

ХРОМОСОМНЫЕ ЧИСЛА И ХЕМОСИСТЕМАТИКА

УДК 582.998.2 (571.1/5) + 581.192

Е.И. Вибе
Т.А. Жанаева

E.I. Wiebe
T.A. Zhanaeva

**ФЛАВОНОИДНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ СИБИРСКИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
РОДОВ *SENECIO* L. И *TEPHROSERIS* (Reichenb.) Reichenb. (ASTERACEAE) И ЕГО
ТАКСОНОМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ**

**FLAVONOIDS OF SOME SIBERIAN *SENECIO* L. AND *TEPHROSERIS* (Reichenb.)
Reichenb. (ASTERACEAE) SPECIES AND THEIR TAXONOMIC INTERPRETATION**

Проведено сравнительное изучение флавоноидных профилей четырех сибирских видов рода *Senecio* и двух видов рода *Tephrosieris*. Сделана попытка выявить корреляции между флавоноидным составом и систематическим положением таксонов. Из листьев *T. integrifolia* впервые выделены и идентифицированы 10 флавонолгликозидов. Выявлены только количественные межпопуляционные различия во флавоноидном составе.

Возможность применения данных о флавоноидном составе для решения различных вопросов систематики Сложноцветных на уровне рода и ниже признается многими исследователями (Seeligman, 1996). Подобные исследования проводились для рода *Saussurea* DC. (Красноборов и др., 1983), для рода *Artemisia* L. (Belenovskaja, 1996).

Интерес же к изучению химического состава видов рода *Senecio* L. s.l. до сих пор в основном был обусловлен содержанием в большинстве видов этого рода пирролизидиновых алкалоидов, используемых в медицине. До настоящего времени известно лишь несколько работ, посвященных изучению фенольных соединений. Так, у европейского вида *Senecio erraticus* Benth. subsp. *barbareifolius* Koch. (Srn̄tav̄ et al., 1957), в цветках *S. jacobaea* L. (Kowalska, 1970), у *S. viscosus* L. (Боева, 1970) был обнаружен кверцетин 3-рутинозид. Кверцетин 3-рутинозид и кверцетин – у *S. nemorensis* L. (Гайдук, 1987). Из *S. fuchsii* Gmel. выделены кверцетин 3-рутинозид и кверцитрин (Corcilius, 1957), из *S. bicolor* (Willd.) Tod – изорамнетин и кверцетин (Cezard et al., 1985). Неидентифицированные флавоноиды отмечены у *S. erucifolius* L. (Боева, Стефанова-Гатева, Крутовска, 1979). У *S. gallicus* Chaix., *S. hoggariensis* Battand et Trab. и *S. vul-*

garis L., наряду с 3-гликозидами кверцетина и изорамнетина, обнаружили 3-рутинозид, 3-моносulfат и 3,7-дисulfат изорамнетина (Mansour and Saleh, 1981).

Нам известны лишь две работы, в которых исследование флавоноидного состава крестовников было направлено на решение вопросов таксономии. Был проведен сравнительный анализ флавоноидного состава 25 африканских суккулентных видов *Senecio* (Glennie et al., 1971). У большинства из них были выделены 3-гликозиды и 3-рутинозиды кемпферола и кверцетина и апигенин 7-гликозид. Кверцетин 3-рутинозид обнаружен у 18 видов, кемпферол 3-гликозид – у 12 видов. Гораздо реже встречался 3-метилкверцетин (всего 5 видов). Из южно-африканского вида *S. tamoides* DC. был впервые выделен 6,8-ди-С-рамнозил-апигенин, кроме того, у этого вида были обнаружены С-гликозилксантоны мангиферин и изомангиферин. Авторами установлено, что флавоноидный состав коррелирует с географическим распространением этих видов, а не с морфологическими признаками. Так, кверцетин 3-гликозид был найден только у растений из Кении, Мадагаскара и Канарских островов. Растения из Южной и Юго-Западной Африки содержали иные флавонолы (кверцетин 3-рутинозид, кемпферол 3-гликозид и кемпферол 3-рутинозид). Отдельные популяции одного вида могут иметь различный флавоноидный состав. Например, 3-метилкверцетин был обнаружен лишь в 3 из 12 исследованных популяций *S. radicans* (L.f.) Sch. Bip.

