

ЭКОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЛАСТИЧНОСТИ СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ У МОЖЖЕВЕЛЬНИКА КАЗАЦКОГО *JUNIPERUS SABINA L.* В УСЛОВИЯХ ЮЖНОГО УРАЛА

Статья посвящена вопросам изучения пластичности состава флавоноидов, синтезируемых растениями можжевельника казацкого - *Juniperus sabina L.* на Южном Урале. На основании полученных данных авторами сделаны выводы о возможности существования модификации флавоноидов у можжевельника, что может сказаться на биологической активности этих веществ и даже на появлении новых соединений.

Ключевые слова: флавоноиды, можжевельник казацкий, ВЭЖХ.

Специализированный метаболизм растений отличается чрезвычайной пластичностью. По современным представлениям это связано с достаточной легкостью для растений их химической модификации в ходе метаболизма. При этом биосинтез специализированных компонентов и их распределение по растению зачастую очень сложно связаны между собой.

Среди компонентов специализированного метаболизма растений фенольные соединения и особенно вещества флавоноидной природы являются одними из наиболее многочисленных. При этом установлено, что распространенность разных классов флавоноидов неодинакова. Некоторые группы флавоноидов обнаружены у ограниченного списка видов растений, другие же наоборот, считаются повсеместно распространенными, хотя содержание их в разных объектах различается. Примером такой распространенной группы веществ являются флавонолы кверцетиновой природы.

При этом досконально описан состав накапливаемых флавоноидов у очень ограниченного списка видов. У большинства высших растений особенности метаболизма и накопления флавоноидов практически не изучены. Поэтому изучение видоспецифичных особенностей накопления флавоноидов, а также регуляции метаболизма этих соединений, представляет большой научно-практический интерес.

Особенный интерес представляет изучение влияния внешних условий на накопление растениями тех или иных флавоноидов. Среди других видов растений большой научный интерес представляет можжевельник казацкий - *Juniperus sabina L.* - из семейства кипарисовые - перспективное лекарственное растение. Этот вид имеет широкое

распространение в составе петрофитных сообществ на щебнистых и каменистых почвах [4], в сухих степях, на выбитых пастбищах и отвалах. Хотя *Juniperus sabina L.* широко распространен на Южном Урале, очень мало сведений о биологии, экологии и пластичности химического составе этого вида в условиях Южного Урала.

Причина такого разнообразия флавоноидов заключается в том, что при их биосинтезе изначально небольшой перечень исходных базовых молекул претерпевает следующие виды модификаций:

Связанные с модификацией самой базовой молекулы: гидроксילирование и метоксизамещение.

Связанные с присоединением дополнительных молекул: в первую очередь – различные виды гликозилирования и менее распространенные случаи образования бинарных молекул – ацилирование, пренилирование и т.д.

В результате теоретический подсчет возможных вариантов гидроксילирования, метоксильирования, гликозилирования и других аналогичных способов модификации в базовых структурах флавоноидов показывает, что число производных может превысить 20 миллионов соединений [2, с.424]

Исследуемые образцы Можжевельника казацкого для химического анализа были собраны в 6 популяциях (ЦП) на территории Республики Башкортостан в градиентах 51° 51' 30" - 53° 0' 20" Северной широты и 56° 43' 30" - 58° 22' 50" восточной долготы.

Содержание рутина и кверцетина методом ВЭЖХ проводили в лаборатории органической химии Башгосуниверситета в системе растворителей 0,2% раствор трифторуксусной. к-ты (60%),

и ацетонитрил (40%) при длине волны 360 нм с использованием флуориметрического детектора.

Количество метаболитов, зарегистрированных методом ВЭЖХ в шишкоягодах растений из различных популяций, варьирует от 46,5% до 70% от максимально возможного количества, которое составляет 43 соединения. Количество метаболитов, зарегистрированных у растений можжевельника различных популяций в хвое и стеблях, сильно различается в зависимости от половой принадлежности растения: у женских растений в хвое показатель варьирует от 43% до 52% от максимально возможного (42 вещества), у мужских растений от 38% и до 50% от максимального значения (40 веществ). Наиболее выраженная степень вариации обнаруживается для стеблей: вариабельность химического состава метаболитов у женских растений составила от 32,5% до 55% (от общего количества веществ, равного 51), у мужских растений от 39% до 55%, при общем количестве в 60 соединений.

Таким образом, максимальная пластичность химического состава по популяциям была обнаружена у женских растений в шишкоягодах и стеблях. Минимальная пластичность состава метаболитов обнаружена в хвое женских растений. Мужские растения занимают промежуточную позицию по вариабельности состава.

