

## ХРОМОСОМНЫЕ ЧИСЛА И ХЕМОСИСТЕМАТИКА

УДК: 582.688.3:577.13

Е.А. Карпова  
А.В. Каракулов

E.A. Karpova  
A.V. Karakulov

### ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЛИЗКОРОДСТВЕННЫХ ВИДОВ РОДА *RHODODENDRON* L. (ERICACEAE)

### PHENOLIC COMPOUNDS OF CLOSELY RELATED *RHODODENDRON* SPECIES (ERICACEAE)

**Аннотация.** Определено содержание основных групп фенольных соединений, изучен состав и содержание агликонов и гликозидов флавоноидов в листьях рододендронов подсекции *Rhodorastra*: *Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum*. Содержание флавоноидов составляет от 1 до 3,5%; оксикоричных кислот – от 0,5 до 1%; суммы фенолкарбоновых кислот и кумаринов – от 0,8 до 1,3%. Максимальные показатели содержания флавоноидов обнаружены у *Rh. ledebourii*; фенолкарбоновых кислот и кумаринов (в том числе оксикоричных кислот) – у *Rh. dauricum*. В экстрактах листьев *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* в свободном виде обнаружены кверцетин и дигидрокверцетин. *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. dauricum* отличаются высоким суммарным содержанием агликонов флавоноидов (около 0,9% от абсолютно-сухой массы), представленных главным образом кверцетином и дигидрокверцетином (у *Rh. dauricum* и мирицетином). Обнаружены определенные отличия видов *Rh. sichotense* и *Rh. dauricum* по составу флавоноидов.

**Ключевые слова:** *Rhododendron*, фенолкарбоновые кислоты, оксикоричные кислоты, флавоноиды, флавонолы, кверцетин, кемпферол, мирицетин, дигидрокверцетин

**Summary.** The content of the major groups of phenolic compounds was determined, composition and content of flavonoid aglycones and glycosides were studied in the leaves of *Rhododendrons* of the subsection *Rhodorastra*: *Rh. dauricum*, *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* and *Rh. mucronulatum*. Flavonoid content varies from 1 to 3,5%; oxycinnamic acids – from 0,5 to 1%, the amount of phenolic acids and coumarins – from 0,8 to 1,3%. Maximum values of the flavonoid content were found in *Rh. ledebourii*; phenolic acids and coumarins (including oxycinnamic acid) – in *Rh. dauricum*. In extracts of leaves of *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* and *Rh. mucronulatum* the free forms of quercetin and dihydroquercetin were discovered. *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* and *Rh. dauricum* have a high content of total flavonoid aglycones (about 0,9% of absolutely dry weight) represented mainly by quercetin and dihydroquercetin (in *Rh. dauricum* and myricetin). Definite distinctions of *Rh. sichotense* and *Rh. dauricum* in flavonoids composition are detected.

**Key words:** *Rhododendron*, phenolic acids, hydroxy-cinnamic acid, flavonoids, flavonols, quercetin, kaempferol, myricetin, dihydroquercetin.

В роде *Rhododendron* L. существует много групп близкородственных видов, таксономическое положение которых оставляет много вопросов. Одной из таких групп являются *Rhododendron dauricum* L., *Rh. ledebourii* Pojark., *Rh. sichotense* Pojark. и *Rh. mucronulatum* Turcz., относящиеся к подроду *Rhododendron*, секции *Rho-*

*dodendron*, подсекции *Rhodorastra* (Chamberlain, 1996). Указанные виды слабо различаются по морфологическим признакам, кроме того, они очень полиморфны. В связи с этим их то признают самостоятельными видами (Александрова, 1975; Пояркова, 1952), то объединяют в один – *Rh. dauricum* (Коропачинский, Встовская, 2002).

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101; 630090, Новосибирск, Россия;  
e-mail: karyevg@mail.ru  
Central Siberian Botanical Garden, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Zolotodolinskaya str., 101; 630090, Novosibirsk, Russia

Поступило в редакцию 29.06.2011 г.

