

УДК 582.711.711:577.13

## ФЛАВОНОИДЫ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *RHODODENDRON* L. ФЛОРЫ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

© Е.А. Карпова\*, А.В. Каракулов

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

Методом ВЭЖХ изучен состав и содержание агликонов и гликозидов флавоноидов в листьях *Rhododendron adamsii*, *Rh. parvifolium*, *Rh. impeditum*, а также близкородственных видов из подсекции *Rhodorastra* (*Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense*, *Rh. mucronulatum*) из популяций Якутии, Тывы, Амурской области, Алтая, Приморского края, Бурятии, Китая. Содержание агликонов в гидролизатах большинства исследованных видов составляет около 1%, в их составе преобладают кверцетин и дигидрокверцетин. У видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* агликоны обнаружены преимущественно в свободном состоянии, а у видов подсекции *Rhodorastra* – в связанном. Степень парного сходства исследованных видов по составу фенольных соединений экстрактов и гидролизатов варьирует в пределах от 30 до 90%, максимальная – в парах видов *Rh. sichotense*-*Rh. dauricum*, *Rh. adamsii*-*Rh. ledebourii*. Анализ сходства состава флавоноидов исследованных видов рода не показал соответствия анатомо-морфологической классификации Д. Чемберлена. Выявлена значительная степень родства видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium*. Минимальная степень группового сходства по составу флавоноидов экстрактов и гидролизатов *Rh. impeditum* ставит под сомнение его положение, наряду с *Rh. parvifolium*, в подсекции *Lapponica*.

*Ключевые слова:* *Rhododendron*, флавоноиды, флавонолы, кверцетин, кемпферол, мирицетин, дигидрокверцетин.

### Введение

Биологическая активность представителей рода *Rhododendron* L. с выраженными диуретическими, противовоспалительными и антимикробными свойствами [1, 2] во многом обусловлена наличием арбутина, производных бензойной и коричной кислот, кумаринов и флавоноидов [3, 4].

Основными флавоноидными компонентами рододендронов являются флавонолы – кверцетин, кемпферол, мирицетин и их гликозиды, 5-метилвые и 3,5-диметилвые эфиры; 8-гидроксифлавонол – госсипетин; флавононолы (дигидрокверцетин, дигидрокемпферол, дигидромирицетин) и их гликозиды [3–8].

На территории России произрастает 16 видов рододендронов, основная часть которых (13 видов) встречается только во флоре Сибири и Дальнего Востока [9, с. 41–50]. Систематика рода *Rhododendron* сложна и еще недостаточно разработана. Российские исследователи классифицируют род *Rhododendron* несколько иначе, чем зарубежные. В настоящий момент отсутствует единая общепринятая классификационная схема таксона, что объясняется значительным объемом рода (более 800 видов) и наличием у его представителей большого количества конвергентных морфологических признаков, усложняющих построение естественной классификации.

Система рода, разработанная российскими учеными, подразделяет род *Rhododendron* на подроды и

ряды. В ней *Rh. adamsii* Rehd. и *Rh. parvifolium* Adams отнесены к подроду *Osmothamnus* Maxim. (ряд *Fragrantia* E. Busch и ряд *Parvifolia* E. Busch соответственно). Виды *Rh. dauricum* L., *Rh. ledebourii* Pojark., *Rh. sichotense* Pojark. и *Rh. mucronulatum* Turcz. составляют ряд *Daurica* Poiark подрода *Rhodorastrum* (Maxim.) Drude [10, с. 22–93].

---

Карпова Евгения Алексеевна – старший научный сотрудник лаборатории фитохимии, кандидат биологических наук, тел.: (383) 334-44-68, e-mail: karpova@csbg.nsc.ru

Каракулов Анатолий Владимирович – научный сотрудник, кандидат биологических наук, e-mail: krk@inbox.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

В соответствии с альтернативной системой рода, которой придерживаются западноевропейские и китайские исследователи [11, 12], виды флоры Китая *Rh. impeditum* Balf. et Smith и *Rh. parvifolium* отнесены к подсекции *Lapponica* (Hutchinson) Sleumer секции *Rhododendron*. К этой же секции относятся и четыре вида: *Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* (подсекция *Rhodorastra* (Maximowicz) Cullen, а *R. adamsii* здесь отнесен к секции *Pogonanthum* G. Don.

Реконструкция системы рода на основе ITS1-ITS2-последовательностей ДНК [13] показала в целом соответствие анатомо-морфологической классификации Д. Чемберлена. При этом была обнаружена тесная степень родства видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium*, что поставило под сомнение выделение их в разные секции. В подсекции *Rhodorastra* секции *Rhododendron* подрода *Rhododendron* была выявлена низкая степень дифференциации видов *Rh. mucronulatum*, *Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii* и *Rh. sichotense*, что указывает на их недавнее обособление.

Таким образом, очевидно, что действующая система анатомо-морфологических и биохимических признаков недостаточна для окончательного уточнения степени родства видов. Включение флавоноидов в систему признаков для реконструкции системы рода является достаточно актуальным.

