и флавонов –  $340\pm 16$  нм.

С использованием стандартизованного образца экстракта черники с содержанием антоцианов, стандартных образцов рутина и хлорогеновой кислоты было определено содержание антоцианов в пересчете на цианидин-3-гликозид, флавонолов и флавонов в пересчете на рутин и производных ГКК в пересчете на хлорогеновую кислоту по формуле  $C_x = 100 \cdot S_1 \cdot C_{ст} \cdot V / S_{ст} \cdot m$ , где  $S_1$  – 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  $\sigma_{г,отн}=0.010$ .

### **Результаты и их обсуждение**

В результате проведенных исследований были получены новые данные о содержании биологически активных ФС в плодах и листьях подвидов тетраплоидного вида *L. caerulea*, а также диплоидного вида *L. bozckarnikowae* (табл. 1).

В составе экстрактов листьев, собранных в период плодоношения, исследуемых образцов голубых жимолостей выявлено наличие производных ГКК – хлорогеновой, неохлорогеновой и дикофеилхинной кислот, флавонов – гликозидов лютеолина, апигенина и флавонолов – гликозидов кверцетина, всего идентифицировано до 20 индивидуальных компонентов, 5 компонентов не были идентифицированы. Суммарное со-

держание биологически активных ФС в листьях значительно превышает их содержание в плодах. Были выделены компоненты, которые присутствовали в экстрактах плодов и листьев на разных фазах развития у всех изученных образцов. Это рутинозид кверцетина (рутин), гликозид кверцетина с М.м.=610.15, гликозид лютеолина с М.м.=580.14, хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты. В зависимости от систематического происхождения и фазы развития растений изменялось их содержание и соотношения в экстрактах (рис. 1).

Состав минорных компонентов в экстрактах листьев и плодов варьировал в зависимости от таксономического и эколого-географического происхождения образцов. Сравнительный анализ хроматограмм показал, что максимальное число идентифицированных компонентов (20) содержится в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *altaica* (Семинский хр.), а минимальное (10) – в *L. boczkarnikowii* (рис. 1).

В листьях диплоидного вида *L. boczkarnikowae* основным компонентом является рутин (3140 мг/100 г), его содержание составляет около трети суммарного содержания ФС в экстрактах. Из флавонов отмечены в минорных количествах только гликозид лютеолина с М.м.=580.14 и рутинозид лютеолина. Основной для тетраплоидного вида *L. caerulea* компонент флавонов – гликозид лютеолина с М.м.=448.10 отсутствовал в экстрактах *L. boczkarnikowae*. Наибольшее содержание гликозида лютеолина с М.м.=448.10 характерно для *L. caerulea* subsp. *altaica* (1780–2730 мг/100 г), при этом содержание рутина в экстрактах листьев этого подвида было самым низким (570 мг/100 г). Самые высокие концентрации ГКК отмечались в экстрактах листьев *L. caerulea* subsp. *stenantha* интродуцированных из Казахстана и *L. caerulea* subsp. *kamtschatica* камчатского происхождения.

При анализе антоцианового состава плодов голубых жимолостей основным идентифицированным цианидин-3-глюкозид (до 91%), в минорном количестве присутствовали цианидин-3,5-диглюкозид, цианидин-3-рутинозид, пеларгонидин-3-глюкозид, пеонидин-3-глюкозид. Максимальное количество антоцианов 1950–3200 мг/100 г. содержится в экстрактах плодов голубых жимолостей, интродуцированных из природных популяций Горного Алтая (*L. caerulea* subsp. *altaica*) и Приморского края (*L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. boczkarnikowae*), а наименьшее – в *L. caerulea* subsp. *pallasii* (1573 мг/100 г) (рис. 2), что в основном подтверждает данные, полученные ранее [17]. Видовой особенностью *L. boczkarnikowae* является практически полное отсутствие флавонов в составе экстрактов плодов и самое высокое содержание флавонолов (рис. 2), в основном за счет концентрации рутина.