Submitted 29.06.2011

Ранее делались попытки уточнения системы подсемейства *Rhodorastra* на основе сравнительного изучения состава эфирных масел (Белоусов и др., 2000). Представляется интересным дополнить выявленные различия изучением состава и содержания флавоноидов в листьях рододендронов.

Белоусов и др. (2000) на основе анализа микроскопической структуры этой группы видов отметил и наличие двух хорошо различимых групп: восточно-сибирской, объединяющей близкие по анатомо-морфологической структуре и ареалу *Rh. ledebourii* и *Rh. dauricum*, и приморской, объединяющей *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum*. При этом были выделены четко выраженные различия всех четырех видов рододендронов по этим признакам. Однако ими также была отмечена близость по морфологии высокогорных видов *Rh. ledebourii* и *Rh. sichotense*, предложена гипотеза о вторичном характере этого сходства и обусловленности его воздействием сходных экологических факторов. Ими также было показано сходство базового набора компонентов эфирных масел этих видов между собой и наличие заметных различий в составе масел.

В составе фенольных соединений видов рода *Rhododendron* обнаружены арбутин, фенолкарбоновые кислоты (протокатеховая, ванилиновая, п-гидроксibenзойная, п-кумаровая, кофейная, феруловая), кумарины (скополетин, умбеллиферон), флавоноиды. Рододендроны подсемейства *Rhodorastra* содержат флавоноиды, по химической структуре относящиеся к флавонолам и флавононолам. В наземной части растений *Rh. ledebourii* обнаружены агликоны флавонолов – кверцетин, мирицетин и их гликозиды – гиперин, авикулярин; в наземной части растений *Rh. dauricum* и *Rh. mucronulatum* найдены также гликозид кверцетина гиперозид, гликозид кемпферола астрагалин, а также дигидрокверцетин и его гликозиды (Растительные ресурсы России, 2009; Cao et al., 2001). Флавоноиды *Rh. sichotense* исследованы слабо.

Целью исследования является сравнительное изучение состава и содержания феноль-

ных соединений нативного и гидролизованного экстрактов листьев рододендронов в связи с их систематическим положением.

**Материалы и методы.** Содержание фенольных соединений определяли в листьях образцов из естественных популяций: *Rh. ledebourii* – с Чергинского хребта (Республика Алтай), *Rh. dauricum* с Байкальского хребта (Республика Бурятия), *Rh. mucronulatum* с полуострова Муравьева-Амурского и *Rh. sichotense* с восточных склонов хребта Сихоте-Алинь.

Содержание суммы фенолкарбоновых кислот и кумаринов (в пересчете на коричную кислоту) (Жукова и др., 2006), оксикоричных кислот (в пересчете на кофейную кислоту) (Ларькина и др., 2008) и флавоноидов (в пересчете на рутин) (Высочина, 2004) определяли хромато-спектрофотометрическим методом.

Для двумерной хроматографии экстрактов на бумаге использовали системы: н-бутанол – уксусная кислота – вода (40:12:28) (первое направление) и дистиллированная вода (второе направление). Оптическую плотность полученных элюатов определяли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 365 нм (для флавоноидов), 270 нм (для суммы фенолкарбоновых кислот, их производных и кумаринов) и 325 нм (для оксикоричных кислот). Для построения калибровочного графика использовали раствор рутина в 40% этаноле и коричной кислоты в 70% этаноле. Для вычисления содержания суммы оксикоричных кислот использовали удельный коэффициент поглощения кофейной кислоты при 325 нм, равный 782 (Ларькина и др., 2008).

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

Таблица 1

Содержание фенольных соединений в листьях исследованных видов рода *Rhododendron* (% от абсолютно сухой массы)

Вид	Флавоноиды	Сумма фенолкарбоновых кислот и кумаринов	Сумма оксикоричных кислот
<i>Rh. ledebourii</i>	3,50	0,83	0,73
<i>Rh. sichotense</i>	3,42	1,25	0,90
<i>Rh. mucronulatum</i>	1,06	0,85	0,49
<i>Rh. dauricum</i>	0,97	1,61	0,98

образцов применяли препараты кверцетина и кемпферола производства фирмы «Fluka».