Среди флавоноидов, обнаруженных в образцах методом ВЭЖХ выявлены рутин, изокверцетин и кверцетин. Кроме того, подобранные ус-

ловия (соотношение растворителей и спектр регистрируемой флуоресценции) дают основание предполагать, что большая часть из выделенных но пока не идентифицированных веществ также могут являться флавоноидами. (рис 1)

На основании анализа данных ВЭЖХ можно сделать следующие наблюдения:

Во первых, у флавонолов группы кверцетина время выхода вещества зависит от наличия присоединенных к молекуле углеводов и от их количества. Так, молекула рутина, обладающая двумя углеводными остатками, имеет более раннее время выхода, чем, моногликозид изокверцетин. Изокверцетин же в свою очередь опережает негликозилированный кверцетин (рис.1,2). Это, очевидно, связано с тем что молекулы углеводов богаты полярными группировками, которые обеспечивают хорошую подвижность молекул.

Во вторых – аналогичные явления могут наблюдаться и при присоединении полярных группировок (например, гидроксила) и к агликоновой части флавонолов. В результате можно предположить что например кемпферол (3 гидроксильный группы) будет иметь подвижность меньшую чем кверцетин (4 группы), а мирицетин – наоборот, большую (5 групп) (рис 1-2).

Таким образом, метаболизм специализированного обмена можжевельника казацкого может быть существенно модифицирован в ходе реализации целого спектра биохимических событий. Учитывая, что во многих случаях физио-

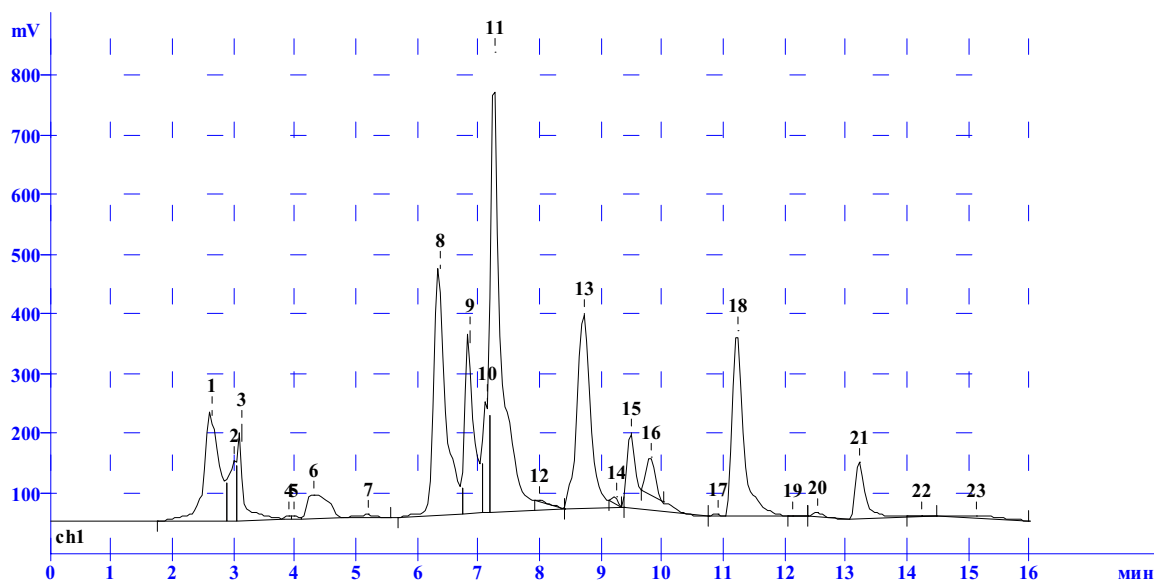


Рисунок 1. Пример хроматограммы экстракта из стеблей мужских растений *Juniperus sabina* L.