Таблица 1. Содержание флавоноидов и производных ГКК в листьях и плодах *L. boczkarnikowae* и подвидов *L. caerulea*, мг/100 г воздушно-сухой массы

№	Компонент	Листья	Плоды
		min–max	min–max
1	<b>Цианидина глюкозид (RT=14.8)</b>	0	<b>1573–3111</b>
2	Неохлорогеновая (RT=9.0)	0–600	0–59
3	<b>Хлорогеновая к-та (RT=13.6)</b>	<b>1529–3389</b>	<b>601–1467</b>
4	<b>Изомеры хлорогеновой к-ты (RT=11.5, 12.8, 14,2)</b>	<b>970–2217</b>	<b>187–291</b>
5	Гликозид кверцетина с М.м.=742.19 (RT=16.5)	0–213	0–50
6	Гликозид кверцетина с М.м.=756.20 (RT=17.0)	0–512	0–75
7	Гликозид лютеолина с М.м. 596.14 (RT=18.1)	0–1118	0–69
8	<b>Гликозид кверцетина с М.м.=610.15 (RT=18.8)</b>	<b>248–1638</b>	<b>57–115</b>
9	<b>Рутинозид кверцетина с М.м.=610.15 (RT=19.0)</b>	<b>571–3136</b>	<b>31–136</b>
10	<b>Гликозид лютеолина с М.м.=580.14 (RT=19.6)</b>	<b>48–506</b>	<b>12–79</b>
11	<b>Гликозид кверцетина с М.м.=464.10 (RT=19.9)</b>	<b>104–804</b>	<b>45–119</b>
12	Гликозид лютеолина с М.м.=594.16 (RT=20.2)	0–754	0
13	Гликозид лютеолина с М.м.=448.10 (RT=20.3)	0–2728	0–85
14	Рутинозид лютеолина с М.м.=624.17 (RT=20.9)	121–186	0–33
15	<b>Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516.11 (RT=21.6)</b>	0–2751	<b>63–113</b>
16	<b>Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516.11 (RT=21.8)</b>	<b>547–1598</b>	0–38
17	Гликозид апигенина с М.м.=432.10 (RT=22.3)	0–251	0
18	Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516.11 (RT=22.5)	85–386	0
19	Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516.11 (RT=22.7)	164–532	0
20	Гликозид лютеолина с М.м.= 462.11 (RT=23.3)	0–326	0
21	Апигенин с М.м.= 270.05 (RT=25.5)	0–228	0
	<b>Сумма антоцианов</b>	<b>0</b>	<b>353–3309</b>
	<b>Сумма производных ГКК</b>	<b>3251–9217</b>	<b>43–571</b>
	<b>Сумма флаванолов</b>	<b>1273–4953</b>	<b>22–186</b>
	<b>Сумма флавонов</b>	<b>351–4889</b>	<b>16–191</b>
	<b>Сумма ФС</b>	<b>6259–14027</b>	<b>499–3836</b>

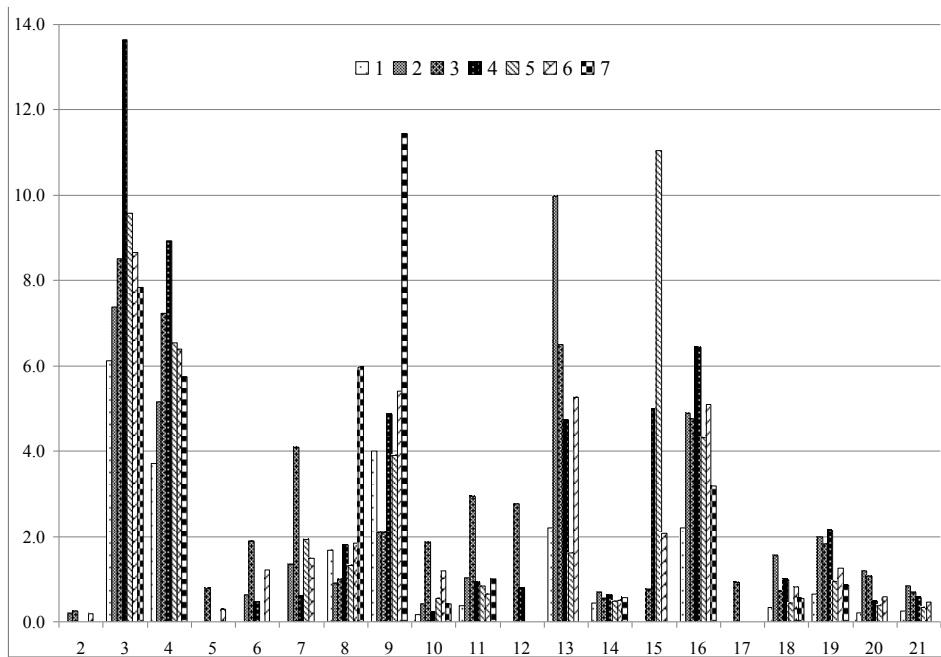


Рис. 1. Содержание индивидуальных компонентов ФС в экстрактах листьев *L. boczkarnokowae* и подвидов *L. caerulea* в период созревания плодов. По оси абсцисс – компоненты (см. табл.); по оси ординат – площадь хроматографических пиков в %. 1 – *L. caerulea* subsp. *pallasii*, 2 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Семинский хр.), 3 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Северо-Чуйский хр.), 4 – *L. caerulea* subsp. *stenantha*, 5 – *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*, 6 – *L. caerulea* subsp. *venulosa*, 7 – *L. boczkarnokowae*