На основе хроматографических данных были рассчитаны коэффициенты парного (PA) и группового (GA) сходства (Ellison et al., 1962; Suresh, Pandey, 2003) по следующим формулам:

$PA, \% = n \times 100 / N$ , где: n – количество компонентов, общих в видах 1 и 2, N – общее количество компонентов.

$GA, \% = \sum PA + 100\%$

**Результаты и обсуждение.** Результаты исследований (табл. 1) свидетельствуют, что содержание флавоноидов в листьях растений исследованных видов составляет от 1 до 3,5%, содержание оксикоричных кислот – от 0,5 до 1%, содержание суммы фенолкарбоновых кислот и кумаринов – от 0,8 до 1,3 %.

*Rh. sichotense* обладает высокими показателями содержания всех изученных групп фенольных соединений. Максимальные показатели содержания флавоноидов обнаружены у *Rh. ledebourii*, содержания фенолкарбоновых кислот и кумаринов (в том числе оксикоричных кислот) – у *Rh. dauricum*.

Методом ВЭЖХ (Высокоэффективной Жидкостной Хроматографии) в экстрактах листьев изучаемых видов обнаружено 28 соединений. Сопоставление времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектрами позволило идентифицировать свободные агликоны: кверцетин, дигидрокверцетин, и гликозиды кверцетина – кверцитрин, рутин и гиперозид.

У видов *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* в свободном виде обнаружены кверцетин и дигидрокверцетин (в сумме до 0,1%), в экстракте *Rh. dauricum* – незначительное количество кверцетина.

Сумма кверцитрина, рутина и гиперозида в исследованных видах составила 0,5% (*Rh. dauricum*) – 1,2% (*Rh. ledebourii*) (табл. 2).

Степень парного сходства исследованных видов по составу фенольных соединений экстра-

ктов растений составила 68–79% (табл. 3). Максимальное парное сходство обнаружено у пары *Rh. ledebourii* – *Rh. sichotense*. Степень группового сходства видов различается незначительно. У *Rh. sichotense* она несколько выше (325%) по сравнению с остальными видами (318%).

В гидролизатах листьев изучаемых видов рода *Rhododendron* обнаружено 12 соединений, 6 из которых в соответствии с величинами максимумов УФ-спектров отнесены к флавоноидам (Клышев и др., 1978; Mabry et al., 1970). Сопоставление времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектрами позволило идентифицировать 4 из них: кверцетин, кемпферол, мирицетин и дигидрокверцетин (табл. 4). Агликоны II и VI по спектральным характеристикам предположительно отнесены к флавонолам (Клышев и др., 1978; Mabry et al., 1970).

Содержание агликонов в гидролизатах исследованных видов варьирует от 0,4 (*Rh. mucronulatum*) до 1% (*Rh. ledebourii*) (рис.). Основными агликоновыми компонентами гидролизатов у видов *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* являются кверцетин и дигидрокверцетин. *Rh. dauricum* содержит наиболее сбалансированный и полный набор агликонов с максимальным содержанием мирицетина (0,15%) и агликona II (0,28%). Максимальное содержание кверцетина обнаружено в гидролизате *Rh. ledebourii* (0,91%). Относительно высокое содержание кверцетина (0,71%) и дигидрокверцетина (0,25%) найдено у *Rh. sichotense*.

Содержание свободных агликонов в сумме у *Rh. dauricum*, *Rh. sichotense*, *Rh. ledebourii* и *Rh. mucronulatum* (табл. 2, рис.) составляет 0,9, 8, 13 и 20% соответственно.