Некоторые проблемы систематики северо-американских крестовников пытались решить с точки зрения их флавоноидного состава (Bain, Denford, 1985). Для анализа был взят полиморфный комплекс *S. streptantifolius* Greene и четыре родственных ему вида. Агликоновый состав выделенных соединений оказался довольно простым: были обнаружены только флавонолы (кемпферол, кверцетин и изорамнетин) и флавоны (лютеолин и апигенин), причем все соединения были сложно гликозилированными с замещением в 3 положении, положении 3,7 или 7 положении. Авторы считают, что характер построенных ими флавоноидных профилей согласуется с результатами морфологических исследований, однако полагают, что формальное разделение комплекса *S. streptantifolius* на несколько самостоятельных таксономических единиц было бы преждевременным, так как необходимы дальнейшие исследования с целью определения ранга изучаемых таксонов.

Род *Senecio* в широком смысле насчитывает около 2000 видов (Шишкин, 1961) и уже давно требует тщательной ревизии. В настоящее время ведется подготовка к монографической обработке рода в мировом масштабе, для этого разрабатываются единые морфолого-анатомические критерии определения секционных и родовых границ (Vincent, 1996). За последние двадцать лет из рода *Senecio* было выделено около 100 более мелких родов. Для территории Сибири это, в первую очередь, род *Tephroseris* (Reichenb.) Reichenb. – пепельник. Данное родовое название было обнародовано в 1841 году Райхенбахом, но не получило широкого признания и было восстановлено Холубом более века спустя (Holub, 1973). Многие исследователи не признавали самостоятельности рода *Tephroseris*

(Шишкин, 1961; Коробков, 1987), хотя от рода *Senecio* s. str. его отличает ряд морфологических признаков и основное хромосомное число ($x=24$).

В Сибири произрастает 12 видов крестовников и 14 видов пепельников (Вибе, 1997), в их числе приведенные в обзоре *S. jacobaea*, *S. vulgaris*, *S. viscosus*, *S. nemorensis*, *S. erucifolius*. До настоящего времени флавоноидный состав сибирских видов практически не изучен, только для *Tephrosieris praticola* (Schischk. et Serg.) Holub имеются сведения о содержании флавоноидов, полученные на сибирском материале (Волхонская и др., 1983).

Подробно исследован флавоноидный состав встречающегося в Сибири *S. subdentatus* Ledeb. У этого вида было обнаружено 8 веществ флавоноидной природы: кверцетин, изорамнетин и 3- β -D-галактопиранозид изорамнетина (Чумбалов и др., 1972); 7- β -D-глюкопиранозид изорамнетина, 7- β -D-глюкопиранозид кверцетина (Чумбалов и др., 1974), 3-O- β -D-галактофуранозидо-7-O- β -D-глюкопиранозид изорамнетина, 3-O- β -D-галактофуранозидо-7-O- β -D-глюкопиранозид кверцетина (Чумбалов и др., 1975) и 3,4 β -галактозидоглюкозид изорамнетина (Фадеева, Никищенко, 1979).

Целью настоящей работы было изучение флавоноидного состава некоторых видов сибирских представителей рода *Senecio* s.l. и изучение возможности использования полученных данных для решения таксономических вопросов в рамках этого рода, в данном случае – соответствуют ли различия во флавоноидном составе родовым и секционным границам.

Объектом исследования были выбраны две пары видов из двух секций рода *Senecio* s. str. и два вида рода *Tephrosieris* (Reichenb.) Reichenb. Все растения были собраны в районах Новосибирской области во время полевого сезона 1997 года.

Свежий растительный материал (листья) экстрагировали трижды 95%-м этанолом при комнатной температуре. Объединенные экстракты концентрировали на ротаторном испарителе.

Концентрированные экстракты хроматографировали на колонке полиамида (Woelm, Германия) водой, а затем водно-этанольной смесью с возрастающей концентрацией этанола (10–60%).

Хроматографию на бумаге (FN, Германия) для флавонолгликозидов и агликонов проводили в системах: н-бутанол – уксусная кислота – вода, 40 : 12 : 28; 15 % уксусная кислота. Сахара хроматографировали в системах: н-бутанол – уксусная кислота – вода, 40 : 12 : 28 и н-бутанол – пиридин – вода, 6 : 4 : 3.