В надземной части рододендронов подсекции *Rhodorastra* были найдены кверцетин, мирицетин и гликозиды кверцетина – гиперозид и авикулярин [4, 7, 8]. В соцветиях *R. mucronulatum* обнаружен также азалеатин (5-метилкверцетин) [6], в листьях *R. dauricum* – азалеатин [4], 5-метилкемпферол и 5-метилмирицетин [14]. В побегах и цветках *R. mucronulatum* найдены также кверцитрин, гликозиды кемпферола – астрагалин и афзелин, гликозид мирицетина мирицитрин, дигидрокверцетин и его арабинозид, дигидромирицетин (ампелопсин) [15, 16]. В листьях растений *Rh. dauricum* выявлен также флаванон фаррерол [17].

В надземной части *Rh. adamsii* обнаружены кверцетин, кемпферол, нарингенин, рутин, гиперозид [18], а также мирицетин и дигидрокверцетин [19].

Состав флавоноидов видов подсекции *Lapponica* слабо изучен. J.B. Harborne и A. Williams [3] обнаружили в листьях *Rh. impeditum* госсипетин, мирицетин, азалеатин, дигидромирицетин и дигидрокверцетин.

Цель нашего исследования – сравнительное изучение состава и содержания фенольных соединений нативного и гидролизованного экстрактов листьев семи видов рододендронов: *Rh. parvifolium* и *Rh. impeditum* (секция *Rhododendron* подсекция *Lapponica*), *Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* (секция *Rhododendron* подсекция *Rhodorastra*), *R. adamsii* (секция *Pogonanthum*).

### Экспериментальная часть

Состав и содержание флавоноидов в листьях рододендронов, собранных в фазе созревания семян (05.09.2010), определяли в образцах, перенесенных взрослыми растениями из естественных популяций (табл. 1) в дендрарий ЦСБС СО РАН. Таким образом, все особи находились в одних и тех же природно-климатических условиях.

Содержание суммы флавоноидов (в пересчете на рутин) определяли хроматоспектрофотометрическим методом [20, с. 33–34].

Для двумерной хроматографии экстрактов на бумаге использовали системы: *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (40 : 12 : 28) (БУВ) (первое направление) и 2% уксусная кислота (второе направление). Оптическую плотность полученных элюатов определяли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 365 нм. Для построения калибровочного графика использовали раствор рутина в 40% этаноле.

Таблица 1. Происхождение исследованных образцов растений видов рода *Rhododendron*

Вид (номер популяции)	Место сбора
<i>Rh. adamsii</i> (I)	Якутия, хребет Западный Янги
<i>Rh. adamsii</i> (II)	Респ. Тыва, хребет академика Обручева
<i>Rh. parvifolium</i> (I)	Амурская обл., хребет Тукурингра
<i>Rh. parvifolium</i> (II)	Якутия, Становой хребет
<i>Rh. impeditum</i>	Китай, Восточные Гималаи
<i>Rh. ledebourii</i>	Респ. Алтай, Чергинский хребет
<i>Rh. sichotense</i>	Приморский край, восточные склоны хребта Сихотэ-Алинь
<i>Rh. mucronulatum</i>	Приморский край, полуостров Муравьева-Амурского
<i>Rh. dauricum</i>	Респ. Бурятия, Байкальский хребет

Анализ агликонов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на аналитической ВЭЖХ-системе, состоящей из жидкостного хроматографа «Agilent 1200» с диодноматричным детектором и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Разделение проводили на колонке Zorbax SB-C18, размером 4,6×150 мм, с диаметром частиц 5 мкм, применив градиентный режим элюирования. Для приготовления стандартных образцов применяли препараты кверцетина и кемпферола производства фирмы «Fluka».

На основе хроматографических данных были рассчитаны коэффициенты парного (РА) и группового сходства (GA) [21, 22] по следующим формулам:

$$PA, \% = \frac{\text{Количество компонентов, общих в видах 1 и 2}}{\text{Общее количество компонентов}}$$

$$GA, \% = \text{Сумма парных коэффициентов вида} + 100\%$$

**Обсуждение результатов**

Результаты исследований (рис. 1) свидетельствуют, что содержание флавоноидов в листьях исследованных видов рододендронов составляет от 1 до 3,5%.

Максимальные показатели содержания флавоноидов обнаружены у *Rh. ledebourii*, *R. sichotense* и *Rh. adamsii* (популяция II).

Методом ВЭЖХ в экстрактах листьев изучаемых видов обнаружено 28 соединений, более половины которых по составу и содержанию составляют флавоноиды. Сопоставление времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектрами позволило идентифицировать свободные агликоны: кверцетин, кемпферол, дигидрокверцетин, мирицетин и гликозиды кверцетина – кверцитрин, рутин и гиперозид (табл. 2).

В экстрактах листьев представителей популяций *Rh. adamsii* в свободном виде обнаружены кверцетин, кемпферол, дигидрокверцетин и мирицетин (в сумме около 1%), в экстрактах листьев представителей популяций *Rh. parvifolium* – кверцетин, кемпферол и дигидрокверцетин (0,2%). У *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* в свободном виде обнаружены кверцетин и дигидрокверцетин (0,1%). В экстракте листьев *Rh. dauricum* найден только кверцетин, у *Rh. impeditum* – только мирицетин.