Сравнительный анализ экстрактов листьев, собранных на разных фенофазах, показал, что значительное снижение суммарного содержания ФС в листьях в период созревания плодов (на 43%) наблюдалось только у *L. caerulea* subsp. *pallasii*. Для *L. boczkarnikowae* и *L. caerulea* subsp. *altaica* из популяции Северо-Чуйского хребта было характерно снижение суммы ФС на 14 и 18% соответственно, у остальных проанализированных подвидов *L. caerulea* концентрация полифенолов в экстрактах листьев за период роста побегов и созревания плодов практически не изменялась (рис. 3). Причем у подвидов *pallasii*, *altaica*, *venulosa* и *kamtschatica* к фазе созревания плодов содержание ГКК и флавонолов уменьшалось, а флавонов – увеличивалось, у *L. caerulea* subsp. *stenantha* уменьшалось содержание флавонолов и флавонов, а увеличивалось содержание ГКК, у *L. boczkarnikowae* увеличивалось содержание флавонолов.

Индивидуальным для каждого изучаемого представителя голубых жимолостей было и изменение соотношений между классами флавоноидов (табл. 2). В плодах содержание флавонолов было всегда выше, чем содержание флавонов. Однако разница между видами по этому показателю была огромной. Для подвидов *L. caerulea* величина отношения между флавонолами и флавонами изменялась от 2 для *L. caerulea* subsp. *altaica* до 5 для *L. caerulea* subsp. *pallasii*. В экстрактах плодов вида *L. boczkarnokowae* флавонолов было больше, чем флавонов, в 106 раз. В экстрактах листьев в период цветения у подвидов *pallasii*, *venulosa* и *kamtschatica* флавонолов было в 4–9 раз больше, чем флавонов, и к созреванию плодов их концентрации практически выравнивались. В экстрактах листьев подвидов из горных районов – *altaica* и *stenantha* соотношение этих классов флавоноидов изменялось незначительно. Для *L. boczkarnokowae* было характерно увеличение в экстрактах листьев отношения между флавоналами и флавонами за период созревания плодов от 8 до 14 раз.

Флавоноиды и гидроксикоричные кислоты являются высокоэффективными природными адаптогенами, играющими значимую роль в адаптации растений к различным окислителям [26, 27]. Их накопление представляется механизмом защиты от обширного окислительного повреждения фотосинтетического аппарата в ответ на воздействие стрессовых факторов на растение. Известно, что на содержание ФС оказывают влияние различные факторы окружающей среды, такие как температура, ультрафиолетовое излучение, высота над уровнем моря, интенсивность света, элементный состав почв [25, 28–32]. Отдельные классы ФС также участвуют в передаче сигналов фитогормонов, играя важную роль в адаптационных механизмах [33]. При этом разные ФС соединения отчетливо реагируют на определенные факторы окружающей среды [19, 29, 32].

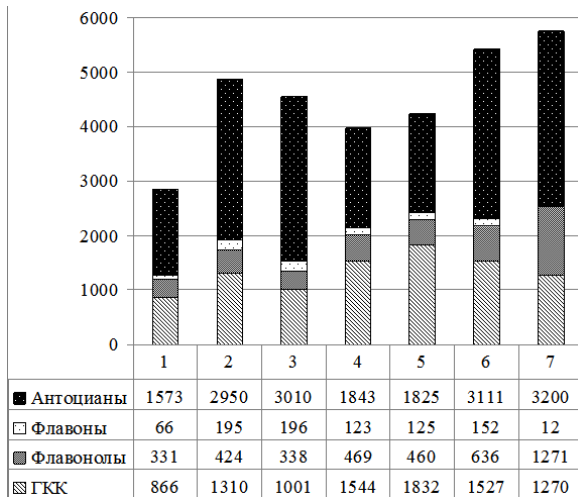


Рис. 2. Содержание классов ФС в экстрактах плодов *L. bozchkarnokowae* и подвидов *L. caerulea*, мг/100 г воздушно-сухой массы. 1 – *L. caerulea* subsp. *pallasii*, 2 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Семинский хр.), 3 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Северо-Чуйский хр.), 4 – *L. caerulea* subsp. *stenantha*, 5 – *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*, 6 – *L. caerulea* subsp. *venulosa*, 7 – *L. bozchkarnokowae*