Флавонолгликозиды гидролизовали обработкой 1 н HCl при 100° C в течение 20 мин. К 0,5–1 мл этанольных растворов флавонолгликозидов (0,5–1 мг) прибавляли 1,5–2 мл ферментного экстракта из володушки золотистой и инкубировали в течение 1–5 ч (Жанаева и др., 1980). В гидролизате определяли агликоны и сахара методом хроматографии на бумаге.

УФ – и видимые спектры флавонолгликозидов и агликонов в этаноле и с добавлением комплексообразующих и ионизирующих добавок снимали на спектрофотометре “Спекорд” (Карл Цейсс, Германия).

Определение содержания флавонолгликозидов проводили с использованием хроматоспектрофотометрического метода. Калибровочную кривую строили, используя в качестве стандарта рутин (Минаева и др. 1967).

Сравнительная двумерная хроматография на бумаге спиртовых экстрактов листьев исследованных видов крестовников показала, что наибольшее число компонентов флавонолгликозидов (10) присутствует в листьях *Tephrosieris integrifolia* (L.) Holub. Флавонолгликозиды *T. integrifolia* были разделены методом колоночной хроматографии на полиамиде с последующим препаративным выделением хроматографией на бумаге. Ферментативный гидролиз с помощью фермента володушки золотистой, обладающего строгой субстратной специфичностью по отношению к флавонол-3-биозидам, и последующий кислотный гидролиз позволили установить местоположение и структуру, входящих в их состав моносахаров и агликонов. Агликоновый состав оказался относительно простым: были выделены только кемпферол и кверцетин. Флавонолгликозиды различались числом, положением и природой углеводных фрагментов. Все флавонолгликозиды крестовников и пепельников оказались “парными” производными кемпферола и кверцетина, т.е. имели одинаковые углеводные заместители: 3-О-глюкозиды, 3-О-рутинозиды, 3-О-диглюкозиды-7-О-арабинозиды, 3-О-рутинозиды-7-О-арабинозиды и 7-О-арабинозиды.

В изученных видах не были обнаружены сложные высокометилованные флавоноиды, которые часто встречаются в растениях семейства сложноцветных. Флавонолгликозиды крестовников и пепельников проявляли сложную картину гликозилирования. Полученные данные находятся в соответствии с выводом Харборна о том, что сложно гликозилированные флавоноиды и сложно метилированные флавоноиды взаимно исключают друг друга в одном растении. Представленные результаты согласуются также с результатами Glennie et al. (1971), которые сообщали об отсутствии высокометилованных соединений у видов рода *Senecio*.

Сравнительный анализ флавоноидных профилей показал их специфический характер для всех исследованных видов крестовников и пепельников. Однако некоторое сходство флавоноидного состава было отмечено у четырех видов, которые исследователи относят к двум родам: *Tephrosieris integrifolia* (L.) Holub (рис. 1, а), *T. palustris* (L.) Reichenb. (рис. 1, б), *S. nemorensis* (рис. 1, в), и *S. fluviatilis* Wallr. (рис. 1, г). Для этих видов характерно присутствие флавонолгликозидов более сложной структуры (3-О- биозидо-7-О-моногликозидов кемпферола и кверцетина) и “парных” флавонолгликозидов. Различие же флавоноидного состава проявляется в количественном соотношении отдельных компонентов и присутствии или отсутствии 1-2 компонентов. Так, у *T. palustris* и *S. fluviatilis* содержится по одному дополнительному неидентифицированному флавонолгликозиду, а у *S. nemorensis* 2 дополнительных гликозида. Все дополнительные гликозиды были специфичны только для указанных видов.

