

Изменчивость содержания химических элементов и биологически активных полифенолов в органах *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (Caprifoliaceae) в высотном градиенте

И. Г. БОЯРСКИХ^{1, 2}, А. И. СЫСО², Т. И. СИРОМЛЯ²

¹Центральный сибирский ботанический сад СО РАН
630090, Новосибирск, ул. Золотодолинская, 101
E-mail: irina_2302@mail.ru

²Институт почвоведения и агрохимии СО РАН
630099, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 8/2

Статья поступила 27.03.2019

После доработки 17.05.2019

Принята к печати 20.05.2019

АННОТАЦИЯ

Изучена изменчивость в высотном градиенте содержания макро- и микроэлементов, а также индивидуально-группового состава флавоноидов и гидроксикоричных кислот в органах растений природной популяции *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* Горного Алтая (Семинский хребет). Установлены статистически значимые положительные корреляции между высотой места произрастания растений и содержанием Cu в листьях, Ca, Zn и Cd в стеблях и интенсивности поглощения K и Na листьями растений. В высотном градиенте с высотой достоверно уменьшалась величина соотношения содержаний в листьях Fe/Mn. Основные полифенольные компоненты экстрактов листьев *L. caerulea* subsp. *altaica* по высотному профилю изменялись в следующих пределах: производные гидроксикоричных кислот (хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты) – 1176–3216 мг/100 г, флавонолы (гликозиды кверцетина) – 342–1442 мг/100 г, флавоны (гликозиды лютеолина и апигенина) – 757–1988 мг/100 г. Для флавонов установлены положительные статистически значимые корреляции с высотой произрастания растений. Содержание флавонолов, напротив, достоверно снижалось по мере увеличения высоты. Уровни накопления флавонов и флавонолов связаны статистически значимыми разнонаправленными корреляциями с содержанием Cu в листьях, Ca, Zn и Cd в стеблях, а также соотношениями K/Na в листьях и K/Ca в стеблях. Для производных гидроксикоричных кислот отмечались достоверные зависимости с интенсивностью накопления в органах биофильных элементов Ca, K, Mg, Zn, Mn, Sr и Cd, а также соотношениями K/Ca, Ca/Na и Cu/Zn в листьях.

Ключевые слова: *Lonicera caerulea*, высотный градиент, макро- и микроэлементы, флавонолы, флавоны, гидроксикоричные кислоты.

Lonicera caerulea L. (жимолость синяя) семейства Caprifoliaceae – вид, широко распространенный в умеренной зоне Евразии и Северной Америки. Плоды *L. caerulea* могут быть

перспективным источником стимулирующих здоровье компонентов – витамина С, биологически активных фенольных соединений (ФС) [Palikova et al., 2008; Боярских и др., 2014;

Cell et al., 2014; Kucharska et al., 2017], иридоидов [Kucharska et al., 2017; Oszmiański, Kucharska, 2018], макро- и микроэлементов [Боярских и др., 2013]. Проявляют антиоксидантную, противовоспалительную [Rupasinghe et al., 2015; Wu et al., 2017], иммуномодулирующую, противовирусную [Svarcova et al., 2007], антибактериальную [Kula et al., 2013; Celli et al., 2014], противогрибковую [Palikova et al., 2008] и другие виды активности, благодаря которой плоды *L. caerulea* могут быть использованы как источник природных антиоксидантов, красителей и как функциональный компонент продуктов питания. Они представляют собой полезное дополнение для профилактики ряда хронических заболеваний, например, сахарного диабета, рака, сердечно-сосудистых и нейродегенеративных заболеваний [Jurikova et al., 2012].

Количественные показатели индивидуально-группового состава ФС имеют значительные различия в зависимости от условий места произрастания *L. caerulea* [Боярских и др., 2014, 2016, 2018; Senica et al., 2018]. В природных популяциях алтайского подвида жимолости синей (*L. caerulea* subsp. *altaica* (Pall.) Gladkova) в экстрактах плодов содержание антоцианов (в основном – цианидина глюкозид) изменялось в пределах 353–3309 мг/100 г, флавонолов (рутинозид и гликозиды кверцетина) – 22–186 мг/100 г, флавонов (рутинозид и гликозиды лютеолина, гликозиды апигенина, лютеолин, апигенин) – 16–91 мг/100 г, производных гидроксикоричной кислоты (ГКК) (хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеилхинная кислоты) – 43–571 мг/100 г. В листьях содержание производных ГКК варьирует в пределах 293–5520 мг/100 г, флавонолов – 82–1489 мг/100 г и флавонов – 561–5447 мг/100 г. Между содержанием отдельных классов ФС в плодах и листьях существует достоверная зависимость [Боярских и др., 2014].

Актуальным направлением исследований продолжает оставаться выявление экологических критериев для отбора хозяйственно-ценных популяций лекарственных и пищевых видов растений и изучение взаимосвязи между экотипом растения и его биохимическим составом. До сих пор недостаточно изучено изменение профилей вторичных метаболитов в растениях разных высотных поясов, где гидротермические и другие условия произрас-

тания существенно различаются. Полученные результаты исследований говорят о достоверной связи между высотой над уровнем моря места сбора растений и содержанием флавоноидов, но в одних случаях зависимость была положительной [Alonso-Amelot et al., 2007; Ganzera et al., 2008; Xenophontos et al., 2008; Ni et al., 2013; Senica et al., 2017], в других отмечалась разнонаправленная зависимость с содержанием отдельных компонентов и классов полифенолов [Spitaler et al., 2006; Rieger et al., 2008; Храмова, 2014; Вагабова и др., 2015]. Показана видовая специфичность изменения профиля ФС в высотном градиенте [Чанишвили и др., 2007; Sharaf et al., 2013], а также разнонаправленная зависимость между высотой места произрастания растений и содержанием ФС в листьях и кутикулах листьев [Bernal et al., 2013].

С увеличением высоты над уровнем моря местообитания растений изменяется широкий спектр климатических условий их произрастания [Körner, 1999]. Большинство исследователей предполагают, что основным фактором, влияющим на положительную зависимость между содержанием ФС и высотой места произрастания растений, является УФ-В-излучение на больших высотах [Spitaler et al., 2006; Alonso-Amelot et al., 2007]. Однако В. Билгер с соавторами [Bilger et al., 2007] продемонстрировали, что понижение температуры в период роста растений вызывает увеличение скорости биосинтеза ФС у различных видов растений даже в отсутствие УФ-В-излучения. Вместе с тем при изменении гидротермического режима изменяется подвижность и, соответственно, доступность для растений химических элементов [Сысо и др., 2014], и данный фактор может также влиять на изменение вторичного метаболизма растений [Боярских и др., 2016].

Предыдущие исследования высотной изменчивости ФС в популяции *L. caerulea* subsp. *altaica* показали выраженную высотную вариацию индивидуально-группового состава ФС в листьях растений [Овчинников и др., 2017].

Цель данной работы – изучение в высотном градиенте популяционной изменчивости содержания макро- и микроэлементов в стеблях и листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* в связи с индивидуально-групповым составом ФС в природной популяции Горного Алтая (Семинский хребет).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на северном макросклоне Семиного хребта (Республика Алтай, Онгудайский р-он) в пределах геоботанической подпровинции Центрального Алтая [Куминова, 1960]. Сопряженный отбор проб почвенных и растительных образцов (листья и стебли) проводили в период созревания плодов в пределах одной популяции *L. caerulea* subsp. *altaica* на высотном профиле 1285–1750 м над ур. м. Микропопуляция 1 — на высоте 1285 м над ур. м. в березово-лиственничном осоково-разнотравном лесу; микропопуляция 2 — 1375 м над ур. м. в лиственнично-кедрово-еловом разнотравном лесу; микропопуляция 3 — 1550 м над ур. м. в кедровом разнотравном лесу; микропопуляция 4 — 1618 м над ур. м. в кедровом осоково-разнотравном лесу; микропопуляция 5 — 1688 м над ур. м. в кедрово-лиственничном разнотравном редколесье; микропопуляция 6 — 1750 м над ур. м. в субальпийском кедровом зеленомошном лесу. В связи с очень низкой продуктивностью растений в отдельных микропопуляциях исследование плодов не проводилось.