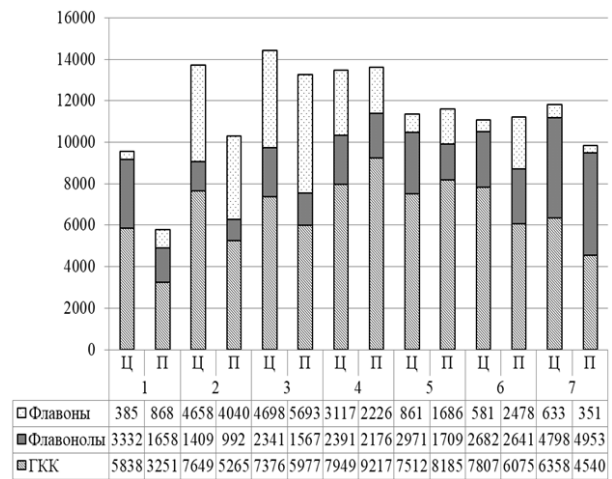


Рис. 3. Содержание классов ФС в экстрактах листьев *L. bozchkarnokowae* и подвидов *L. caerulea* в периоды цветения и созревания плодов, мг/100 г воздушно-сухой массы. Ц – период цветения, П – период плодоношения. 1 – *L. caerulea* subsp. *pallasii*, 2 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Семинский хр.), 3 – *L. caerulea* subsp. *altaica* (Северо-Чуйский хр.), 4 – *L. caerulea* subsp. *stenantha*, 5 – *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*, 6 – *L. caerulea* subsp. *venulosa*, 7 – *L. bozchkarnokowae*

Таблица 2. Изменение соотношений между содержанием флавонолов и флавонов в экстрактах плодов и листьев образцов голубых жимолостей на разных фенофазах развития растений

Орган растений	Таксоны (обозначение см. рис. 1)						
	1	2	3	4	5	6	7
Листья Ц	9	0.3	0.5	0.8	4	5	8
Листья П	2	0.2	0.3	1	1	1	14
Плоды	5	2	2	4	4	4	106

Ц – период цветения, П – период плодоношения.

Перенос растений из условий естественного местообитания в условия культуры неизбежно связан с изменением привычной для них среды обитания. Существует связь между экотипом растений и изменением флавоноидного состава при интродукции в условия, отличающиеся от естественных мест произрастания [25]. Значительное повышение концентрации флавоноидов может свидетельствовать о наличии негативного воздействия на организм растения [30]. В наших исследованиях у образцов голубых жимолостей разного эколого-географического происхождения индивидуально групповой состав ФС сформирован в различных условиях произрастания. Изменения этих условий при интродукции вызывает у растений адаптивную биохимическую реакцию. В случае если условия интродукции отличаются от естественных в худшую сторону, мы наблюдаем значительное увеличение содержания полифенолов, в первую очередь флавонолов и ГКК, как это уже отмечалось ранее при изучении интродукции *L. caerulea* subsp. *pallasii* [34]. В наибольшей степени на уровень повышения концентрации этих классов полифенолов влияет влагообеспеченность растений по сравнению с естественными условиями произрастания [34]. Снижение содержания биологически активных полифенолов может быть вызвано созданием для растений экологического оптимума в условиях культуры [34, 35]. Сопоставление полученных результатов с ранее проведенными исследованиями [17, 24, 25, 29, 32, 34] позволяет предположить, что для каждого изученного таксона голубых жимолостей в условия лесостепи Приобья индивидуально-групповой состав полифенолов органов *L. caerulea* обусловлен как эколого-географическим происхождением образца, так и генетически заложенными хемотаксономическими особенностями.

### Заключение

В результате сравнительного изучения индивидуально-группового состава биологически активных фенольных соединений образцов подсекции *Caeruleae* рода *Lonicera* семейства *Caprifoliaceae* было установлено, что компонентный состав и содержание отдельных классов полифенолов в листьях и плодах представителей подсекции *Caeruleae* различаются, и для каждого исследованного образца характерны особенности фенольного профиля. В экстрактах листьев содержание и количество компонентов ФС значительно выше, чем в плодах. Это подтверждает возможность использования листьев голубых жимолостей в качестве фармацевтического сырья.

Наибольшее число компонентов фенольной природы отмечено в листьях у *L. caerulea* subsp. *altaica*, наименьшее – у *L. bozckarnikowae*. Среди изученных образцов *L. caerulea* подвид *L. caerulea* subsp. *pallasii* выделяется наибольшим отношением между содержанием флавонолов и флавонов. Для подвида *L. caerulea* subsp. *altaica* характерны высокие концентрации флавонов и в первую очередь гликозида лютеолина с М.м.=448.10, за счет чего содержание флавонов в листьях этого подвида всегда выше, чем содержание флавонолов. Самые высокие концентрации ГКК характерны для экстрактов листьев *L. caerulea* subsp. *stenantha* и *L. caerulea* subsp. *kamtschatica*. Диплоидный вид *L. bozckarnikowae* отличается от изученных подвидов *L. caerulea* высоким содержанием в экстрактах органов растений флавонолов (в основном рутина), значительно превышающим концентрацию флавонов.