Относящиеся к одной секции *S. jacobaea* (рис. 1, д) и *S. erucifolius* (рис. 1, е) существенно отличаются по флавоноидному составу как друг от друга,

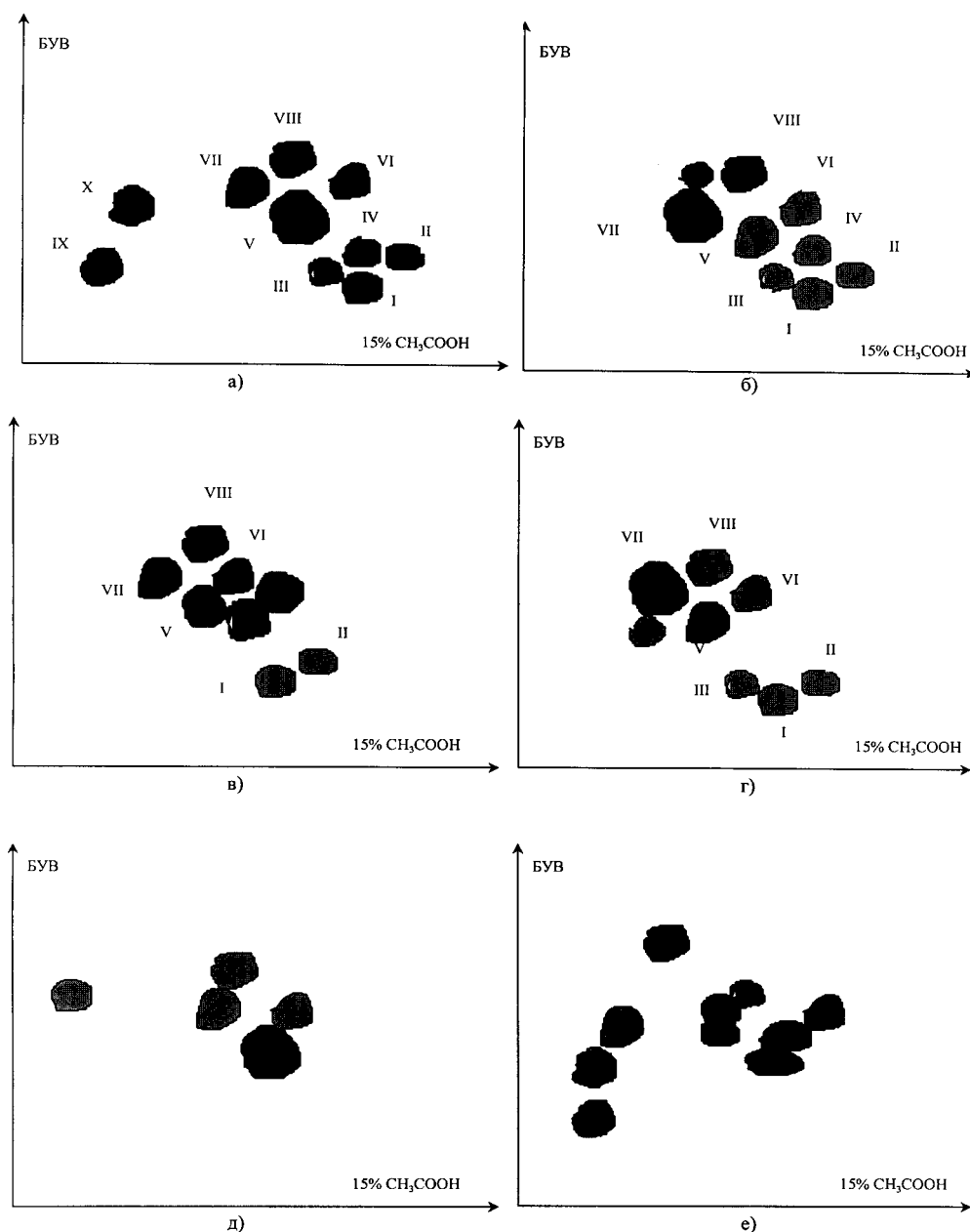


Рис. а – *Tephrosieris integrifolia*; б – *T. palustris*; в – *Senecio nemorensis*; г – *S. fluviatilis*; д – *S. jacobaea*; е – *S. erucifolius*.

I. Кверцетин-3-О-рутинозид-7-О-арабинозид; II. Кемпферол-3-О-рутинозид-7-О-арабинозид; III. Кверцетин-3-О-диглюкозид-7-О-арабинозид; IV. Кемпферол-3-О-диглюкозид-7-О-арабинозид; V. Кверцетин-3-рутинозид; VI. Кемпферол-3-О-рутинозид; VII. Кверцетин-3-О-глюкозид; VIII. Кемпферол-3-О-глюкозид; IX. Кверцетин-7-О-арабинозид; X. Кемпферол-7-О-арабинозид.