После сбора растительные и почвенные пробы высушивали в естественных условиях до воздушно-сухого состояния и измельчали. Подвижные формы элементов из почв извлекали ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН 4,8). Содержание макро- и микроэлементов в листьях и стеблях *L. caerulea* subsp. *altaica* определяли после их предварительного озоления в муфельной печи при температуре 500 °С и последующего разложения золы концентрированными кислотами (HNO₃, HCl) и 30%-м раствором H₂O₂. В экстрактах из почв и растворе золы растений концентрацию K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Li, Sr измеряли атомно-абсорбционным методом. В качестве стандартов использовались образцы дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы САДПП-09/3 (ОСО № 18809), чернозема выщелоченного среднесуглинистого САЧВП-05/2 (ОСО № 28813), травяной муки злаковой (гранулированной) (ТМЗг-01) ОСО № 10-176-2011 и листа березы (ЛБ-1) ГСО 8923-2007. Полученные результаты определения химических элементов в стандартных образцах укладывались в их аттестованные значения. Интенсивность био-

логического накопления элементов листьями жимолости оценивали по значениям коэффициентов биологического накопления (КБН) (они же — коэффициенты биогеохимической подвижности [Перельман, Касимов, 1999]), рассчитываемых как отношение содержания элемента в сухом веществе растений к концентрации подвижной формы элемента в почве, извлекаемой из почвы ацетатно-аммонийным буфером.

Содержание флавоноидов и ГКК в листьях и плодах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для получения экстрактов листьев точную навеску измельченного сырья (около 0,5 г) исчерпывающе экстрагировали 70%-м этанолом на водяной бане при температуре кипения растворителя. Перед анализом проводили пробоподготовку образца методом твердофазной экстракции: охлажденный экстракт пропускали через концентрирующий патрон Диапак С16 (ЗАО «БиоХимМак») для освобождения от примесей гидрофильной природы, промывали 70%-м, затем 96%-м этанолом. Для работы брали объединенные фракции.

Идентификацию отдельных компонентов анализируемых экстрактов и оценку их относительного содержания проводили с помощью ВЭЖХ-МС анализа. В состав системы для ВЭЖХ-МС анализа входили: жидкостный хроматограф Agilent 1200 (с диодно-матричным детектором) и гибридный квадруполь-время-пролетный 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-спектр (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 отношения массы к заряду $m/z = 100-1000$; поток газа-осушителя (азот) — 8 л/мин, его температура — 240 °С, давление на распылителе — 2,0 бар. Сравни-

тельный анализ содержания индивидуально-группового состава фенольных соединений экстрактов листьев растений проводили по площадям хроматографических пиков при длине волны 340/32 нм.

С использованием стандартных образцов рутина и хлорогеновой кислоты определено содержание 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 сум-

му неохлорогеновой, дикофеилхинной и хлорогеновой кислот и их изомеров.

Для оценки корреляционной связи между содержанием макро- и микроэлементов в вегетативных органах растений и уровнем накопления в них отдельных классов полифенолов использовали критерий Стьюдента [Glantz, 2012]. Статистический анализ полученных данных выполнен с применением пакетов прикладных программ Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы почв, отобранных по вертикальному профилю исследуемого участка, отличались по минеральному составу (рис. 1). Достоверно уменьшалось с высотой содержание подвижной формы калия ($r = -0,90$ при $p < 0,01$), магния ($r = -0,84$ при $p < 0,05$) и натрия ($r = -0,77$ при $p < 0,05$), содержание

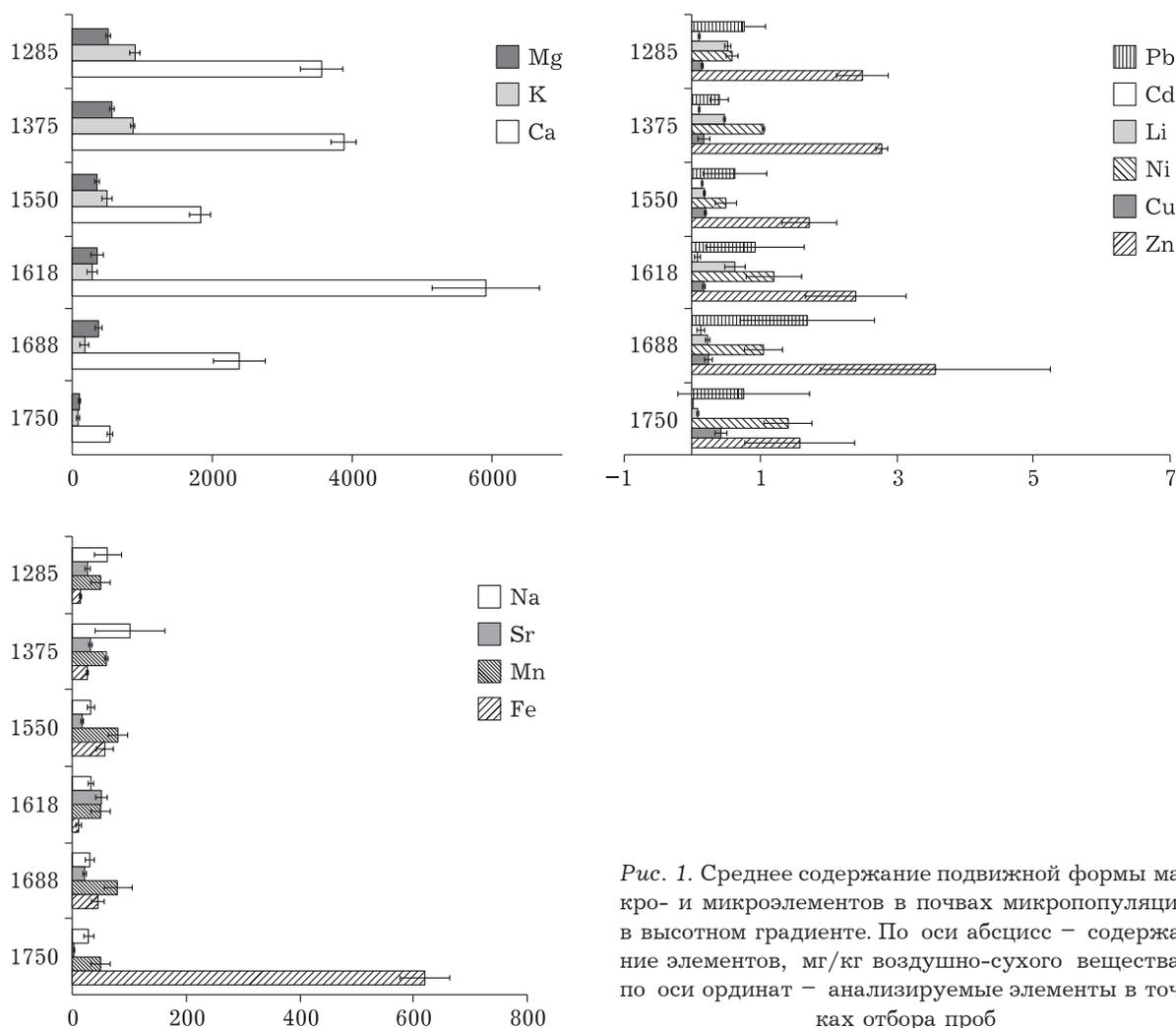


Рис. 1. Среднее содержание подвижной формы макро- и микроэлементов в почвах микропопуляций в высотном градиенте. По оси абсцисс – содержание элементов, мг/кг воздушно-сухого вещества, по оси ординат – анализируемые элементы в точках отбора проб

Корреляция между высотой произрастания растений и содержанием подвижной формы макро- и микроэлементов в почвах

Ca	K	Mg	Fe	Mn	Sr	Na	Zn	Cu	Ni	Li	Cd	Pb
-0,41	-0,90	-0,84	0,59	0,12	-0,35	-0,77	-0,60	0,75	0,61	-0,63	-0,36	0,53

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные на 1–5%-м уровнях значимости.

меди, наоборот, увеличивалось ($r = 0,75$ при $p < 0,05$) (табл. 1). Между содержанием кальция и железа в связи с антагонизмом существовала обратная зависимость ($r = -0,70$ при $p < 0,1$), причем количество подвижных форм Ca с высотой уменьшалось (Fe – увеличивалось) до точки отбора 1550 м. В точке 1618 м наблюдалось резкое увеличение концентрации Ca (уменьшение Fe), и далее по вертикальному профилю прослеживается общая тенденция уменьшения количества Ca (увеличения Fe).

Изучение уровней накопления макро- и микроэлементов в разных органах *L. caerulea* subsp. *altaica* показало (табл. 2), что во всех изученных микропопуляциях концентрация макроэлементов K, Ca и Mg в листьях значительно выше, чем в стеблях, что определяет и большую зольность листьев. Из микроэлементов – медь распределена по органам растений довольно равномерно, за исключением самой верхней микропопуляции (1750 м над ур. м.), где в листьях Cu накапливается почти в 2 раза больше, чем в стеблях. На распределение Fe по органам растений также оказывает влияние место нахождения микропопуляции *L. caerulea* subsp. *altaica*. В самой нижней точке отбора (1280 м над ур. м.) в стеблях железа более чем в 5,3 раза больше, чем в листьях, вверх по профилю эта разница уменьшается, и в самой верхней точке содержание Fe в листьях становится больше в 1,2 раза, чем в стеблях. Концентрации Mn, Zn и Na всегда значительно выше в стеблях, в листьях в больших количествах присутствуют Ni, Sr и Li.