В качестве основного компонента антоцианов плодов голубых жимолостей идентифицирован цианидин-3-глюкозид (до 91%). Наибольшее количество антоцианов содержится в плодах *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa* и *L. bozckarnikowae* (1950–3200 мг/100 г воздушно-сухой массы), а наименьшее – в *L. caerulea* subsp. *pallasii* (1573 мг/100 г воздушно-сухой массы).

Изученные таксоны голубых жимолостей характеризуются индивидуальной изменчивостью соотношений и концентрации классов ФС в период созревания плодов.

### Благодарности

Автор искренне благодарна Васильеву В.Г. (Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия) за выполнение ВЭЖХ-МС анализа.

### Список литературы

1. Плеханова М.Н. О видовом составе подсекции голубых жимолостей *Lonicera* subsect. *caerulea* (fam. *Caprifoliaceae*) // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2006. Т. 162. С. 59–69.
2. Гидзюк И.К. Жимолость со съедобными плодами. Томск, 1981. 168 с.
3. Huo J.-W., Yang G.-H., Sui W., Yu Z.-Y. Review of study on gemplasm resources of Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L.) // Acta Horticulturae Sinica. 2005. Vol. 32. N1. Pp. 159–164.
4. Fu L., Okamoto H., Hoshino Y., Esaki Y., Kataoka T., Shibata Y. Efficient harvesting of Japanese blue honeysuckle // Engineering in Agriculture. 2011. Vol. 4. N1. Pp. 12–17. DOI: 10.1016/S1881-8366(11)80003-0.
5. Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. М., 1987. 248 с.
6. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование: *Caprifoliaceae* – *Plantaginaceae*. Л.: Наука, 1990. 328 с.
7. Thompson M.M. Introducing haskap, Japanese blue honeysuckle // Journal of the American Pomological Society. 2006. Vol. 60. N4. Pp. 164–168.
8. Lefol E. Haskap market development – the Japanese opportunity. University of Saskatchewan, 2007. 53 p.
9. Rupasinghe H.P.V., Yu L.J., Bhullar K.S., Bors B. Short communication: haskap (*Lonicera caerulea*): a new berry crop with high antioxidant capacity // Can. J. Plant Sci. 2012. Vol. 92. Pp. 1311–1317. DOI: 10.4141/CJPS2012-073.
10. Apak R., Gorinstein S., Böhm V., Schaich K.M., Özyürek M., Güçlü K. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2013. Vol. 85. N5. Pp. 957–998. DOI: 10.1351/PAC-REP-12-07-15.
11. Wu S., Yano S., Chen J., Hisanaga A., Sakao K., He X., Hou D.-X. Polyphenols from *Lonicera caerulea* L. berry inhibit LPS-induced inflammation through dual modulation of inflammatory and antioxidant mediators // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2017. Vol. 65. N25. Pp. 5133–5141. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01599.
12. Minami M., Nakamura M., Makino T. Effect of *Lonicera caerulea* var. *emphyllocalyx* fruit on biofilm formed by *porphyromonas gingiva* // Hindawi Bio Med Research International. 2019. Vol. 2019. 1797930. 12 p. DOI: 10.1155/2019/1797930.
13. Rupasinghe H.P.V., Boehm M., Sekhon-Loodu S., Parmar I., Bors B., Jamieson A. Anti-inflammatory activity of haskap cultivars is polyphenols dependent // Biomolecules. 2015. Vol. 5. Pp. 1079–1098. DOI: 10.3390/biom5021079.