так и от видов двух других пар. В составе их флавоноидов нет общих с другими исследованными видами компонентов. Объединяет эти виды только высокое по сравнению с другими видами содержание флавоноидов (табл. 1).

Растения разных популяций одного и того же вида идентичны по качественному составу флавонолгликозидов, но различаются по суммарному содержанию. Так, растения *T. integrifolia*, произрастающие во влажных и затененных местах, содержат значительно меньше флавонолгликозидов по сравнению с растениями, собранными в степных местообитаниях (табл. 1).

Таблица

Содержание флавоногликозидов в разных видах *Senecio* s.l.

№№	Виды крестовника	Содержание флавоноидов, % от массы свежих листьев
1	<i>Tephrosieris integrifolia</i> (степь)	0.31
2	<i>T. integrifolia</i> (сосновый лес)	0.06
3	<i>T. palustris</i>	0.11
4	<i>S. nemorensis</i>	0.10
5	<i>S. fluviatilis</i>	0.31
6	<i>S. jacobaeae</i>	1.51
7	<i>S. erucifolius</i>	1.30

Таким образом, из листьев *T. integrifolia* впервые были выделены и идентифицированы 10 флавонолгликозидов (производных кемпферола и кверцетина), различающихся картиной замещения углеводных остатков. Сравнительный анализ показал сходство флавоноидного состава этого вида и *T. palustris*, что указывает на их филогенетические связи и соответствует данным таксономических исследований. Флавоноидные профили пары *S. nemorensis* – *S. fluviatilis* также показали высокую для видов одной секции степень сходства. Неожиданным оказалось отсутствие значимых различий в флавоноидном составе между двумя этими парами видов, принадлежащими к разным родам. В то же время флавоноидные профили пары *S. jacobaeae* – *S. erucifolius* (секция *Jacobaea* DC.) существенно отличались как от предыдущих четырех видов, так и друг от друга. Эти данные позволяют говорить о гетерогенности рода *Senecio* s. str., его возможной парафилии и согласуются с мнением ряда исследователей о выделении всего подрода *Jacobaea* из рода *Senecio* на основании результатов анализа ДНК (Kadereit et Jeffrey, 1996). Межпопуляционные различия во флавоноидном составе изученных видов были только количественными.

В таксономическом плане данная работа носит предварительный характер, для выяснения связи между флавоноидным составом и систематическим положением таксонов необходимо изучение большего числа видов, включая виды из других регионов.