Сумма кверцитрина, рутина и гиперозида в экстрактах листьев видов подсекции *Rhodorastra* составила 0,5% (*Rh. dauricum*) – 1,2% (*Rh. ledebourii*), в экстрактах листьев *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* – до 0,8 и 0,4% соответственно. В экстрактах листьев *Rh. impeditum* указанные гликозиды кверцетина не обнаружены.

Степень парного сходства исследованных видов по составу фенольных соединений экстрактов листьев составила 36–93% (табл. 3). Максимальное парное сходство обнаружено между популяциями *Rh. parvifolium* (93%), между популяциями *Rh. adamsii* – значительно ниже (61%). Относительно высокая степень сходства обнаружена между видами подсекции *Rhodorastra* (68–79%), а также в парах *Rh. sichotense* с *Rh. parvifolium* I и *Rh. adamsii* II (71%). Сходство остальных видов подсекции *Rhodorastra* с видами из других подсекций значительно ниже (46–64%). Парное сходство *Rh. adamsii* с видами из подсекции *Rhodorastra* (46–71%) и *Rh. parvifolium* с видами этой подсекции (43–71%) сопоставимо с аналогичными величинами между популяциями *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* (54–71%).

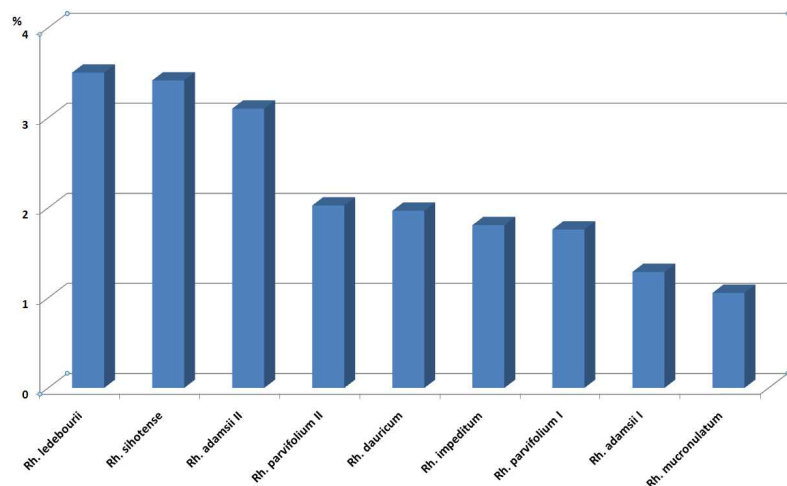


Рис. 1. Содержание флавоноидов (% от абсолютно сухой массы) в листьях растений видов рода *Rhododendron* L.

Таблица 2. Содержание свободных агликонов и гликозидов флавоноидов в экстрактах листьев видов рода *Rhododendron* L. (% от абсолютно сухой массы)

Вид	Q	K	M	dhQ	Сумма агликонов	Гиперозид	Рутин	Кверцитрин	Сумма гликозидов
<i>Rh. adamsii I</i>	0,04	0,06	0,74	0,19	1,03	0,10	0,003	0,00	0,10
<i>Rh. adamsii II</i>	0,04	0,01	0,53	0,32	0,90	0,61	0,12	0,02	0,75
<i>Rh. parvifolium I</i>	0,02	0,01	0,00	0,19	0,22	0,36	0,05	0,02	0,43
<i>Rh. parvifolium II</i>	0,12	0,05	0,00	0,00	0,17	0,22	0,04	0,03	0,29
<i>Rh. impeditum</i>	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Rh. ledebourii</i>	0,02	0,00	0,00	0,12	0,14	0,44	0,05	0,68	1,17
<i>Rh. sichotense</i>	0,01	0,00	0,00	0,07	0,08	0,78	0,09	0,11	0,98
<i>Rh. mucronulatum</i>	0,02	0,00	0,00	0,07	0,09	0,06	0,01	0,007	0,08
<i>Rh. dauricum</i>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,51	0,00	0,00	0,51

Условные обозначения: Q – кверцетин, K – кемпферол, M – мирицетин, dhQ – дигидрокверцетин.

Таблица 3. Парное и групповое сходство видов *Rhododendron* по составу флавоноидов экстрактов листьев (%)

Виды	<i>Rh. adamsii I</i>	<i>Rh. adamsii II</i>	<i>Rh. parvifolium I</i>	<i>Rh. parvifolium II</i>	<i>Rh. impeditum</i>	<i>Rh. ledebourii</i>	<i>Rh. sichotense</i>	<i>Rh. mucronulatum</i>	<i>Rh. dauricum</i>	Коэффициент группового сходства
<i>Rh. adamsii I</i>	100	60,7	60,7	53,6	46,4	46,4	53,6	46,4	50,0	517,9
<i>Rh. adamsii II</i>		100	71,4	64,3	35,7	64,3	71,4	64,3	53,6	585,7
<i>Rh. parvifolium I</i>			100	92,9	50,0	57,1	71,4	42,9	46,4	592,9
<i>Rh. parvifolium II</i>				100	57,1	50,0	64,3	42,9	53,6	578,6
<i>Rh. impeditum</i>					100	42,9	42,9	35,7	57,1	467,9
<i>Rh. ledebourii</i>						100	78,6	71,4	67,9	578,6
<i>Rh. sichotense</i>							100	71,4	75,0	628,6
<i>Rh. mucronulatum</i>								100	75,0	550,0
<i>Rh. dauricum</i>									100	578,6