14. Rupasinghe H.P.V., Arumuggam N., Amararathna M., De Silva A.B.K.H. The potential health benefits of haskap (*Lonicera caerulea* L.): role of cyanidin-3-O-glucoside // J. Funct. Foods. 2018. Vol. 44. Pp. 24–39. DOI: 10.1016/j.jff.2018.02.023.
15. De Silva A.B.K.H., Rupasinghe H.P.V. Polyphenols composition and anti-diabetic properties in vitro of haskap (*Lonicera caerulea* L.) berries in relation to cultivar and harvesting date // Journal of Food Composition and Analysis. 2020. Vol. 88. 103402. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103452.
16. Стрельцина С.А., Сорокин А.А., Плеханова М.Н., Лобанова Е.В. Состав биологически активных фенольных соединений сортов жимолости в условиях северо-западной зоны плодородия РФ // Аграрная Россия. 2006. №6. С. 67–72.
17. 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.
18. Auzanneau N., Weber P., Kosińska-Cagnazzo A., Andlauer W. Bioactive compounds and antioxidant capacity of *Lonicera caerulea* berries: comparison of seven cultivars over three harvesting years // J. Food Compos. Anal. 2018. Vol. 66. Pp. 81–89. DOI: 10.1016/j.jfca.2017.12.006.
19. Senica M., Stampar F., Mikulic-Petkovsek M. Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L. subs. *edulis*) berry; A rich source of some nutrients and their differences among four different cultivars // Scientia Horticulturae. 2018. Vol. 238. Pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.scienta.2018.04.056.
20. Kaczmarek E., Gawroński J., Dyduch-Sieminska M., Najda A., Marecki W., Zebrowska J. Genetic diversity and chemical characterization of selected Polish and Russian cultivars and clones of blue honeysuckle (*Lonicera caerulea*) // Turk. J. Agric. For. 2015. Vol. 39. Pp. 394–402. DOI: 10.3906/tar-1404-149.
21. Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Oszmianski J., Piórecki N., Fecka I. Iridoids, phenolic compounds and antioxidant activity of edible honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica* Sevest.) // Molecules. 2017. Vol. 22. N3. 405. DOI:10.3390/molecules22030405.
22. Thompson M.M., Barney D.L. Evaluation and breeding of haskap in North America // Journal of the American Pomological Society. 2007. Vol. 61. N1. Pp. 25–33.
23. Bors B., Thomson J., Sawchuk E., Reimer P., Sawatzky R., Sander T. Haskap breeding and production – final report. Saskatchewan Agriculture: Regina. Saskatchewan, Canada, 2012. 145 p.
24. 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. Вып. 1. С. 105–121.
25. 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.
26. Harborne J.B., Williams C.A. Advances in flavonoid research since 1992 // Phytochemistry. 2000. Vol. 55. Pp. 481–504.
27. Karak P. Biological activities of flavonoids: an overview // Int. J. Pharm. Sci. & Res. 2019. Vol. 10. N4. Pp. 1567–1574. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.10(4).1567-74.
28. 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.
29. Zidorn C. Altitudinal variation of secondary metabolites in flowering heads of the *Asteraceae*: trends and causes // Phytochem Rev. 2010. N9. Pp. 197–203. DOI: 10.1007/s11101-009-9143-7.
30. Agati G., Azzarello E., Pollastri S., Tattini M. Flavonoids as antioxidants in plants: location and functional significance // Plant Science. 2012. Vol. 196. Pp. 67–76. DOI: 10.1016/j.plantsci.2012.07.014.
31. Kumar S., Pandey A.K. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview // The Scientific World Journal. 2013. Vol. 2013. 162750. 16 p. DOI: 10.1155/2013/162750.
32. Боярских И.Г., Сысо А.И., Сиромля Т.И. Изменчивость содержания химических элементов и биологически активных полифенолов в органах *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (*Caprifoliaceae*) в высотном градиенте // Сибирский экологический журнал. 2019. №6. С. 727–741. DOI: 10.15372/SEJ20190608. [Boyarskiha I.G., Syso A.I., Siromlia T.I. Variability of chemical elements and biologically active polyphenols in *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (*Caprifoliaceae*) plant organs along an altitudinal gradient // Contemporary Problems of Ecology. 2019. Vol. 12. N6. Pp. 594–606. DOI: 10.1134/S1995425519060039].
33. Brunetti C., Fini A., Sebastiani F., Gori A., Tattini M. Modulation of phytohormone signaling: A primary function of flavonoids in plant–environment interactions // Front. Plant Sci. 2018. Vol. 9. 1042. DOI: 10.3389/fpls.2018.01042.
34. Храмова Е.П. Состав и содержание флавоноидов *Pentaphylloides fruticosae* в природе и культуре // Химия растительного сырья. 2014. №1. С. 185–193. DOI: 10.14258/jcrpm.1401185.

Поступила в редакцию 13 апреля 2020 г.

После переработки 28 января 2021 г.

Принята к публикации 1 февраля 2021 г.

**Для цитирования:** Боярских И.Г. Изменчивость индивидуально-группового состава полифенолов плодов и листьев образцов голубых жимолостей разного эколого-географического происхождения в условиях лесостепи Приобья // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 145–154. DOI: 10.14258/jcrpm.2021027651.



