

ХИМИЯ

УДК 581.192:582.736.3

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИСТЬЕВ И ПЛОДОВ *AMORPHA FRUTICOSA* L. ВО ВТОРИЧНОМ АРЕАЛЕ

А.Г. Куклина
О.В. Шелепова

Главный ботанический сад
им. Н.В. Цицина РАН,
Россия 127276, Москва,
ул. Ботаническая, 4
E-mail: alla_gbsad@mail.ru;
shelepova-olga@mail.ru

Установлено, что листья и плоды *Amorpha fruticosa* из популяций вторичного ареала содержат от 0.19 до 1.55% суммы флавоноидов, 1.02–1.21% водорастворимых моносахаров и 0.83–1.01% водорастворимых полисахаров, являются накопителями Ni, содержание Fe, Mn, Zn, Cu и Cr ниже средних уровней, характерных для растений Нечерноземной зоны РФ. Обнаружена тесная корреляционная связь между суммой флавоноидов и содержанием в растениях Fe, Mn, Cu, Co и Cr.

Ключевые слова: *Amorpha fruticosa*, микроэлементы, углеводы, флавоноиды, обмен веществ.

Введение

Аморфа кустарниковая (*Amorpha fruticosa* L., Fabaceae) – раскидистый кустарник высотой 2–3 м с непарноперистосложными листьями (длиной 25–30 см), которые имеют по 11–25 листочков, завершающихся коротким шипиком. Верхушечное соцветие обычно состоит из трех узких кистей с мелкими темно-фиолетовыми цветками. Плод длиной 6–8 мм – нераскрывающийся почковидно выгнутый боб с железками в виде бородавочек [1]. Естественный ареал вида – Северная Америка: в США шт. Северная Каролина, Индиана, Айова, Миссури, Небраска, Канзас [2].

В Европе *A. fruticosa* культивируется с XVIII века. В 1724 году ее завезли в Англию в качестве декоративного растения [3]. К 1907 году аморфа стала настолько обычной в континентальной Европе, что даже обнаружила склонность к дичанию, а в середине XX столетия натурализовалась во многих европейских странах [4, 5]. Вид широко распространен в Австралии и культивируется на родине в Северной Америке [1, 3]. В России *A. fruticosa* впервые появилась в конце XVIII века в ботаническом саду Санкт-Петербурга, с середины XX века ее обычно выращивают южнее Воронежа. В настоящее время *A. fruticosa* считают потенциально опасным инвазивным видом, поскольку активно разрастается за счет корневой поросли и легко распространяется после вырубки. Из-за того, что *A. fruticosa* способна образовывать одновидовые, трудно искореняемые заросли, вид представляет угрозу естественному биоразнообразию [6].

В Москве (ГБС РАН) *A. fruticosa* с 1938 года [7] проявляет себя как относительно зимостойкий вид: ежегодно в начале июля цветет и плодоносит. Плоды появляются в августе, но только к октябрю буреют, распространяя сильный терпкий запах. Согласно литературным сведениям, в листьях и плодах присутствуют эфирные масла (3.5%) с терпенами [5, 8]. Для кожевенной промышленности из аморфы можно получать дубильные вещества. В семенах содержатся технические жиры (18–22%), подобные которым используются в производстве олифы [9, 10]. Плоды *A. fruticosa* – источник эфирного масла, перспективного для лакокрасочной и мыловаренной промышленности. В эфирной вытяжке плодов содержится до 94% смол, применяемых в медицине, при изготовлении резины и пластмассы. Шрот масла в виде обезжиренной муки, полученный при экстракции, насыщен белковым азотом (4.37%), водорастворимыми углеводами (12.5%) и крахмалом (6.4%); в семенах выделены витамин E, белок и углеводы [10, 11].

В зрелых плодах обнаружен гликозид аморфин (фрутицин) [12], его концентрация варьирует в пределах 0.65–0.76% [13]. Аморфин не только воздействует на центральную нервную систему человека как седативное и кардиотоническое средство [14], но и является эффективным инсектицидом против 29 видов насекомых-вредителей. Отмечено, что наиболее токсичен



сичны плоды, на которых много крупных бородавчатых железок [15]. В плодах обнаружены и другие ротеноидные гликозиды – аморфигенин [16] и аморфигенол [17, 18]. В растении имеются биологически активные флавоноиды: апигенин, обладающий желчегонным и спазмолитическим воздействием; кемпферол с капилляроукрепляющими, тонизирующими и противоспалительными свойствами; кверцетин является антиоксидантом, подобно рутину [14, 19]. Для оценки лекарственных и кормовых достоинств *A. fruticosa* фитохимических сведений недостаточно, отсутствуют данные о наличии микроэлементов.