По содержанию макро- и микроэлементов в растениях отмечалась значительная разница в зависимости от их места произрастания. Регистрируется заметная тенденция увеличения содержания микроэлементов в листьях растений с высотой (табл. 2, 3), достоверной оказалась корреляционная зависимость между высотой нахождения микропопуляции над уровнем моря и содержанием в листьях Cu ($r = 0,87$ при $p < 0,01$). Также наблюдалась

достоверная при $p < 0,05$ и $p < 0,01$ положительная линейная зависимость ($r = 0,81–0,93$) между высотой и накоплением Ca, Zn и Cd в стеблях.

Медь отличалась довольно стабильным содержанием в органах *L. caerulea* subsp. *altaica*, в частности, в высотном градиенте ее содержание изменялось в листьях от 4,6 до 6,3 мг/кг, в стеблях – от 3,6 до 6,5 мг/кг. Содержание Zn варьировало в листьях в диапазоне 15–25 мг/кг, в стеблях – 24–45 мг/кг в зависимости от местообитания (см. табл. 2).

Интенсивность поглощения макро- и микроэлементов в высотном градиенте значительно увеличивалась с высотой места нахождения микропопуляции (рис. 2), за исключением Cu и Fe, интенсивность накопления которых с высотой уменьшалась. Для K и Na линейная зависимость КБН с высотой места произрастания растений была статистически значимой ($r = 0,77$ при $p < 0,05$ и $r = 0,92$ при $p < 0,01$).

Объективными показателями состояния и функционирования растений могут быть не сами концентрации химических элементов, а их отношения, отражающие степень пропорциональности или диспропорции в микроэлементном обеспечении процессов метаболизма. Величина отношения Fe/Mn в высотном градиенте достоверно уменьшалась с высотой произрастания растений от 1,6 до 0,3 ($r = 0,85$ при $p < 0,05$) (см. табл. 3, 4). Также отмечена тенденция уменьшения с высотой величины соотношения K/Na в листьях и увеличения физиологически важных соотношений содержания биофильных элементов K/Ca, K/Na, Fe/Mn, Fe/Zn, Cu/Zn в стеблях растений. Соотношение K/Ca в листьях растений в высотном градиенте изменялось в пределах 0,7–1,1 (см. табл. 3, 4), причем сдвиг в сторону Ca отмечается в нижней и верхней микропопуляциях по вертикальному профилю. Соотношение микроэлементов Cu/Zn, связанных с процессами ферментосинтеза, по вертикальному профилю Семинского хребта отличалось

Среднее содержание золы (%), макро- и микроэлементов в органах *L. caerulea* subsp. *altaica* в зависимости от места произрастания, мг/кг воздушно-сухого вещества (К, Са, Mg – г/кг)

Элемент	Орган растения	Высота местонахождения микропопуляции над ур. м., м					
		1750	1688	1618	1550	1375	1280
Зола	Лист	7,6 ± 0,5	8,8 ± 1,1	10,1 ± 1,1	8,8 ± 0,8	8,8 ± 0,2	9,3 ± 0,6
	Стебель	3,1 ± 0,3	3,7 ± 0,3	4,0 ± 0,3	3,2 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,6 ± 0,4
Са	Лист	14,0 ± 1,1	19,2 ± 3,2	21,8 ± 1,3	17,8 ± 1,4	21,0 ± 5,0	16,7 ± 1,6
	Стебель	8,1 ± 1,1	9,3 ± 1,2	8,0 ± 0,8	6,9 ± 0,2	6,6 ± 0,7	6,7 ± 1,0
Cd	Лист	0,12 ± 0,04	0,17 ± 0,05	0,21 ± 0,04	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,04	0,18 ± 0,04
	Стебель	0,27 ± 0,05	0,30 ± 0,06	0,28 ± 0,07	0,18 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,12 ± 0,03
Со	Лист	0,36 ± 0,08	0,40 ± 0,10	1,52 ± 0,40	0,28 ± 0,06	0,28 ± 0,05	0,28 ± 0,05
	Стебель	0,31 ± 0,05	0,54 ± 0,14	1,09 ± 0,21	1,11 ± 0,24	0,42 ± 0,04	0,33 ± 0,08
Сг	Лист	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
	Стебель	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Cu	Лист	6,3 ± 1,1	5,8 ± 1,0	6,3 ± 1,0	4,9 ± 1,2	4,9 ± 0,2	4,6 ± 0,5
	Стебель	3,6 ± 0,4	5,7 ± 1,0	6,5 ± 1,0	5,7 ± 1,4	5,6 ± 0,7	5,3 ± 0,7
Fe	Лист	71 ± 24	34 ± 8	26 ± 5	30 ± 3	19 ± 2	24 ± 7
	Стебель	59 ± 8	54 ± 7	43 ± 10	48 ± 5	38 ± 7	126 ± 23
К	Лист	17,5 ± 1,5	12,2 ± 1,6	17,6 ± 2,5	14,9 ± 1,4	16,9 ± 4,9	17,0 ± 1,3
	Стебель	9,1 ± 0,2	10,2 ± 0,9	11,3 ± 2,1	10,1 ± 0,3	12,8 ± 0,9	10,1 ± 0,34
Li	Лист	0,99 ± 0,06	1,29 ± 0,21	1,44 ± 0,14	1,24 ± 0,08	1,12 ± 0,25	1,25 ± 0,10
	Стебель	0,53 ± 0,12	0,61 ± 0,12	0,73 ± 0,08	0,51 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,63 ± 0,12
Mg	Лист	4,3 ± 0,7	4,6 ± 0,2	2,8 ± 0,9	4,6 ± 0,4	3,7 ± 1,0	3,6 ± 0,8
	Стебель	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,01	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,02	0,9 ± 0,1
Mn	Лист	277 ± 124	52 ± 13	42 ± 38	58 ± 14	21 ± 8	15 ± 2
	Стебель	677 ± 215	120 ± 36	58 ± 13	86 ± 13	82 ± 3	81 ± 8
Na	Лист	35 ± 8	30 ± 9	29 ± 7	21 ± 2	24 ± 7	27 ± 8
	Стебель	62 ± 11	53 ± 14	44 ± 13	29 ± 4	48 ± 12	33 ± 10
Ni	Лист	3,4 ± 0,5	4,1 ± 1,2	1,9 ± 0,6	3,7 ± 0,4	2,6 ± 0,7	1,4 ± 0,3
	Стебель	1,0 ± 0,3	1,2 ± 0,7	1,2 ± 0,5	1,7 ± 0,6	1,4 ± 0,01	0,9 ± 0,3
Pb	Лист	0,55 ± 0,10	0,34 ± 0,07	0,34 ± 0,10	0,12 ± 0,04	0,23 ± 0,07	0,27 ± 0,08
	Стебель	0,49 ± 0,09	0,62 ± 0,14	0,83 ± 0,23	0,50 ± 0,15	0,32 ± 0,08	0,63 ± 0,10
Sr	Лист	39 ± 2	64 ± 9	58 ± 1	59 ± 8	36 ± 10	34 ± 7
	Стебель	25 ± 3	32 ± 4	30 ± 3	27 ± 1	34 ± 8	27 ± 4
Zn	Лист	25 ± 6	23 ± 7	24 ± 7	15 ± 3	16 ± 4	18 ± 2
	Стебель	45 ± 8	42 ± 7	37 ± 8	24 ± 7	24 ± 2	26 ± 5

Корреляционная зависимость между содержанием макро- и микроэлементов, их соотношениями в органах растений и высотой места произрастания растений

Орган	Ca	Cd	Sr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn	K/Ca	K/Na	Fe/Mn	Fe/Zn	Cu/Zn
Лист	-0,20	-0,18	0,57	0,87	0,71	-0,28	0,36	0,67	0,62	0,70	0,76	-0,20	-0,77	-0,85	0,52	-0,24
Стебель	0,81	0,93	-0,19	-0,30	-0,53	-0,48	0,40	0,58	0,63	-0,03	0,84	-0,77	-0,71	-0,69	-0,76	-0,74

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные на 1–5%-м уровне значимости.