Вид *Rh. impeditum* обладает низкой степенью сходства со всеми видами (минимальной – с *Rh. mucronulatum*), относительно более высокой – с *Rh. parvifolium* и представителем подсекции *Rhodorastra Rh. dauricum*. Степень группового сходства *Rh. impeditum* минимальна. Максимальная степень группового сходства обнаружена у *Rh. sichotense*.

В гидролизатах листьев изучаемых видов рода *Rhododendron* обнаружено 12 соединений, которые в соответствии с величинами максимумов УФ-спектров могут быть отнесены к флавоноидам, фенолкарбоновым кислотам и кумаринам [23, 24]. Сопоставление времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектрами позволило идентифицировать пять из них: кверцетин, кемпферол, мирицетин, дигидрокверцетин и коричную кислоту. Агликон XI предварительно идентифицирован как апигенин (табл. 4). Агликоны II и V по спектральным характеристикам предположительно отнесены к флавонолам.

Содержание агликонов флавоноидов у исследованных видов варьирует от 0,3 (*Rh. parvifolium II*) до более 1% (*Rh. adamsii II*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense*) (табл. 5), в том числе кверцетин – от 0,1 до 0,9%, дигидрокверцетин – от 0,12 до 0,7%, мирицетин – от 0,006 до 0,15%, кемпферол – от 0,003 до 0,04%. Основными агликоновыми компонентами гидролизатов *Rh. impeditum* является кверцетин, *Rh. adamsii*, *Rh. parvifolium*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* – кверцетин и дигидрокверцетин, у *Rh. dauricum* – кверцетин, мирицетин и дигидрокверцетин. Последний вид содержит также в значительном количестве агликон II. В гидролизате *Rh. impeditum* не обнаружены кемпферол и дигидрокверцетин, при этом выявлено довольно значительное количество агликонов II и XI. Коричная кислота найдена у *Rh. adamsii*, *Rh. parvifolium*, *Rh. impeditum*, *Rh. ledebourii*, агликон XII – у *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum*, агликон XI – только у *Rh. impeditum*.

Максимальное содержание кверцетина обнаружено в гидролизате *Rh. ledebourii* (0,91%). Относительно высокое содержание кверцетина (0,71%) и дигидрокверцетина (0,25%) найдено у *Rh. sichotense*. Наиболее сбалансированный и полный набор агликонов с максимальным содержанием мирицетина (0,15%) и агликona II (0,28%) отмечен у *Rh. dauricum*. Популяция *Rh. parvifolium I* выделяется значительным суммарным содержанием агликонов флавоноидов с высоким содержанием дигидрокверцетина (0,69%).

Таблица 4. Хроматографические и спектральные характеристики агликонов гидролизатов растений видов рода *Rhododendron*

Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	$\lambda_{\max}$ , нм
1	Дигидрокверцетин	2,5	290
2	Агликон II	2,9	270, 360
3	Агликон III	3,4	270, 340
4	Мирицетин	3,8	255, 375
5	Агликон V	4,6	270,350
6	Агликон VI	5,2	255, 340
7	Кверцетин	6,6	256,370
8	Коричная кислота	7,3	222,274
9	Агликон IX	8,1	270, 340
10	Кемпферол	11,2	269,372
11	Агликон XI	12,9	270, 340
12	Агликон XII	15,8	340

Таблица 5. Содержание агликонов флавоноидов и коричной кислоты в гидролизатах листьев видов рода *Rhododendron* (% от абсолютно сухой массы)

Вид	Q	K	M	dhQ	A II	A V	Cin.a.	A XI	Сумма агликонов
<i>Rh. adamsii I</i>	0,36	0,04	0,06	0,40	0,00	0,00	0,05	0,00	0,91
<i>Rh. adamsii II</i>	0,71	0,04	0,03	0,26	0,003	0,00	0,07	0,00	1,11
<i>Rh. parvifolium I</i>	0,19	0,02	0,00	0,69	0,00	0,002	0,00	0,00	0,90
<i>Rh. parvifolium II</i>	0,08	0,01	0,00	0,17	0,00	0,00	0,04	0,00	0,30
<i>Rh. impeditum</i>	0,35	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,02	0,02	0,45
<i>Rh. ledebourii</i>	0,91	0,03	0,006	0,12	0,005	0,003	0,02	0,00	1,10
<i>Rh. sichotense</i>	0,71	0,03	0,00	0,25	0,01	0,007	0,00	0,00	1,00
<i>Rh. mucronulatum</i>	0,20	0,003	0,007	0,14	0,08	0,001	0,00	0,00	0,43
<i>Rh. dauricum</i>	0,29	0,008	0,15	0,16	0,28	0,04	0,00	0,00	0,93

Условные обозначения: A – агликон, Cin.a. – коричная кислота.