Boyarskikh I.G.<sup>1,2</sup> VARIABILITY OF THE INDIVIDUAL-GROUP COMPOSITION OF POLYPHENOLS OF THE FRUITS AND LEAVES OF BLUE HONEYSUCKLE SAMPLES OF DIFFERENT ECOLOGICAL AND GEOGRAPHICAL ORIGIN IN THE OB FOREST-STEPPE

<sup>1</sup> Central Siberian botanical garden Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Zolotodolinskaya, 101, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail: irina\_2302@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Soil Science and Agrochemistry, SB RAS, pr. Akademika Lavrent'yeva, 8/2, Novosibirsk, 630090 (Russia)

The aim of the study was to compare the variability of the composition, chemical identity and content of biologically active phenolic compounds in the fruits and leaves of the blue honeysuckle (*Lonicera* subsection *Caeruleae*) plants of different environmental and geographic provenances, sampled from the introduction plantation station in the forest steppe zone near the Ob River (Novosibirsk, Russia). In extracts from the leaves 25 individual compounds representing various polyphenolic classes were identified using HPLC-MS technique; seven of the compounds were identified as hydroxycinnamic acids, five compounds were flavonols, and eight compounds represented flavones. The maximal number of individual compounds was present in samples of the Altai subspecies of the tetraploid species *L. caerulea* subsp. *altaica*, whereas the minimal number was detected in samples of *L. boczkarnikowae*, a diploid species from the Russian Far East (Primorsky region). The lowest total polyphenolics content (6,260 mg/100 g of air-dry phytomass) was found in samples of *L. caeruleae* subsp. *pallasii*, whereas the content in samples from other blue honeysuckle subspecies ranged within 11.620–14.030 mg/100 g of air-dry phytomass. High content of flavones in extracts from leaves, always exceeding the flavonol content, was found to be a characteristic feature of *L. caerulea* subsp. *altaica*. Among *L. caerulea* subspecies, *L. caerulea* subsp. *pallasii* was shown to have the largest ratio of flavonols to flavones. *L. boczkarnikowae* also had high content of flavonols, significantly exceeding the flavones content in the plants organs. The main component of anthocyanins was cyanidin-3-glucoside, accounting for up to 91%. The fruits of *L. caerulea* subsp. *altaica*, *L. caerulea* subsp. *venulosa* and *L. boczkarnikowae* had the highest anthocyanin content, ranging 2.950–3.200 mg/100 g air-dry phytomass, whereas the fruits of *L. caerulea* subsp. *pallasii* had the lowest one (1,573 mg/100g). Extracts from the leaves were found to have significantly higher polyphenolics content as compared to the ones from the fruits; thus the leaves can be recommended as a prospective medicinal source.

**Keywords:** *Lonicera boczkarnikowae*, *Lonicera caerulea*, HPLC analysis, leaves, fruits, anthocyanins, flavones, flavonols, hydroxycinnamic acids.