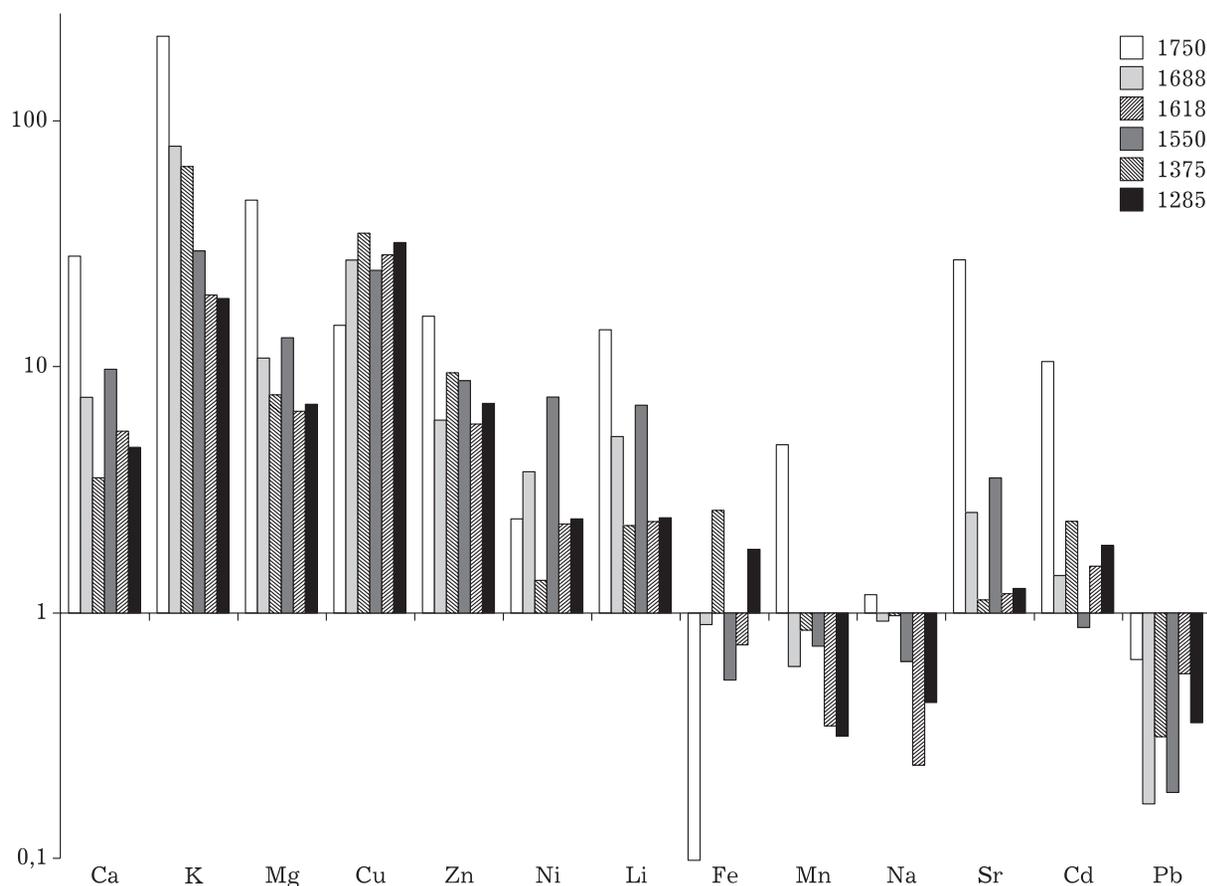


Рис. 2. Коэффициенты биологического накопления листьями *L. caerulea* subsp. *altaica* макро- и микро-элементов в зависимости от места произрастания растений. По оси абсцисс – анализируемые элементы в точках отбора проб. По оси ординат – отношение содержания элементов в сухой фитомассе к концентрации их подвижной формы в почве (в логарифмической шкале)

высокой стабильностью и варьировало в пределах 0,25–0,35.

На основании данных сравнительного анализа времени удерживания пиков соединений

на хроматограммах анализируемых и стандартных образцов, а также компьютерного сравнения спектров поглощения, полученных при хроматографировании веществ, с име-

Т а б л и ц а 4
Соотношения макро- и микроэлементов в органах *L. caerulea* subsp. *altaica* в высотном градиенте

Отношение элементов	Орган растения	Высота местонахождения микропопуляций над ур. м., м					
		1750	1688	1618	1550	1375	1280
K/Ca	Лист	1,1	0,7	0,9	0,8	0,8	1,0
	Стебель	0,9	0,9	0,7	0,7	0,5	0,7
K/Na	Лист	505	433	622	716	716	685
	Стебель	151	231	300	349	285	341
Fe/Mn	Лист	0,3	0,7	1,0	0,5	1,0	1,6
	Стебель	0,1	0,5	1,0	0,6	0,5	1,6
Fe/Zn	Лист	2,9	1,5	1,1	2,3	1,2	1,4
	Стебель	1,4	1,3	1,2	2,1	1,6	4,8
Fe/Cu	Лист	12	6	4	6	4	5
	Стебель	17	10	7	9	7	24
Cu/Zn	Лист	0,25	0,26	0,28	0,35	0,31	0,26
	Стебель	0,08	0,14	0,18	0,25	0,24	0,21

ющейся у нас библиотекой выявлено наличие в экстрактах листьев жимолости 18 биологически активных фенольных соединений (табл. 5). Основными компонентами экстрактов были хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты, а также гликозид лютеолина (молекулярная масса $M. m. = 448,10$), в минорном количестве во всех исследуемых микропопуляциях присутствовали рутин, гликозиды кверцетина (время удерживания вещества $RT = 17,9; 18,0; 19,5$), лютеолина ($RT = 18, 8$) и апигенина ($RT = 22,1$). Остальные идентифицированные соединения отмечались в отдельных микропопуляциях в небольшом количестве. Наибольший спектр ФС был представлен в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica*, собранных в микропопуляции на высоте 1550 м над ур. м. в кедровом разнотравном лесу. Максимальное суммарное содержание ФС (5824 мг/100 г) отмечалось в микропопуляции на высоте 1688 м над ур. м. в кедрово-лиственничном разнотравном редколесье, наименьшее (4539 мг/100 г) – в самой высокой точке, 1750 м над ур. м., в субальпийском кедровом зеленомошном лесу. Между остальными микропопуляциями по сумме ФС значительных различий не наблюдалось.

Уровень накопления индивидуальных компонентов и отдельных классов ФС в экстрактах листьев изменялся в значительных пре-

делах в зависимости от места произрастания растений (рис. 3). По их содержанию отмечены некоторые закономерности. В высотном градиенте с высотой наблюдалось достоверное при $p < 0,01$ увеличение содержания гликозидов лютеолина ($r = 0,94$) и апигенина ($r = 0,95$) и снижение содержания гликозидов кверцетина ($r = -0,88$ при $p < 0,05$). Между суммарными содержаниями в экстрактах листьев флавонов и флаванолов существует обратная статистически значимая при $p < 0,05$ корреляционная зависимость ($r = 0,82$).

Между содержанием производных ГКК – хлорогеновой и дикофеилхинной – также наблюдалась обратная зависимость ($r = -0,71$ при $p < 0,1$). Максимум накопления хлорогеновой кислоты отмечался на высоте 1550 м над ур. м. в этих же пробах регистрировали и минимальное содержание дикофеилхинной кислоты, по мере удаления от этого участка вверх и вниз по высотному профилю происходило уменьшение содержания хлорогеновой кислоты и увеличение дикофеилхинной кислоты (см. рис. 3, г).