Содержание свободных агликонов в сумме агликонов у *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum*, *Rh. impeditum* и популяции *Rh. parvifolium I* (табл. 2, табл. 5) находится в пределах от 9 до 24%. В популяциях *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium II* преобладают агликоны в свободной форме. У вида *Rh. dauricum* преобладают связанные формы агликонов. Здесь следует отметить, что низкое содержание связанного мирицетина может быть обусловлено нестабильностью мирицетина в процессах гидролиза экстрактов (нами был отмечен факт значительной убыли этого агликсона при ВЭЖХ-хроматографировании стандартных растворов).

Диапазон величины парного сходства видов по составу фенольных соединений гидролизатов сопоставим с аналогичными величинами для соединений нативных экстрактов (33–92%) (табл. 6). Парное сходство популяций видов *Rh. parvifolium* и *Rh. adamsii* составляет 83%. Максимальная степень парного сходства обнаружена между популяциями *Rh. adamsii* с *Rh. ledebourii*. Эти виды имеют максимальную степень группового сходства.

Степень сходства между видами подсекции *Rhodorastra* значительно варьирует (58–92%). Наибольшее сходство имеет состав флавоноидов пар видов *Rh. sichotense* – *Rh. dauricum* (92%) и *Rh. ledebourii* – *Rh. mucronulatum* (83%). Вид *Rh. ledebourii* по составу фенольных соединений гидролизатов имеет очень высокое сходство с *Rh. adamsii* (92%), при этом в парах *Rh. sichotense* – *Rh. parvifolium I* и *Rh. sichotense* – *Rh. adamsii II* его степень также достаточно высока, как и по составу фенольных соединений экстрактов (75 и 67% соответственно). Парное сходство *Rh. adamsii* с видами из подсекции *Rhodorastra* (50–92%) и *Rh. parvifolium* с видами этой подсекции (50–83%) варьирует, а аналогичная величина между популяциями *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* (75%) входит в эти диапазоны.

Вид *Rh. impeditum* имеет очень низкую степень сходства с остальными видами (минимальную – с *Rh. sichotense*). Однако, в отличие от компонентов экстрактов, по компонентам гидролизатов сходство значительно более высокое: 67% с *Rh. adamsii* и 75% с *Rh. ledebourii*. Отличительными признаками этого вида являются отсутствие кемпферола, дигидрокверцетина и присутствие флавонового агликсона XI.

С точки зрения современной хемотаксономии агликоновый состав обладает большей стабильностью по сравнению с составом гликозидов, варьирующим в зависимости от объема вида, его ареала, внутривидового полиморфизма, экологической дифференциации, сезона и фазы жизненного цикла индивидуума [20, с. 111–117; 25]. Сравнение по составу гидролизатов является более корректным и более адекватно отражает связи между исследованными образцами.

Таблица 6. Парное и групповое сходство видов *Rhododendron* по составу фенольных соединений гидролизатов листьев (%)

Виды	<i>Rh. adamsii I</i>	<i>Rh. adamsii II</i>	<i>Rh. parvifolium I</i>	<i>Rh. parvifolium II</i>	<i>Rh. impeditum</i>	<i>Rh. ledebourii</i>	<i>Rh. sichotense</i>	<i>Rh. mucronulatum</i>	<i>Rh. dauricum</i>	Коэффициент группового сходства
<i>Rh. adamsii I</i>	100	83,3	75,0	75,0	66,7	91,7	50,0	75,0	58,3	675,0
<i>Rh. adamsii II</i>		100	75,0	75,0	66,7	91,7	66,7	75,0	75,0	708,3
<i>Rh. parvifolium I</i>			100	83,3	41,7	66,7	75,0	66,7	83,3	666,7
<i>Rh. parvifolium II</i>				100	41,7	66,7	58,3	50,0	66,7	616,7
<i>Rh. impeditum</i>					100	75,0	33,3	58,3	41,7	525,0
<i>Rh. ledebourii</i>						100	58,3	83,3	66,7	700,0
<i>Rh. sichotense</i>							100	75,0	91,7	608,3
<i>Rh. mucronulatum</i>								100	66,7	650,0
<i>Rh. dauricum</i>									100	650,0

Гидролизаты растений из двух популяций видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* различаются по наличию одного (агликон II) и двух компонентов (коричная кислота и агликон V у *Rh. parvifolium*) соответственно. Поэтому при сравнении агликоновых профилей видов использованы данные по обеим популяциям (рис. 2).

Виды *Rh. adamsii* и *Rh. ledebourii* обладают идентичным и наиболее полным составом агликонов. *Rh. parvifolium* и *Rh. dauricum* содержат только часть этих компонентов, а *Rh. impeditum*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* имеют в своем составе агликоны XI и XII, не содержащиеся в остальных видах. Другой важной особенностью состава флавоноидов *Rh. impeditum* является отсутствие дигидрокверцетина и кемпферола.