## References

1. Plekhanova M.N. *Trudy po prikladnoy botanike, genetike i seleksii*, 2006, vol. 162, pp. 59–69. (in Russ.).
2. Gidzyuk I.K. *Zhimolost' so s'yedobnymi plodami*. [Honeysuckle with edible fruits]. Tomsk, 1981, 168 p. (in Russ.).
3. Huo J.-W., Yang G.-H., Sui W., Yu Z.-Y. *Acta Horticulturae Sinica*, 2005, vol. 32, no. 1, pp. 159–164.
4. Fu L., Okamoto H., Hoshino Y., Esaki Y., Kataoka T., Shibata Y. *Engineering in Agriculture*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 12–17. DOI: 10.1016/S1881-8366(11)80003-0.
5. Petrova V.P. *Dikorastushchiye plody i yagody*. [Wild fruits and berries]. Moscow, 1987, 248 p. (in Russ.).
6. *Rastitel'nyye resursy SSSR. Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskiy sostav, ispol'zovaniye: Caprifoliaceae – Plantaginaceae*. [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition, use: Caprifoliaceae – Plantaginaceae]. Leningrad, 1990, 328 p. (in Russ.).
7. Thompson M.M. *Journal of the American Pomological Society*, 2006, vol. 60, no. 4, pp. 164–168.
8. Lefol E. *Haskap market development – the Japanese opportunity*. University of Saskatchewan, 2007, 53 p.
9. Rupasinghe H.P.V., Yu L.J., Bhullar K.S., Bors B. *Can. J. Plant Sci.*, 2012, vol. 92, pp. 1311–1317. DOI: 10.4141/CJPS2012-073.
10. Apak R., Gorinstein S., Böhm V., Schaich K.M., Özyürek M., Güçlü K. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, vol. 85, no. 5, pp. 957–998. DOI: 10.1351/PAC-REP-12-07-15.
11. Wu S., Yano S., Chen J., Hisanaga A., Sakao K., He X., Hou D.-X. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, vol. 65, no. 25, pp. 5133–5141. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01599.
12. Minami M., Nakamura M., Makino T. *Hindawi Bio Med Research International*, 2019, vol. 2019, 1797930, 12 p. DOI: 10.1155/2019/1797930.
13. Rupasinghe H.P.V., Boehm M., Sekhon-Loodu S., Parmar I., Bors B., Jamieson A. *Biomolecules*, 2015, vol. 5, pp. 1079–1098. DOI: 10.3390/biom5021079.
14. Rupasinghe H.P.V., Arumuggam N., Amarathna M., De Silva A.B.K.H. *J. Funct. Foods*, 2018, vol. 44, pp. 24–39. DOI: 10.1016/j.jff.2018.02.023.
15. De Silva A.B.K.H., Rupasinghe H.P.V. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, vol. 88, 103402. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103452.
16. Strel'tsina S.A., Sorokin A.A., Plekhanova M.N., Lobanova Ye.V. *Agrarnaya Rossiya*, 2006, no. 6, pp. 67–72. (in Russ.).
17. Boyarskikh I.G., Yushkova Yu.V., Chernyak Ye.I., Morozov S.V. *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2011, no. 3, pp. 39–46. (in Russ.).
18. Auzanneau N., Weber P., Kosińska-Cagnazzo A., Andlauer W. *J. Food Compos. Anal.*, 2018, vol. 66, pp. 81–89. DOI: 10.1016/j.jfca.2017.12.006.
19. Senica M., Stampar F., Mikulic-Petkovsek M. *Scientia Horticulturae*, 2018, vol. 238, pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.scienta.2018.04.056.
20. Kaczmarzka E., Gawroński J., Dyduch-Sieminska M., Najda A., Marecki W., Zebrowska J. *Turk. J. Agric. For.*, 2015, vol. 39, pp. 394–402. DOI: 10.3906/tar-1404-149.

21. Kucharska A.Z., Sokół-Letowska A., Oszmianski J., Piórecki N., Fecka I. *Molecules*, 2017, vol. 22, no. 3, 405. DOI: 10.3390/molecules22030405.
22. Thompson M.M., Barney D.L. *Journal of the American Pomological Society*, 2007, vol. 61, no. 1, pp. 25–33.
23. Bors B., Thomson J., Sawchuk E., Reimer P., Sawatzky R., Sander T. *Haskap breeding and production – final report*. Saskatchewan Agriculture: Regina. Saskatchewan, Canada, 2012, 145 p.
24. Boyarskikh I.G., Vasil'yev V.G., Kukushkina T.A. *Rast. resursy*, 2014, vol. 1, pp. 105–121. (in Russ.).
25. Boyarskikh I.G., Syso A.I., Vasil'yev V.G., Siromlya T.I. *Rast. resursy*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 135–150. (in Russ.).
26. Harborne J.B., Williams C.A. *Phytochemistry*, 2000, vol. 55, pp. 481–504.
27. Karak P. *Int. J. Pharm. Sci. & Res.*, 2019, vol. 10, no. 4, pp. 1567–1574. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.10(4).1567-74.
28. Michalak A. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2006, vol. 15, pp. 523–530.
29. Zidorn C. *Phytochem Rev.*, 2010, no. 9, pp. 197–203. DOI: 10.1007/s11101-009-9143-7.
30. Agati G., Azzarello E., Pollastri S., Tattini M. *Plant Science*, 2012, vol. 196, pp. 67–76. DOI: 10.1016/j.plantsci.2012.07.014.
31. Kumar S., Pandey A.K. *The Scientific World Journal*, 2013, vol. 2013, 162750, 16 p. DOI: 10.1155/2013/162750.
32. Boyarskikh I.G., Syso A.I., Siromlya T.I. *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal*, 2019, no. 6, pp. 727–741. DOI: 10.15372/SEJ20190608. (in Russ.). [Boyarskiha I.G., Syso A.I., Siromlya T.I. *Contemporary Problems of Ecology*, 2019, vol. 12, no. 6, pp. 594–606. DOI: 10.1134/S1995425519060039].
33. Brunetti C., Fini A., Sebastiani F., Gori A., Tattini M. *Front. Plant Sci.*, 2018, vol. 9, 1042. DOI: 10.3389/fpls.2018.01042.
34. Khramova Ye.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 1, pp. 185–193. DOI: 10.14258/jcprm.1401185. (in Russ.).

*Received April 13, 2020*

*Revised January 28, 2021*

*Accepted February 1, 2021*

**For citing:** Boyarskikh I.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 145–154. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021027651.