Для выявления взаимосвязи содержания макро- и микроэлементов с изменением уровня накопления биологически активных полифенолов проведен корреляционный анализ зависимости между содержанием в экстрактах

Т а б л и ц а 5

Содержание ФС в листьях *L. caerulea* subsp. *altaica* (мг/100 г воздушно-сухой массы)

№ пика	Компонент	Среднее	Лимиты
1–2	Хлорогеновая кислота (RT=13,3)	1380	807–1842
3	Гликозид кверцетина, $M. m. = 742,19$ (RT = 16,1)	6	0–40
4	Гликозид кверцетина, $M. m. = 756,20$ (RT = 16,7)	75	0–126
5–6	Гликозид кверцетина, $M. m. = 610,15$ (RT = 17,9–18,0)	254	111–367
7	Рутинозид кверцетина, $M. m. = 610,15$ (Рутин) (RT = 18,6)	197	74–350
8	Гликозид лютеолина, $M. m. = 580,14$ (RT = 18,8)	227	145–333
9	Гликозид кверцетина, $M. m. = 464,10$ (RT = 19,5)	303	180–412
10	Гликозид лютеолина, $M. m. = 448,10$ (RT = 20,0)	953	561–1253
11	Рутинозид лютеолина, $M. m. = 624,17$ (RT = 20,2)	41	0–75
12	Неизв. флавоноид, $M. m. = 564,15$ (RT = 20,5)	44	0–66
13	Гликозид лютеолина, $M. m. = 594,16$ (RT = 21,2)	32	0–66
14	Дикофеилхинная кислота, $M. m. = 516,11$ (RT = 21,5)	932	605–1077
15	Гликозид апигенина, $M. m. = 432,10$ (RT = 22,1)	66	44–102
16	Дикофеилхинная кислота, $M. m. = 516,11$ (RT = 22,4)	310	224–428
17	Гликозид лютеолина, $M. m. = 462,11$ (RT = 23,0)	68	0–133
18	Гликозид апигенина, $M. m. = 610,13$ (RT = 23,1)	40	0–93
	Сумма производных ГКК	2591	1176–3216
	Сумма флаванолов	907	342–1442
	Сумма флавонов	1464	757–1988
	Сумма полифенолов	5068	3140–5824

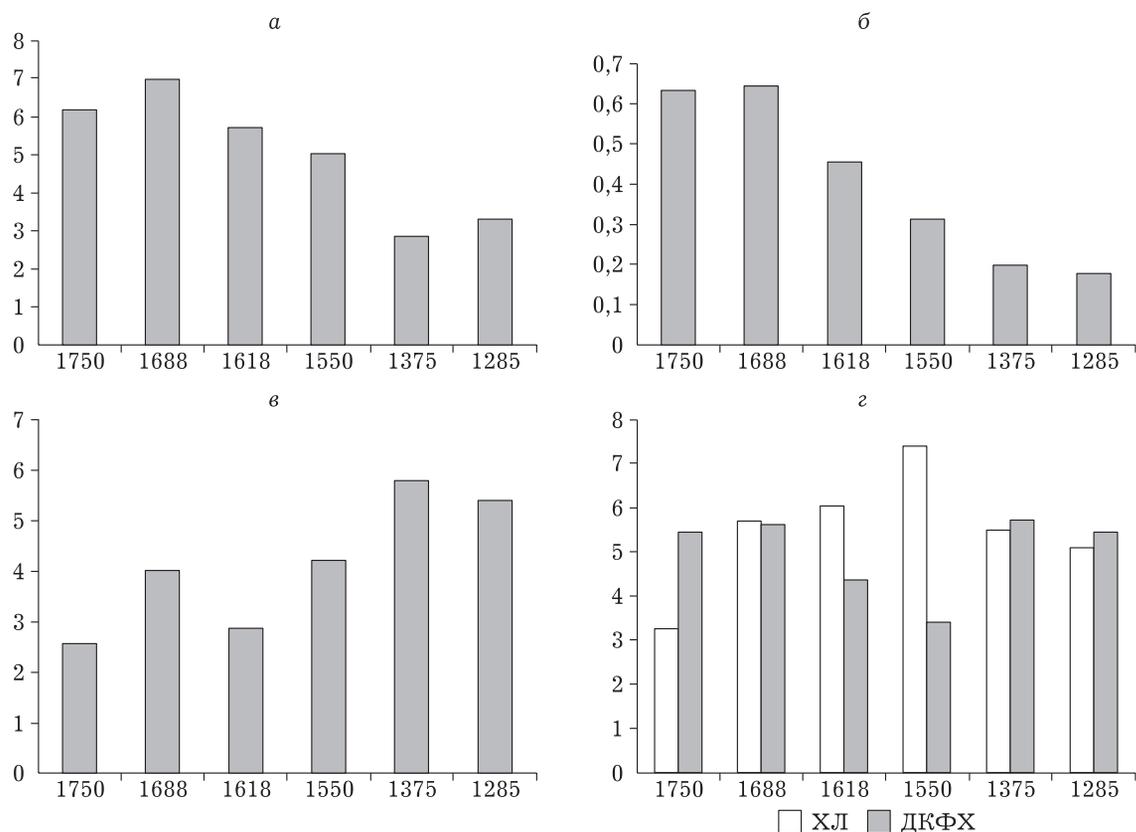


Рис. 3. Изменение содержания индивидуальных компонентов ФС в зависимости от высоты произрастания: а – гликозиды лютеолина; б – гликозиды апигенина; в – гликозиды кверцетина; г – хлорогеновая (ХЛ) и дикофеилхинная (ДКФХ) кислоты. По оси абсцисс – абсолютная высота места отбора проб, м; по оси ординат – площадь хроматографических пиков, %

листьев суммарного количества и индивидуальных компонентов ГКК, флавонолов, флавонов и содержанием отдельных макро- и микроэлементов, величиной отношений К/Са, К/Na, Са/Na, Fe/Mn и Cu/Zn (табл. 6), а также интенсивностью накопления органами растений макро- и микроэлементов (табл. 7). В результате установлено, что изменение суммарного содержания ГКК в экстрактах листьев статистически значимо связано тесными отрицательными корреляционными зависимостями с интенсивностью накопления органами растений Са, К, Mg, Zn, Mn, Sr и Cd ($r = -0,85 \dots -0,97$ при $p < 0,05-0,01$), а также содержанием в листьях Mn ($r = -0,89$) и величиной соотношений К/Са ($r = -0,93$) при $p < 0,01$. Положительно на уровень накопления ГКК влияет величина соотношений Са/Na ($r = 0,80$) и Cu/Zn ($r = 0,77$) в листьях растений при $p < 0,05$.

Содержание флавонолов в экстрактах листьев связано достоверными при $p < 0,05$

и $p < 0,01$ отрицательными линейными связями с интенсивностью накопления К ($r = -0,78$), Zn ($r = -0,82$) и Na ($r = -0,96$), а также с содержанием Zn ($r = -0,81$) и Cu ($r = -0,79$) в листьях, Zn ($r = -0,80$) и Cd ($r = -0,86$) в стеблях растений при $p < 0,05$. Уровень накопления флавонолов положительно зависит от величины отношений К/Na в листьях ($r = 0,80$) и К/Са в стеблях ($r = 0,79$) при $p < 0,05$.

Увеличение в высотном градиенте содержания флавонов связано тесными положительными корреляционными зависимостями при $p < 0,001$ и $p < 0,05$ с интенсивностью накопления Na ($r = 0,91-0,98$) и К ($r = 0,78-0,86$) органами растений, содержанием Cu в листьях, Са, Zn и Cd в стеблях. Отрицательные зависимости установлены с величиной К/Na в листьях ($r = -0,84$ при $p < 0,05$) и К/Са в стеблях ($r = -0,89$ при $p < 0,05$).

При сравнении взаимосвязей флавонолов и флавонов с отдельными макро- и микроэлементами отмечена противоположная реак-

Корреляционная зависимость между содержанием в органах *L. caerulea* subsp. *altaica* макро- и микроэлементов, их соотношениями и отдельными классами (компонентами) ФС в листьях растений

Компонент	Ca	K	Mg	Fe	Sr	Zn	Na	Cu	Ni	Cd	Co	Pb	Mn	Ca/Na	K/Ca	K/Na	Fe/Mn	Cu/Zn	
Лист																			
ФС	0,23	-0,81	0,07	-0,30	0,33	-0,30	-0,45	0,15	0,39	0,32	-0,24	-0,50	-0,57	0,39	-0,77	0,08	0,21	0,78	
ГКК	0,60	-0,43	-0,21	-0,77	0,05	-0,68	-0,71	-0,30	-0,02	0,44	-0,09	-0,80	-0,89	0,80	-0,93	0,57	0,47	0,77	
ХЛ	0,50	-0,33	-0,06	-0,65	0,49	-0,70	-0,77	-0,33	0,08	0,30	0,13	-0,94	-0,70	0,78	-0,84	0,62	0,09	0,84	
ДКФХ	-0,11	0,04	-0,13	0,15	-0,66	0,33	0,39	0,17	-0,13	0,02	-0,29	0,55	0,09	-0,32	0,26	-0,32	0,35	-0,44	
ФЛ	0,26	-0,07	-0,05	-0,71	-0,64	-0,81	-0,72	-0,79	-0,28	0,12	-0,47	-0,58	-0,70	0,65	-0,46	0,80	0,68	0,23	
ФН	-0,31	-0,47	0,24	0,70	0,77	0,71	0,51	0,91	0,61	-0,07	0,14	0,41	0,51	-0,55	0,13	-0,84	-0,61	0,14	
ГЛ	-0,30	-0,48	0,23	0,68	0,78	0,69	0,49	0,90	0,61	-0,05	0,15	0,38	0,49	-0,54	0,11	-0,83	-0,60	0,16	
ГА	0,73	-0,37	-0,16	0,80	0,59	0,83	0,65	0,96	0,59	-0,18	0,05	0,61	0,64	-0,65	0,26	-0,94	-0,62	-0,03	
Стебель																			
ФС	0,42	0,17	0,12	-0,15	0,58	-0,04	-0,12	0,51	0,29	0,15	0,13	0,07	-0,58	0,37	-0,05	0,20	0,01	0,19	
ГКК	-0,10	0,60	-0,34	-0,14	0,73	-0,53	-0,46	0,78	0,49	-0,32	0,25	-0,05	-0,89	0,45	0,47	0,61	0,27	0,67	
ХЛ	-0,22	0,33	-0,50	-0,27	0,26	-0,58	-0,76	0,81	0,83	-0,21	0,79	0,15	-0,81	0,76	0,27	0,79	0,25	0,78	
ДКФХ	0,22	0,15	0,38	0,25	0,38	0,31	0,63	-0,38	-0,71	-0,03	-0,90	-0,27	0,26	-0,64	0,09	-0,53	-0,08	-0,45	
ФЛ	-0,63	0,53	-0,15	0,33	0,41	-0,80	-0,48	0,27	0,18	-0,86	-0,31	-0,49	-0,59	0,09	0,79	0,57	0,39	0,70	
ФН	0,92	-0,57	0,42	-0,34	-0,17	0,85	0,52	-0,17	-0,11	0,97	0,22	0,43	0,41	-0,01	-0,89	-0,60	-0,48	-0,72	
ГЛ	0,91	-0,57	0,41	-0,34	-0,17	0,84	0,49	-0,14	-0,09	0,96	0,25	0,44	0,38	0,03	-0,89	-0,57	-0,46	-0,70	
ГА	0,79	-0,52	-0,15	-0,35	-0,12	0,94	0,74	-0,34	-0,27	0,95	-0,01	0,29	0,58	-0,27	-0,84	-0,79	-0,59	-0,86	