Таким образом, по составу флавоноидов *Rh. impeditum* наиболее сильно отличается от остальных видов и имеет очень незначительную степень сходства с *Rh. parvifolium* – другим видом из подсекции *Laponica*. Его сходство по составу гидролизатов с *Rh. adamsii* значительно выше. В подсекции *Rhodorastra* особенностью видов *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* является содержание агликона XII, а для *Rh. dauricum* характерно минимальное количество компонентов.

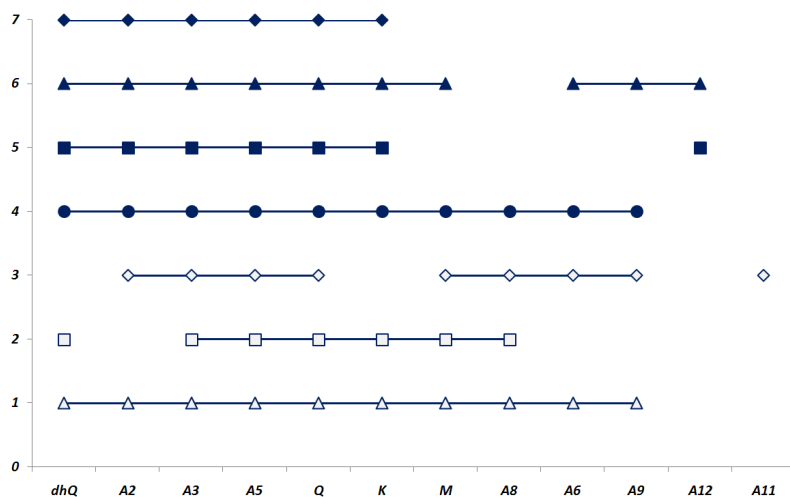


Рис. 2. Схема агликоновых профилей видов рода *Rhododendron*. Условные обозначения. По оси абсцисс: A2–A11 – агликоны 2–11, dhQ – дигидрокверцетин, Q – кверцетин, K – кемпферол, M – мирицетин; по оси ординат: 1 – *Rh. adamsii*, 2 – *Rh. parvifolia*, 3 – *Rh. impeditum*, 4 – *Rh. ledeburii*, 5 – *Rh. sichotense*, 6 – *Rh. mucronulatum*, 7 – *Rh. dauricum*)

## Выводы

1. Содержание агликонов в гидролизатах большинства исследованных видов (кроме *Rh. impeditum* и *Rh. mucronulatum*) составляет около 1%. В составе агликонов преобладают кверцетин и дигидрокверцетин.

2. У видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium* агликоны обнаружены преимущественно в свободном состоянии, а у видов подсекции *Rhodorastra* – в связанном.

3. Степень парного сходства исследованных видов по составу фенольных соединений экстрактов и гидролизатов варьирует в пределах от 30 до 90%. Обнаружена высокая степень сходства по составу гидролизатов пар видов *Rh. sichotense* – *Rh. dauricum* и *Rh. adamsii* – *Rh. ledebourii*.

4. Анализ сходства состава флавоноидов исследованных видов рода не показал соответствия анатомо-морфологической классификации Д. Чемберлена. Выявлена значительная степень родства видов *Rh. adamsii* и *Rh. parvifolium*. Минимальная степень группового сходства по составу флавоноидов экстрактов и гидролизатов *Rh. impeditum* ставит под сомнение его положение, наряду с *Rh. parvifolium*, в подсекции *Lapponica*.

5. В подсекции *Rhodorastra* выявлена довольно значительная степень дифференциации видов.