Авторы выражают глубокую признательность профессору И.М. Красно-

борову за критические замечания при обсуждении материалов статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Вибе Е.И.** Рода Крестовник – *Senecio* L., Пепельник – *Tephrosieris* (Reichenb.) Reichenb. // Флора Сибири. – Новосибирск: Наука, 1997. – Т. 13. – С. 151–169.
- Волхонская Т.А., Ханминчун В.М., Фролова О.И.** Обследование растений горного массива Монгун-Тайга и нагорья Сангилен на содержание флавоноидов // Растительные ресурсы, 1983. – Т. 19, вып. 4. – С. 455–464.
- Гайдук Р.И.** Фармакогностическое исследование крестовника дубравного // Ресурсоведческое и фармакогностическое изучение лекарственной флоры СССР. – М., 1987. – С. 82–86.
- Жанаева Т.А., Минаева В.Г., Запаметов М.Н.** Флавонолпревращающие ферменты володушки золотистой // Физиология и биохимия культурных растений, 1980. – Т. 12, № 6. – С. 625–631.
- Коробков А.А.** Род *Senecio* L. – Крестовник // Арктическая флора СССР. – Л.: Наука, 1987. – Вып. 10. – С. 196–236.
- Красноборов И.М., Ханминчун В.М., Красников А.А., Волхонская Т.А.** О *Saussurea dorogostaiskii* и *S. involucrata* (Asteraceae) в Сибири // Ботанический журнал, 1983, № 12. – С. 1668–1671.
- Минаева В.Г., Волхонская Т.А., Валуцкая А.Г., Киселева А.В.** О количественном определении флавоновых веществ в растениях // Полезные растения природной флоры Сибири. – Новосибирск: Наука, 1967. – С. 273–278.
- Фадеева О.В., Никищенко Т.К.** Флавоноиды *Senecio subdentatus* // Химия природных соединений. 1979, № 4. – С. 576–577.
- Чумбалов Т.К., Фадеева О.В., Никищенко Т.К.** Флавоноиды *Senecio subdentatus* // Химия природных соединений, 1972, № 3. – С. 390.
- Чумбалов Т.К., Фадеева О.В., Никищенко Т.К.** Флавоноиды *Senecio subdentatus* // Химия природных соединений, 1974, № 1. С. 89–90.
- Чумбалов Т.К., Фадеева О.В., Никищенко Т.К.** Флавоноиды *Senecio subdentatus* // Химия природных соединений, 1975, № 6. – С. 802.
- Шишкин Б.К.** Род Крестовник – *Senecio* L. // Флора СССР. М.-Л., 1961. – Т. 26. – С. 699–788.
- Bain J.F., Denford K.E.** Flavonoid variation in the *Senecio streptantifolius* complex // Can. J. Bot. 1985. – Vol. 63. – P. 1685–1690.
- Belenovskaja L.** *Artemisia*: The flavonoids and their systematic value // *Compositae*: Systematics. Proceedings of the International Compositae Conference, Kew, 1994. – Kew, UK. 1996. – Vol. 1. – P. 253–259.
- Боева А.Н.** Еднозамењу на herba *Senecionis vulgaris* у нас // Фармация (НРБ), 1970. Год 20, № 5. – С. 34–40.
- Боева А.Н., Стефанова-Гатева Б., Крутовска Д.Е.** Фармакогностично изучаване на *Senecio erucifolius* L. // Фармация (НРБ), 1979. Год 29, № 2. – С. 32–38.
- Cezard C., Torck M., Pinkas M.** *Senecio cineraria* DC.: preliminary study // Plant med. et phytother., 1984. – Vol. 18, № 3. – P. 160–164.
- Corzilius F.** Uber die Inhaltsstoffe der *Senecio fuchsii* L. // Arch. Pharm. 1957. Bd. 290, H. 8–9. – S. 385–395.
- Glennie C.W., Harborne J.B., Rowley G.D.** Correlations between flavonoid chemistry

and plant geography in the *Senecio radicans* complex. // *Phytochemistry*. 1971. Vol. 10. – P. 2413–2417.

Holub J. New names in Phanerogamae 2 // *Folia geobotanica et phytotaxonomica*, 1973. – Vol. 8. – P. 155–179.

Kadereit J.W., Jeffrey C. A preliminary analysis of cpDNA variation in the tribe *Senecioneae* (*Compositae*). *Compositae: Systematics. Proceedings of the International Compositae Conference*, Kew, 1994. – Kew, UK. 1996. Vol. 1. – P. 349–360.

Kowalska M. *Chem. Abs.* 1970. – Vol. 72, №. 1098375.

Mansour R., Saleh N. Flavonoids of three local *Senecio* species. // *Phytochemistry*., 1981. – Vol. 20. – P. 1180.

Szentavá E., Potěšilová H., Kubiček R. Isolace rutinu ze staríku barbarkolistího (*Senecio erraticus* ssp. *barbareifolius*) // *Chem. Listy*., 1957. – Vol. 51, №. 9. – P. 1767–1769.

Seeligmann P. Flavonoids of the *Compositae* as evolutionary parameters in the tribes which synthesize them: a critical approach. *Compositae: Systematics. Proceedings of the International Compositae Conference*, Kew, 1994. – Kew, UK. 1996. – Vol. 1. – P. 159–167.

Vincent P.L.D. Progress on clarifying the generic concept of *Senecio* based on an extensive world-wide sample of taxa. // *Compositae: Systematics. Proceedings of the International Compositae Conference*, Kew, 1994. – Kew, UK. 1996. – Vol. 1. – P. 597–611.

SUMMARY

Flavonoid profiles are presented for four *Senecio* and two *Tephrosieris* species from Siberia. An attempt was made to find a correlation between flavonoid chemistry and the systematic position of the taxa under study. Ten individual flavonoid components were isolated and identified in the leaves of *T. integrifolia*. Only quantitative interpopulational flavonoid variation was found.