Примечание. ФС – сумма фенольных соединений; ГКК – сумма гидроксикоричных кислот: хлорогеновой (ХЛ), дикофеилхинной (ДКФХ); ФЛ – сумма флавонолов (гликозиды кверцетина); ФН – сумма флавонов: гликозидов лютеолина (ГЛ) и апигенина (ГА). Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, достоверные на 1–5%-м уровне значимости.

Корреляционная зависимость между интенсивностью накопления макро- и микроэлементов органами *L. caerulea* subsp. *altaica* и содержанием в листьях отдельных классов (компонентов) ФС

Компонент	Ca	K	Mg	Cu	Zn	Ni	Li	Fe	Mn	Na	Sr	Cd	Pb
Лист													
ФС	-0,53	-0,46	-0,57	0,33	-0,75	0,34	-0,42	0,01	-0,63	-0,16	-0,60	-0,68	-0,73
ГКК	-0,85	-0,85	-0,89	0,65	-0,97	0,26	-0,79	0,23	-0,93	-0,62	-0,90	-0,94	-0,61
ХЛ	-0,69	-0,76	-0,72	0,54	-0,62	0,63	-0,55	0,26	-0,76	-0,37	-0,76	-0,85	-0,78
ДКФХ	0,12	0,23	0,13	-0,12	-0,10	-0,66	-0,01	-0,14	0,15	-0,10	0,18	0,27	0,51
ФЛ	-0,58	-0,77	-0,64	0,39	-0,76	0,09	-0,62	-0,01	-0,69	-0,96	-0,61	-0,63	-0,04
ФН	0,43	0,63	0,46	-0,37	0,42	0,11	0,53	-0,14	0,45	0,92	0,41	0,37	-0,30
ГЛ	0,41	0,61	0,44	-0,35	0,41	0,13	0,51	-0,13	0,43	0,91	0,39	0,34	-0,33
ГА	0,56	0,78	0,60	-0,49	0,51	-0,08	0,62	-0,25	0,60	0,92	0,57	0,54	-0,05
Стебель													
ФС	-0,50	-0,33	-0,58	0,23	-0,64	0,19	-0,41	-0,12	-0,63	-0,07	-0,61	-0,63	-0,63
ГКК	-0,86	-0,77	-0,91	0,66	-0,94	0,36	-0,81	0,11	-0,92	-0,58	-0,90	-0,92	-0,11
ХЛ	-0,73	-0,72	-0,76	0,62	-0,64	0,77	-0,61	0,00	-0,83	-0,49	-0,79	-0,81	0,22
ДКФХ	0,18	0,25	0,17	-0,23	-0,04	-0,77	0,06	0,11	0,27	0,12	0,22	0,23	-0,44
ФЛ	-0,61	-0,78	-0,66	0,54	-0,82	0,30	-0,65	0,37	-0,58	-0,86	-0,59	-0,65	0,15
ФН	0,48	0,72	0,47	-0,58	0,55	-0,24	0,58	-0,49	0,37	0,92	0,39	0,43	-0,65
ГЛ	0,46	0,70	0,45	-0,56	0,53	-0,21	0,56	-0,48	0,34	0,91	0,36	0,40	-0,64
ГА	0,62	0,86	0,62	-0,71	0,64	-0,45	0,67	-0,54	0,54	0,98	0,55	0,59	-0,69

Примечание. См. обозн. к табл. 6.

ция этих классов ФС на изменение элементного химического состава.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, задача по выявлению закономерностей высотного изменения профилей вторичных метаболитов остается очень сложной из-за воздействия на растения большого разнообразия внешних факторов [Zidorn, 2010]. Среди этих факторов немаловажное значение имеет минеральный состав почв. Согласно полученным данным, по содержанию подвижных форм макро- и микроэлементов почвы в высотном градиенте отличаются неоднородностью. К, Mg, Na и Cu достоверно коррелируют с высотой. Это может быть связано как с геологической неоднородностью (с минералогическим составом подстилающих пород), определяющей элементный состав почв [Сысо, 2007], так и с изменением гидротермического режима, влияющего на подвижность химических элементов и на почвообразовательный процесс в целом. Дополнительное влияние на характер изменчивости и зависимость между содержанием подвижных форм Ca и Fe оказывает также известный антагонизм между этими элементами [Kabata-Pendias, 2011].

Неоднородность минерального состава почв в свою очередь влечет за собой и закономерное изменение интенсивности поглощения и содержания в органах основных биофильных элементов и их соотношений в растениях. Также необходимо отметить, что видоспецифичной особенностью различных видов лекарственных растений, активно синтезирующих флавоноиды, является интенсивное накопление определенных групп микроэлементов, и его можно рассматривать как видовой признак [Ловкова и др., 2014], в отличие от макроэлементов K, Mg и Ca, интенсивное накопление которых характерно для всех видов фотосинтезирующих растений. При значениях КБН выше единицы растения рассматриваются как концентраторы химических элементов. Согласно полученным ранее нами данным, для 40 природных популяций *L. caerulea* Горного Алтая *L. caerulea* subsp. *altaica* является концентратором (КБН > 1) микроэлементов Cu, Zn, Ni и Li [Боярских и др., 2013, 2015], что подтверждается и результатами данной

работы. Низкий уровень варьирования содержания Cu и Zn в органах и достоверная его зависимость от высоты произрастания растений также говорят об избирательном накоплении этих элементов.

Одним из показателей оптимального состояния процессов фотосинтеза является отношение Fe/Mn, для нормального развития растений оно должно быть в пределах 1,5–2,5 [Kabata-Pendias, 2011]. Согласно ранее проведенным исследованиям, в условиях Горного Алтая величина Fe/Mn изменялась от 1,2 до 1,6, снижение до 0,9–0,5 отмечалось только в локальной зоне тектонического разлома в период сейсмической активности [Boyariskikh et al., 2016] и на ультраосновных породах [Боярских и др., 2018]. Полученные результаты показали достоверное уменьшение отношения Fe/Mn с высотой по вертикальному профилю Семинского хребта. Скорее всего, сдвиг в соотношении Fe/Mn в пользу марганца в листьях растений связан с гидротермическими условиями в микропопуляциях на верхних участках вертикального профиля. В литературе повышенные концентрации Mn часто связывают с увеличением влагообеспеченности места произрастания и кислой реакцией среды [Ильин, Сысо, 2001].

Соотношение K/Ca на исследуемом участке характеризуется достаточно постоянной величиной. Сдвиг в сторону Ca в нижней и верхней микропопуляциях, вероятно, свидетельствует о нарушении процесса поступления минеральных веществ в органы растений на этих участках. Ранее отношение K/Ca > 1 регистрировалось в пределах Горного Алтая только в зоне геохимической аномалии, на участке ртутного рудопроявления.