Диапазон варьирования парного сходства видов по составу фенольных соединений гидролизатов совпадает с диапазоном варьирования по составу экстрактов 69–77% (табл. 5). Однако в этом случае сходство пары *Rh. sichotense* – *Rh.*

Таблица 2

Содержание свободных агликонов и гликозидов флавоноидов в экстрактах листьев представителей рода *Rhododendron* (% от абсолютно сухой массы)

Вид	Кверцетин	Дигидро-кверцетин	Сумма агликонов	Гиперозид	Рутин	Кверцитрин	Сумма гликозидов
<i>Rh. ledebourii</i>	0,02	0,12	0,14	0,44	0,05	0,68	1,17
<i>Rh. sichotense</i>	0,01	0,07	0,08	0,78	0,09	0,11	0,98
<i>Rh. mucronulatum</i>	0,02	0,07	0,09	0,06	0,01	0,007	0,08
<i>Rh. dauricum</i>	0,008	0,00	0,008	0,51	0,00	0,00	0,51

Таблица 3

Парное и групповое сходство видов *Rhododendron* по составу фенольных соединений экстрактов листьев (%)

Виды	<i>Rh. ledebourii</i>	<i>Rh. sichotense</i>	<i>Rh. mucronulatum</i>	<i>Rh. dauricum</i>	Коэффициент группового сходства
<i>Rh. ledebourii</i>	100	78,6	71,4	67,9	317,9
<i>Rh. sichotense</i>		100	71,4	75,0	325,0
<i>Rh. mucronulatum</i>			100	75,0	317,9
<i>Rh. dauricum</i>				100	317,9

*ledebourii* ниже, чем *Rh. sichotense* – *Rh. mucronulatum* и *Rh. sichotense* – *Rh. dauricum*.

Таким образом, проведенное исследование выявило определенные отличия в составе фенольных соединений близкородственных видов подсекции *Rhodorastra*. По базовому составу флавоноидов *Rh. sichotense* отличается от остальных видов отсутствием в составе агликонов мирицетина, а *Rh. dauricum* – отсутствием гликозидов кверцетина рутина и кверцитрина. С точки зрения хемотаксономии, состав агликонов флавоноидов имеет более высокую стабильность и таксономическую значимость, чем состав гликозидов (Высочина, 2004). Поэтому в соответствии с полученными данными по составу флавоноидов вид *Rh. sichotense* следует признать наиболее отличным. Следует отметить, что полученные данные не позволяют сделать окончательных выводов и требуют проведения дополнительных исследований для исключения фактора модификационной изменчивости.

**Выводы.** Содержание флавоноидов в листьях рододендронов подсекции *Rhodorastra*

составляет от 1 до 3,5%; оксикоричных кислот – от 0,5 до 1%; суммы фенолкарбоновых кислот и кумаринов – от 0,8 до 1,3%. Максимальные показатели содержания флавоноидов обнаружены у *Rh. ledebourii*; фенолкарбоновых кислот и кумаринов (в том числе оксикоричных кислот) – у *Rh. dauricum*.

В экстрактах листьев *Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. mucronulatum* в свободном виде обнаружены кверцетин и дигидрокверцетин.

*Rh. ledebourii*, *Rh. sichotense* и *Rh. dauricum* отличаются высоким суммарным содержанием агликонов флавоноидов (около 0,9% от абсолютно-сухой массы), представленных главным образом кверцетином и дигидрокверцетином (у *R. dauricum* и мирицетином).

Степень парного сходства исследованных видов по составу фенольных соединений экстрактов и гидролизатов составляет 70–80%.

Выявлены отличия *Rh. dauricum* от остальных видов по составу гликозидов флавоноидов и *Rh. sichotense* – по составу агликонов флавоноидов.