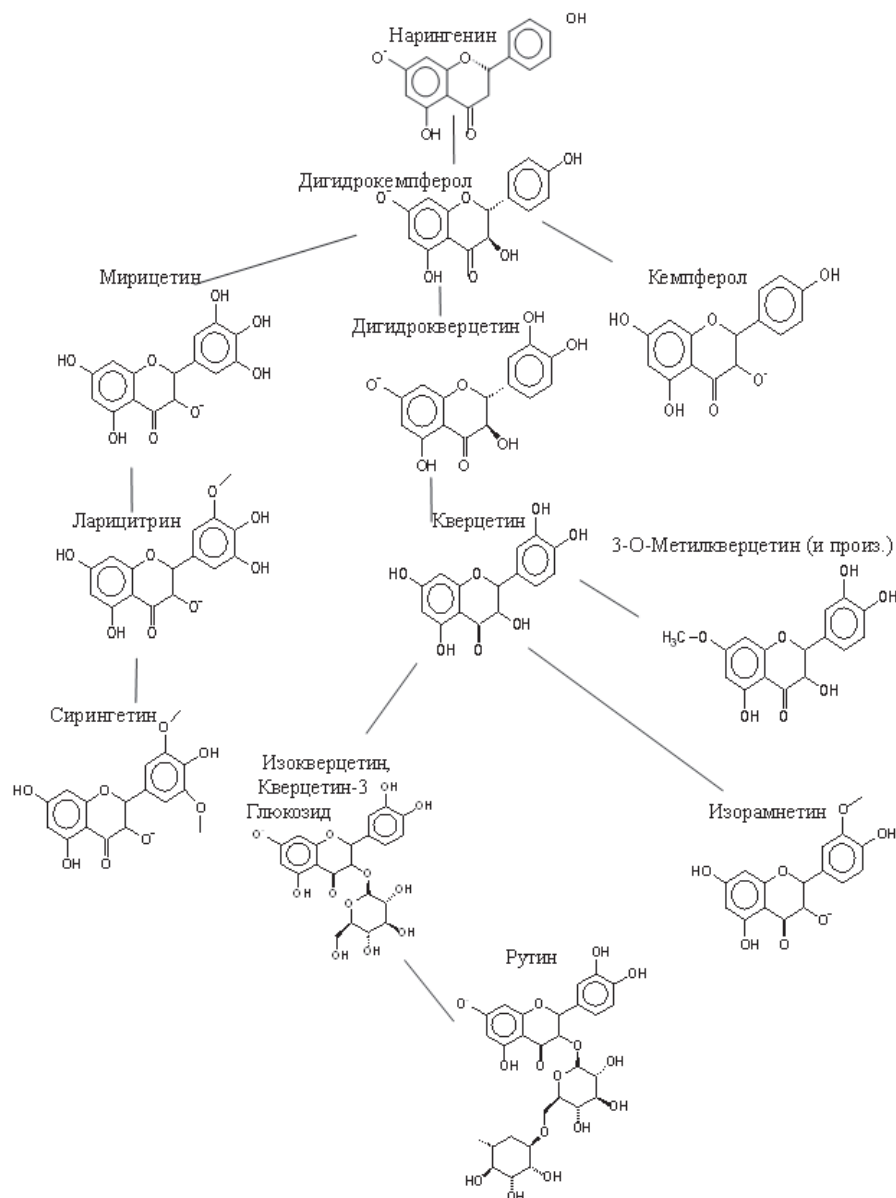


Рисунок 2. Метаболическая связь основных флавонолов группы кверцетина

логическая активность какой-либо молекулы может заметно измениться после присоединения радикала или иной реакции, расширение числа модификаций молекул специализированного об-

мена следует рассматривать как основание для поиска веществ, обладающих повышенной или модифицированной физиологической активностью по сравнению с исходной молекулой.

Список использованной литературы:

1. Государственная фармакопея СССР. XI изд. – М.: Медицина, 1990. – 573 с.
2. Тюкавина Н.А. и др. Органическая химия. Спец курс в 2 кн. Кн.2. М.:Дрофа, 2008.-592:илл
3. Усманов И. Ю., Баширова Р.М., Янтурин С.И. Новые лекарственные вещества растительного происхождения: биология и перспектива поиска на Южном Урале// Вестник АН РБ 2000. Т 5 № 4
4. Щербаков А.В., Усманов И.Ю., Нуриев И.Ф. Биохимия вторичного метаболизма. Учебное пособие., Уфа, Изд-во БашГУ, 2001.-56 с.
5. Adams, R. R. 1998. The leaf essential oils and chemotaxonomy of *Juniperus* sect. *Juniperus*. *Biochemical Systematics and Ecology* 26:637-645.
6. Adams, R. P. 2000b. Systematics of *Juniperus* section *Juniperus* based on leaf essential oils and RAPD DNA fingerprinting. *Biochem. Syst. Ecol.* 28: 515-528.
7. Adams, R. P., Ram N. Pandey, Jerry W. Leverenz, Norman Dignard, Kenneth Hoegh and Thor Thorfinnsson. 2003. Pan-Arctic variation in *Juniperus communis*: Historical Biogeography based on DNA fingerprinting. *BSE* 31:181-192
8. Dembitsky, V.M., Abu Ali, H., Srebnik, M. (2005) Synthesis of selected biologically active compounds via allylboration, in: *Contemporary Aspects of Boron: Chemistry and Applications*. Chapter 4, pp. 299-336