Соотношение микроэлементов Cu/Zn, связанных с процессами ферментосинтеза, характеризуется наиболее постоянными значениями. В различных условиях Горного Алтая величина Cu/Zn изменялась в пределах 0,2–0,3 [Боярских и др., 2015]. В высотном градиенте это соотношение также отличалось высокой стабильностью.

Среди вторичных метаболитов флавоноиды и гидроксикоричные кислоты занимают особое место и рассматриваются как один из элементов взаимодействия растений со средой. Фенольные соединения участвуют в защите растений от действия множества небла-

гоприятных экологических факторов, таких как повышенная интенсивность света, низкие и высокие температуры, тяжелые металлы, водный дефицит и т. д. [Michalak, 2006; Edreva et al., 2008; Falcone Ferreyra et al., 2012]. Показано, что выраженное увеличение содержания отдельных полифенольных компонентов и их соотношений обусловлено температурой, которая снижается с высотой [Albert et al., 2009; Zidorn, 2010]. Серия исследований, освещенных в обзоре С. Zidorn [2010], включала в том числе и экспериментальные исследования изменений вторичного метаболизма растений в высотном градиенте на горшечных растениях, которые должны были исключить влияния, связанные с различием в составе почв [Spitaler et al., 2008]. При этом анализ содержания подвижной формы макро- и микроэлементов, изменяющегося под воздействием гидротермических условий в почвах на разных по высоте участках, выполнен не был. Однако исследованиями М. Я. Ловковой с соавторами [2014] установлено, что синтез в растениях отдельных классов ФС и концентрирование микроэлементов находятся в корреляционной зависимости и представляют единый интегральный фактор их видовой специфичности. Предполагается, что эта зависимость обусловлена конкуренцией путей первичного и вторичного метаболизма за общих предшественников [Бузук и др., 2006].

Результаты проведенных исследований показали достоверные разнонаправленные зависимости между изменяющимися в высотном градиенте содержаниями основных минеральных элементов в органах растений и различных классов (индивидуальных компонентов) ФС. Это позволяет предположить наличие функциональных различий между компонентами ФС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование изменчивости содержания макро- и микроэлементов в листьях и стеблях *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (Ledeb.) Browic. в отношении содержания в них флавоноидов и гидроксикоричных кислот, выполненное в природной популяции Семинского хребта (Республика Алтай, Онгудайский р-он), показало следующее.

В высотном градиенте в условиях неоднородного содержания в почве подвижных форм

Ca, Mg, Sr, Na, Fe, Mn, Cu и Zn происходило значительное изменение интенсивности поглощения биофильных элементов растениями, приводящее к большому варьированию в пределах исследуемой популяции содержания макро- и микроэлементов в органах *L. caerulea* subsp. *altaica*.

В значительных пределах по высотному профилю изменялись и основные компоненты ФС экстрактов листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*: производные гидроксикоричных кислот – хлорогеновая и дикофеилхинная кислоты – от 1176 до 3216 мг/100 г, флавонолы – гликозиды кверцетина – 342–1442 мг/100 г, флавоны – гликозиды лютеолина и апигенина – 757–1988 мг/100 г.

Отдельные классы и индивидуальные компоненты ФС характеризуются разнонаправленной реакцией на изменение условий произрастания в высотном градиенте. Для флавонов установлены положительные (гликозиды лютеолина ($r = 0,94$) и апигенина ($r = 0,95$)) статистически значимые ($p < 0,01$) корреляции с высотой произрастания растений. Содержание гликозидов кверцетина, наоборот, достоверно ($p < 0,05$) снижалось по мере увеличения высоты ($r = -0,88$).

Для содержания Cu (в листьях), Ca, Zn и Cd (в стеблях) наблюдались статистически значимые корреляции с высотой места произрастания растений, а также разнонаправленные зависимости с накоплением флавонов и флавонолов в листьях.

Интенсивность поглощения K и Na в высотном градиенте достоверно увеличивалась с высотой места произрастания растений и была связана, так же как и величина соотношений K/Na в листьях и K/Ca в стеблях, статистически значимыми положительными корреляциями с содержанием флавонов в листьях и отрицательными – с уровнем накопления флавонолов. Это указывает на участие данных классов ФС в обменно-транспортных процессах и проницаемости клеточных мембран.

Для производных ГКК отмечались достоверные отрицательные зависимости с интенсивностью накопления в органах растений Ca, K, Mg, Zn, Mn, Sr, Cd и соотношением K/Ca в листьях растений; положительными корреляциями уровень накопления ГКК связан с соотношением K/Ca в листьях, с содержанием Cu в стеблях и соотношением в листьях

и стеблях величины Cu/Zn – биофильных элементов, связанных с ферментосинтезом.

ЛИТЕРАТУРА

- 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. Т. 50, вып. 1. С. 105–121.
- Боярских И. Г., Васильев В. Г., Кукушкина Т. А. Содержание биологически активных полифенолов *Lonicera caerulea* subsp. *pallasii* в природе и культуре // Химия раст. сырья. 2018. № 2. С. 89–96.
- 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.
- Боярских И. Г., Сысо А. И., Худяев С. А. Изменчивость элементного состава *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) в популяциях Горного Алтая // Раст. ресурсы. 2013. Т. 49, вып. 4. С. 571–585.
- Боярских И. Г., Чанкина О. В., Сысо А. И., Васильев В. Г. Тренды содержания химических элементов в листьях *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) в связи с их вторичным метаболизмом в природных популяциях Горного Алтая // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79, № 1. С. 106–110 [Boyarskikh I. G., Chankina O. V., Syso A. I., Vasiliev V. G. Trends in the content of chemical elements in leaves of *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) in connection with their secondary metabolism in the natural populations of the Altai Mountains // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2015. Vol. 79, N 1. P. 94–97].
- Бузук Г. Н., Ловкова М. Я., Соколова С. М. Универсальный характер М-образной зависимости между основным и специализированным обменом у лекарственных растений // Вестн. фармации. 2006. № 1. С. 1–11.
- Вагабова Ф. А., Раджабов Г. К., Мусаев А. М., Исламова Ф. И. *Ziziphora clinopodiones* var. *serpyllacea* (M. Bieb.) Boiss. – перспективный вид по содержанию фенольных соединений во флоре Дагестана // Ботан. вестн. Северного Кавказа. 2015. № 1. С. 30–38.
- Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
- Куминова А. В. Растительный покров Алтая. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1960. 450 с.
- Ловкова М. Я., Рабинович А. М., Пономарева С. М., Бузук Г. Н., Соколова С. М. Почему растения лечат. 2-е изд. URSS (Москва), 2014. 288 с.
- Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: Астрейя-2000, 1999. 610 с.
- Овчинников А. Ю., Боярских И. Г., Васильев В. Г. Популяционная изменчивость биологически активных соединений *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* // Материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья”. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2017. С. 162–164.
- Сысо А. И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 277 с.
- Сысо А. И., Колпащиков Л. А., Ермолов Ю. В., Черевко А. С., Сиромля Т. И. Элементный химический состав почв и растений Западного Таймыра // Сиб. экол. журн. 2014. № 6. С. 855–862 [Syso A. I., Kolpashchikov L. A., Ermolov Yu. V., Cherevko A. S., Siromlya T. I. Elemental chemical composition of soils and plants in Western Taimyr // Contemporary Problems of Ecology. 2014. Vol. 7, N 6. P. 636–642].
- Чанишвили Ш., Бадридзе Г., Рапава Л., Джанукашвили Н. Влияние высотного фактора на содержание антиоксидантов в листьях некоторых травянистых растений // Экология. 2007. № 5. С. 395–401.
- Храмова Е. П. Фенольные соединения надземной части *Pentaphylloides fruticosus* (Rosaceae), произрастающего в Горном Алтае // Раст. ресурсы. 2014. Т. 50, вып. 4. С. 627–639.
- Albert A., Sareedenchai V., Heller W., Seidlitz H. K., Zidorn C. Temperature is the key to altitudinal variation of phenolics in *Arnica montana* L. cv. ARBO // Oecologia. 2009. N 160. P. 1–8.
- Alonso-Amelot M. E., Oliveros-Bastidas A., Calcagno-Pisarelli M. P. Phenolics and condensed tannins of high altitude *Pteridium arachnoideum* in relation to sunlight exposure, elevation, and rain regime // Biochem. Syst. Ecol. 2007. N 35. P. 1–10.
- Bernal M., Llorens L., Julkunen-Tiitto R., Badosa J., Verdager D. Altitudinal and seasonal changes of phenolic compounds in *Buxus sempervirens* leaves and cuticles // Plant Physiol. Biochem. 2013. Vol. 70. P. 471–482.
- Bilger W., Rolland M., Nybakken L. UV screening in higher plants induced by low temperature in the absence of UV-B radiation // Photochem. Photobiol. Sci. 2007. N 6. P. 190–195.
- Boyarskikh I. G., Chankina O. V., Syso A. I. SR XRF used to study the content of chemical elements in the leaves of *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae), depending on the change in seismic activity // Phys. Proc. 2016. Vol. 84. P. 275–279.
- Celli G. B., Ghanem A., Su Ling Brooks M. Haskap berries (*Lonicera caerulea* L.) – a critical review of antioxidant capacity and health-related studies for potential value-added products // Food Bioprocess Technol. 2014. N 7. P. 1541–1554.
- Edreva A., Velikova V., Tsonev T., Dagnon S., Gürel A., Aktaş L., Gesheva E. Stress-protective role of secondary metabolites: diversity of functions and mechanisms // Gen. Appl. Plant Physiol. 2008. Vol. 34. P. 67–78.
- Falcone Ferreyra M. L., Rius S. P., Casati P. Flavonoids: biosynthesis, biological functions, and biotechnological applications // Front Plant Sci. 2012. Vol. 3. P. 222.
- Ganzer M., Guggenberger M., Stuppner H., Zidorn C. Altitudinal variation of secondary metabolite profiles in flowering heads of *Matricaria chamomilla* cv. BONA // Planta Med. 2008. Vol. 74. P. 453–457.
- Glantz S. A. Primer of biostatistics. 7th ed. N. Y.: McGraw-Hill, 2012. 320 p.
- Jurikova T., Rop O., Mlcek J., Sochor J., Balla S., Szekeres L., Hegedusova A., Hubalek J., Adam V., Kizek R. Phenolic profile of edible honeysuckle berries (Genus *Lonicera*) and their biological effects // Molecules. 2012. Vol. 17 (1). P. 61–79.
- Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th ed. CRC Taylor and Francis Group, 2011. 505 p.
- Körner C. Alpine plant life. Functional plant ecology of high mountain ecosystems. Berlin: Springer, 1999. 344 S.
- Kucharska A. Z., Sokół-Lętowska A., Oszmiański J., Piórecki N., Fecka I. Iridoids, phenolic compounds and an-