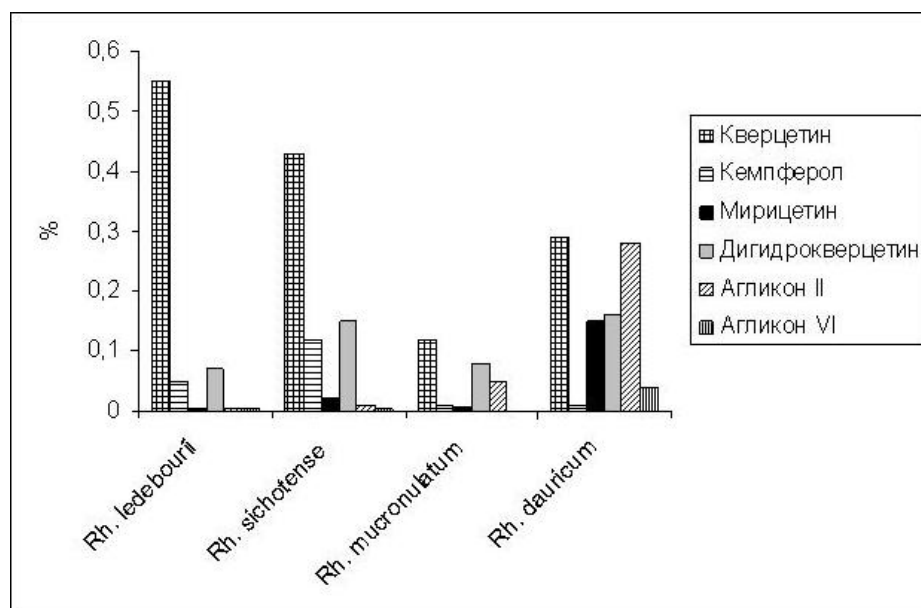


Рис. Содержание агликонов флавоноидов в гидролизатах листьев видов рода *Rhododendron* (% от абсолютно сухой массы).

Таблица 4

Хроматографические и спектральные характеристики флавоноидов гидролизатов листьев представителей рода *Rhododendron*

Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	$\lambda_{\max}$ , нм
1	Дигидрокверцетин	2,5	290
2	Агликон II	2,9	270, 360
4	Мирицетин	3,8	255, 375
6	Агликон VI	4,6	270,350
8	Кверцетин	6,6	256,370
11	Кемпферол	11,2	269,372

Таблица 5

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

Виды	<i>Rh. ledebourii</i>	<i>Rh. sichotense</i>	<i>Rh. mucronulatum</i>	<i>Rh. dauricum</i>	Коэффициент группового сходства
<i>Rh. ledebourii</i>	100	69,2	76,9	76,9	323,1
<i>Rh. sichotense</i>		100	76,9	76,9	323,1
<i>Rh. mucronulatum</i>			100	69,2	323,1
<i>Rh. dauricum</i>				100	323,1

#### ЛИТЕРАТУРА

- Александрова М.С.* Рододендроны природной флоры СССР. – М., 1975. – 112 с.
- Белоусов М.В., Басова Е.В., Юсубов М.С., Березовская Т.П., Покровский Л.М., Ткачев А.В.* Эфирные масла некоторых видов рода *Rhododendron* L. // Химия растительного сырья, 2000. – № 3. – С. 45–64.
- Высочина Г.И.* Фенольные соединения в систематике и филогении семейства гречишных. – Новосибирск, 2004. – 240 с.
- Жукова О.Л., Абрамов А.А., Даргаева Т.Д., Маркарян А.А.* Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия, 2006. – Т. 47, № 5. – С. 342–345.
- Коропачинский И.Ю., Встовская Т.Н.* Древесные растения Азиатской России. – Новосибирск, 2002. – 707 с.
- Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В.* Изучение динамики накопления фенолкарбоновых кислот в надземной части василька шероховатого // Химия растительного сырья, 2008. – № 3. – С. 71–74.
- Пояркова А.И.* Сем. Ericaceae DC. // Флора СССР. – М.-Л., 1952. – Т. 18. – С. 22–93.
- Растительные ресурсы России. Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 2. Семейства Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae / Отв. ред. А.Л. Буданцев. – СПб.-М., 2009. – 513 с.
- 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. – P. 153–157.
- Chamberlain D.* The genus *Rhododendron*, its classification and synonymy. – Edinburgh, 1996. – 181 p.
- 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, № 6. – P. 599–604.
- Suresh N.B., Pandey V.S.* Silica gel chromatographic study of phenolic compounds in some cultivated cucurbits // Himalayan Journal of Sciences, 2003. – Vol. 1, № 2. – P. 123–125.