### Список литературы

1. Белоусов М.В., Саратиков А.С., Ахмеджанов Р.Р., Березовская Т.П., Юсубов М.С., Дмитрук С.Е., Басова Е.В. Биологическая активность видов семейства *Ericaceae* флоры Сибири и Дальнего Востока // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42, № 2. С. 90–101.
2. Усов Л.А., Мирович В.М., Кичигина Е.Л., Левента А.И. К противовоспалительному действию рододендронов Прибайкалья // Сибирский медицинский журнал. 1997. №3. С. 31–32.
3. Harborne J., Williams C. Leaf survey of flavonoids and simple phenols in the genus *Rhododendron* // Phytochemistry. 1971. Vol. 10, N11. Pp. 2727–2744.
4. Белоусов М.В., Березовская Т.П., Комиссаренко Н.Ф., Тихонова Л.А. Флавоноиды сибирско-дальневосточных видов рододендронов подрода *Rhodorastrum* // Химия природных соединений. 1998. №4. С. 554–555.
5. Оганесян Э.Т., Бандюкова В.А., Шинкаренко А.Л. Флавонолы *Rhododendron luteum* и *Rh. dauricum* // Химия природных соединений. 1967. Т. 3, №4. С. 279.
6. Harborn J.B. Occurrence of flavonol 5-methyl ethers in higher plants and their systematic significance // Phytochemistry. 1969. Vol. 8, N2. Pp. 419–423.
7. Комиссаренко Н.Ф., Левашова И.Г., Шнякина Г.П. Фенольные соединения *Rh. dauricum* // Химия природных соединений. 1973. Т. 9, №5. С. 665.
8. Костина В.М. Особенности фенольного метаболизма растений рода *Rhododendron* L. *in vivo* и *in vitro*: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2009. 22 с.
9. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.; М., 2009. Т. 2. 513 с.
10. Пояркова А.И. Семейство *Ericaceae* Д.К. – вересковые // Флора СССР. М.; Л., 1952. Т. 18. 802 с.
11. Chamberlain D. The genus *Rhododendron*, its classification and synonymy. Edinburgh, 1996. 181 p.
12. Mingyuan F., Ruizheng F., Mingyou H., Linzhen H., Hanbi Y., Chamberlain D.F. *Rhododendron*. In: Flora of China. Ed. By W. Zhengyi, P.H. Raven and H. Deyuan. 2005. Vol. 14. Pp. 260–455.
13. Куцев М.Г., Каракулов А.В. Реконструкция филогении рода *Rhododendron* L. (*Ericaceae*) флоры России на основе последовательностей спейсеров ITS1-ITS2 // Turczaninowia. 2010. Т. 13, №3. С. 59–62.
14. Оленников Д.Н., Танхаева Л.М. Фенольные соединения *Rhododendron dauricum* байкальского региона // Химия природных соединений. 2010. №3. С. 397–398.
15. Chung T.Y., Kim M.A., Jones A.D. Antioxidative activity of flavonoids isolated from *Jindalrae* flowers (*Rhododendron mucronulatum* Turcz.) // Agricultural Chemistry and Biotechnology. 1996. Vol. 39. Pp. 320–326.
16. Lee J.H., Jeon W.J., Yoo E.S., Kim C.M., Kwon Y.S. The chemical constituents and their antioxidant activity of the stem of *Rhododendron mucronulatum* // Natural Product Sciences. 2005. Vol. 11, N2. Pp. 97–102.
17. Cao Y., Lou C., Fang Y., Ye J. Determination of active ingredients of *Rhododendron dauricum* L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection // Journal of Chromatography A. 2001. Vol. 943. Pp. 153–157.
18. Мирович В.М., Макаренко С.П., Паисова О.И. Изучение химического состава надземных органов рододендрона Адамса методом ВЭЖХ // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2005. №7. С. 164–166.
19. Komarova N.I., Rogachev A.D., Chernyak E.I., Morozov S.V., Fomenko V.V., Salakhutdinov N.F. Quantitative HPLC determination of main flavonoid content of *Rhododendron adamsii* leaves and stems // Chemistry of Natural Compounds. 2009. Vol. 45, N1. Pp. 27–31.
20. Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства гречишных. Новосибирск, 2004. 240 с.
21. Ellison W. L., Alston R.E., Turner B.L. Methods of presentation of crude biochemical data for systematic purposes with particular reference to the genus *Bahia* (*Compositae*) // American Journal of Botany. 1962. Vol. 49. Pp. 599–604.
22. Baitha S.N., Pandey V.S. Silica gel chromatographic study of phenolic compounds in some cultivated cucurbits // Himalayan Journal of Sciences. 2003. Vol. 1, N2. Pp. 123–125.
23. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флавоноиды растений (распространение, физико-химические свойства, методы исследования). Алма-Ата, 1978. 200 с.
24. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The systematic identification of favonoid. Heidelberg; N.Y., 1970. 631 p.
25. Карпова Е.А., Храмова Е.П., Высочина Г.И. Содержание флавоноидов в некоторых видах рода *Euphorbia* L. // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 75–81.

Поступило в редакцию 14 марта 2012 г.

Karpova E.A.\* , Karakulov A.V. FLAVONOIDS OF SOME RHODODENDRON SPECIES OF FLORA OF SIBERIA AND THE FAR EAST

Central siberian botanical garden Russian academy of sciences Siberian branch, Zolotodolinskaya st., 101, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail: karyevg@mail.ru

The composition and content of flavonoids glycosides and aglycones in the leaves of *Rhododendron adamsii*, *Rh. parvifolium*, *Rh. impeditum*, and the closely related species of the subsection *Rhodorastra* (*Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense*, *Rh. mucronulatum*) from populations of the Altai, Yakutia, Tuva, the Amur region and Primorsky Krai, Buryatia, China were studied by HPLC. The aglycones content in hydrolysates of the majority of the species is about 1%, and quercetin and dihydroquercetin prevail in aglycones composition. In *Rh. adamsii* and *Rh. parvifolium* aglycones are found predominantly in the free state, and in the species of the subsection *Rhodorastra* – in a bound one. Values of paired affinity of the investigated species on composition of phenolic compounds of extracts and hydrolysates vary from 30 to 90%, maximums are in pairs *Rh. sichotense-Rh. dauricum*, *Rh. adamsii-Rh. ledebourii*. As a result of the analysis of affinity of flavonoids composition of the species relation with D. Chamberlain's anatomo-morphological classification is not exposed. Significant value of affinity *Rh. adamsii* and *Rh. parvifolium* is revealed. The minimum value of group affinity on flavonoids composition of extracts and hydrolysates of *Rh. impeditum* casts doubt on his position equally with *Rh. parvifolium* in the subsection *Laponica*.