- tiioxidant activity of edible honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica* Sevest.) // *Molecules*. 2017. N 22. P. 405.
- Kula M., Majdan M., Radwańska A., Nasal A., Hałas A., Głód D., Matkowski A., Krauze-Baranowska M. Chemical composition and biological activity of the fruits from *Lonicera caerulea* var. *edulis* 'Wojtek' // *Acad. J. Med. Plants*. 2013. N 1. P. 141–148.
- Michalak A. Phenolic compounds and their antioxidant activity in plants growing under heavy metal stress review // *Pol. J. Environ. Stud.* 2006. Vol. 15. P. 523–530.
- Ni Q., Wang Z., Xu G., Gao Q., Yang D., Morimatsu F., Zhang Y. Altitudinal variation of antioxidant components and capability in *Indocalamus latifolius* (Keng) McClure leaf // *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 2013. Vol. 59. P. 336–342.
- Oszmiański J., Kucharska A. Z. Effect of pre-treatment of blue honeysuckle berries on bioactive iridoid content // *Food. Chem.* 2018. N 240. P. 1087–1091.
- Palikova I., Heinrich J., Bednar P., Marhol P., Kren V., Cvak L., Valentova K., Ruzicka F., Hola V., Kolar M., Simanek V., Ulrichova J. Constituents and Antimicrobial Properties of Blue Honeysuckle: A Novel Source for Phenolic Antioxidants // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. P. 11883–11889.
- Rieger G., Müller M., Guttenberger H., Bucar F. Influence of altitudinal variation on the content of phenolic compounds in wild populations of *Calluna vulgaris*, *Sambucus nigra*, and *Vaccinium myrtillus* // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56. P. 9080–9086.
- Rupasinghe H. P., Boehm M. M., Sekhon-Loodu S., Parmar I., Bors B., Jamieson A. R. Anti-inflammatory activity of haskap cultivars is polyphenols-dependent // *Biomolecules*. 2015. N 5. P. 1079–1098.
- Senica M., Bavec M., Stampar F., Mikulic-Petkovsek M. Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* subsp. *edulis* (Turcz. ex Herder) Hultén.) berries and changes in their ingredients across different locations // *J. Sci. Food Agric.* 2018. Vol. 98. P. 3333–3342.
- Senica M., Stampar F., Veberic R., Mikulic-Petkovsek M. The higher the better? Differences in phenolics and cyanogenic glycosides in *Sambucus nigra* leaves, flowers and berries from different altitudes // *J. Sci. Food Agric.* 2017. Vol. 97. P. 2623–2632.
- Sharaf A. E.-M. A., Khafagi O.-M. A., Hatab E.-B. E., Mourasy M. M. Effect of altitudinal gradients on the content of carbohydrate, protein, proline and total phenols of some desert plants in Saint Katherine Mountain, South Sinai, Egypt // *Middle-East J. Sci. Res.* 2013. N 14. P. 122–129.
- Spitaler R., Schlorhauser P. D., Ellmerer E. P., Merfort I., Bortenschlager S., Stuppner H., Zidorn C. Altitudinal variation of secondary metabolite profiles in flowering heads of *Arnica montana* cv. ARBO // *Phytochemistry*. 2006. Vol. 67. P. 409–417.
- Spitaler R., Winkler A., Lins I., Yanar S., Stuppner H., Zidorn C. Altitudinal variation of phenolic contents in flowering heads of *Arnica montana* cv. ARBO: a 3-year comparison // *J. Chem. Ecol.* 2008. Vol. 34. P. 369–375.
- Svarcova I., Heinrich J., Valentova K. Berry fruits as a source of biologically active compounds: the case of *Lonicera caerulea* // *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky Olomouc Czech Repub.* 2007. Vol. 151, N 2. P. 163–174.
- Wu S., Yano S., Chen J., Hisanaga A., Sakao K., He X., He J., Hou D. X. Polyphenols from *Lonicera caerulea* L. Berry inhibit LPS-induced inflammation through dual modulation of inflammatory and antioxidant mediators // *J. Agric. Food Chem.* 2017. Vol. 65. P. 5133–5141.
- Xenophontos M., Stavropoulos I., Avramakis E., Navakoudis E., Dornemann D., Kotzabasis K. Influence of the habitat altitude on the (proto)hypericin and (proto)pseudohypericin levels of *Hypericum* plants from Crete // *Planta Med.* 2008. N 74. P. 1496–1503.
- Zidorn C. Altitudinal variation of secondary metabolites in flowering heads of the Asteraceae: trends and causes // *Phytochem. Rev.* 2010. N 9. P. 197–203.

Variability of chemical elements and biologically active polyphenols in *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* (Caprifoliaceae) plant organs along an altitudinal gradient

I. G. BOYARSKIKH^{1, 2}, A. I. SYSO², T. I. SIROMLYA²

¹Central Siberian Botanical Garden of SB RAS
630090, Novosibirsk, Zolotodolynskaya str., 101
E-mail: irina_2302@mail.ru

²Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS
630090, Novosibirsk, Academician Lavrentiev av., 8/2

Variability of macro- and trace elements' content and fractions of flavonoids and hydroxycinnamic acids in organs of the honeysuckle *Lonicera caerulea* subsp. *altaica* plants collected from indigenous populations in the Mountain Altai (Seminsky Ridge), Russia, was examined. Statistically significant positive correlations with the plant growth site altitude were found for Cu content in leaves, Ca, Zn and Cd in stems and K and Na uptake rate by leaves. Physiologically important ratio of some biophylic elements, such as Fe/Mn in leaves, were found to decrease with increasing altitude. The main polyphenolic components of *L. caerulea*

subsp. *altaica* leaves showed the following altitudinal range: 1176–3216 mg/100g for hydroxycinnamic acid derivatives (chlorogenic and dicoffeylcinchonic acids), 1176–3216 mg/100g, 342–1442 mg/100g for phlavonols (quercetin glucosides), 757–1988 mg/100g for flavons (luteoline and apigenine glucosides). Flavons' content displayed positive correlation with the growth site altitude. The flavonols' content, on the contrary, decreased with increased altitude. The flavons' and flavonols' accumulation levels were oppositely correlated with Cu content in leaves, Ca, Zn and Cd in stems, as well as K/Na in leaves and K/Ca in stems. The hydroxycinnamic acid derivatives were correlated with Ca, K, Mg, Zn, Mn, Sr and Cd accumulation rates as well as ratios K/Ca, Ca/Na and Cu/Zn in leaves.

Key words: *Lonicera caerulea*, altitudinal gradient, macroelements, trace elements, flavonols, flavons, hydroxycinnamic acids.