**Keywords:** *Rhododendron*, flavonoids, flavonols, quercetin, kaempferol, myricetin, dihydroquercetin.

### References

1. Belousov M.V., Saratkov A.S., Akhmedzhanov R.R., Berezovskaia T.P., Iusubov M.S., Dmitruk S.E., Basova E.V. *Rastitel'nye resursy*, 2006, vol. 42, no. 2, pp. 90–101. (in Russ.).
2. Usov L.A., Mirovich V.M., Kichigina E.L., Leventa A.I. *Sibirskii meditsinskii zhurnal*, 1997, no. 3, pp. 31–32. (in Russ.).
3. Harborne J., Williams C. *Phytochemistry*, 1971, vol. 10, no. 11, pp. 2727–2744.
4. Belousov M.V., Berezovskaia T.P., Komissarenko N.F., Tikhonova L.A. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1998, no. 4, pp. 554–555. (in Russ.).
5. Oganessian E.T., Bandiukova V.A., Shinkarenko A.L. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1967, vol. 3, no. 4, p. 279. (in Russ.).
6. Harborn J.B. *Phytochemistry*, 1969, vol. 8, no. 2, pp. 419–423.
7. Komissarenko N.F., Levashova I.G., Shniakina G.P. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 1973, vol. 9, no. 5, p. 665. (in Russ.).
8. Kostina V.M. *Osobennosti fenol'nogo metabolizma rastenii roda Rhododendron L. in vivo i in vitro: avto-ref. dis. ... kand. biol. nauk.* [Features phenolic metabolism of plants of the genus *Rhododendron L.* in vivo and in vitro: author's Candidate of Biological Sciences.]. Moscow, 2009, 22 p. (in Russ.).
9. *Rastitel'nye resursy Rossii: dikorastushchie tsvetkovye rasteniia, ikh komponentnyi sostav i biologicheskaiia aktivnost' / T. 2. Otv. red. A.L. Budantsev.* [Plant Resources of Russia: wild flowering plants, their component structure and biological activity. Ed. A.L. Budantsev]. St Petersburg, Moscow, 2009, Vol. 2. 513 p. (in Russ.).
10. *Flora SSSR.* [Flora of the USSR.]. Moscow; Leningrad, 1952, vol. 18, 802 p. (in Russ.).
11. Chamberlain D. The genus *Rhododendron*, its classification and synonymy. Edinburgh, 1996. 181 p.
12. Mingyuan F., Ruizheng F., Mingyou H., Linzhen H., Hanbi Y., Chamberlain D.F. *Rhododendron*. In: *Flora of China*. Ed. By W. Zhengyi, P.H. Raven and H. Deyuan. 2005, vol. 14, pp. 260–455.
13. Kutsev M.G., Karakulov A.V. *Turczaninovia*, 2010, vol. 13, no. 3, pp. 59–62. (in Russ.).
14. Olenikov D.N., Tankhaeva L.M. *Khimiia prirodnikh soedinenii*, 2010, no. 3, pp. 397–398. (in Russ.).
15. Chung T.Y., Kim M.A., Jones A.D. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, 1996, vol. 39, pp. 320–326.
16. Lee J.H., Jeon W.J., Yoo E.S., Kim C.M., Kwon Y.S. *Natural Product Sciences*, 2005, vol. 11, no. 2, pp. 97–102.
17. Cao Y., Lou C., Fang Y., Ye J. *Journal of Chromatography A*, 2001, vol. 943, pp. 153–157.
18. Mirovich V.M., Makarenko S.P., Paisova O.I. *Biulleten' VSNTs SO RAMN*, 2005, no. 7, pp. 164–166. (in Russ.).
19. Komarova N.I., Rogachev A.D., Chernykh E.I., Morozov S.V., Fomenko V.V., Salakhutdinov N.F. *Chemistry of Natural Compounds*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 27–31.
20. Vysochina G.I. *Fenol'nye soedineniia v sistematike i filogenii semeistva grechishnykh.* [Phenolic compounds in the taxonomy and phylogeny of the family Polygonaceae.]. Novosibirsk, 2004, 240 p. (in Russ.).
21. Ellison W. L., Alston R.E., Turner B.L. *American Journal of Botany*, 1962, vol. 49, pp. 599–604.
22. Baitha S.N., Pandey V.S. *Himalayan Journal of Sciences*, 2003, vol. 1, no. 2, pp. 123–125.
23. Klyshev L.K., Bandiukova V.A., Aliukina L.S. *Flavonoidy rastenii (rasprostranenie, fiziko-khimicheskie svoistva, metody issledovaniia).* [Flavonoids are plant (distribution, physical and chemical properties, methods of study)]. Alma-Ata, 1978, 200 p. (in Russ.).
24. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. *The systematic identification of favonoid.* Heidelberg; N.Y., 1970, 631 p.
25. Karpova E.A., Khramova E.P., Vysochina G.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2008, no. 3, pp. 75–81. (in Russ.).

Received March 14, 2012

\* Corresponding author.