Целью работы было изучение содержания биофлавоноидов, водорастворимых сахаров и микроэлементов в образцах аморфы кустарниковой из популяций вторичного ареала в России и Словакии.

В задачи исследования входило определение концентраций полисахаров и моносахаров в листьях растений; проведение анализа содержания суммы флавоноидов, зольности и микроэлементов в листьях и плодах; обнаружение корреляционной зависимости между суммой флавоноидов и концентрацией микроэлементов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили 7 образцов *A. fruticosa*, собранных в июле 2011 году А.Г. Куклиной и Ю.К. Виноградовой: 1–3) Россия, Москва, дендрарий Главного ботанического сада им. Н.В. Цицина РАН (ГБС РАН), листья с трех кустов; 4–7) Словакия, окрестности г. Нитра, листья и плоды с четырех кустов.

Образцы сушили в затененном месте с хорошей вентиляцией до воздушно-сухого состояния. В дальнейшем после стандартной подготовки в образцах спектрофотометрически определяли содержание суммы флавоноидов (ВФС 42-1777-87) и водорастворимых углеводов (Патент на изобретение №2406293 от 14.12.2007). Анализ 7 эссенциальных (*Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cr*) и 2 условно эссенциальных (*Pb, Cd*) микроэлементов проводили методом атомно-адсорбционной спектрометрии согласно ГОСТу 27262-97 на спектрофотометре Hitachi Z-6000. Аналитическая повторность опытов 3-х кратная. Полученные результаты статистически обработаны и использованием стандартной программы Microsoft Excel, $P \leq 5\%$.

Результаты и их обсуждение

Содержание суммы флавоноидов в проанализированных образцах изменялось в достаточно широком диапазоне – от 0.19 до 1.55%. Повышенные уровни флавоноидов зафиксированы в образцах листьев, собранных в Москве (1.24–1.55%), в то время как для образцов из Словакии характерно более низкое содержание данных соединений (0.86–1.04%). Минимальные уровни суммы флавоноидов зафиксированы в плодах аморфы (0.1–0.29%), они в 3–5 раз меньше, чем в листьях растения. Сравнение этих данных с аналогичными у *Robinia pseudoacacia* [20] показало, что листья *A. fruticosa* в 1.8–2.0 раза беднее флавоноидами, а плоды обоих видов содержат в целом одинаковое количество полифенолов (рис. 1).

В листьях аморфы кустарниковой в основном преобладают свободные водорастворимые моносахара, представленные глюкозой, ксилозой и фруктозой, – их содержание колеблется от 1.02 до 1.21%, тогда как количество водорастворимых полисахаридов (сахарозы и раффинозы) не превышает 1.01%.

Известно, что растениям свойственна дискретность микроэлементного состава. С учетом того, что микроэлементы являются важнейшими биологически активными веществами, определяющими интенсивность протекания практически всех видов обмена веществ, выделение видов растений, способных аккумулировать отдельные микроэлементы является весьма актуальной и не до конца реализованной задачей. Важность и сложность решения этой проблемы связана с тем, что микроэлементный профиль растения формируется как под влиянием генетически сложившегося видоспецифического аккумулятивно-химического аппарата растения, так и биогеохимических условий произрастания. Так, в почвах Нечерноземной зоны РФ отмечено низкое содержание *Zn, Cu, Mn* и ряда других элементов. В условиях дисбаланса микроэлементов в почвах чрезвычайно интересно проследить, характерна ли виду растения, произрастающему в разных регионах, аккумуляционная способность в отношении того или иного микроэлемента.

В проанализированных образцах наиболее значительно варьировало содержание *Co* (в 6.4 раза), *Cr* (в 4.8 раза) и *Mn* (в 4.5 раза) (таб.). Концентрация *Cu* изменялась не столь значительно – в 1.9 раза, *Zn* – 2.2 и *Fe* – 2.1. Количество таких техногенных элементов, как *Pb* и *Cd*, было на уровне, характерном для незагрязненных сообществ, менее 0.5 мг/кг (*Pb*) и 0.1 мг/кг (*Cd*).

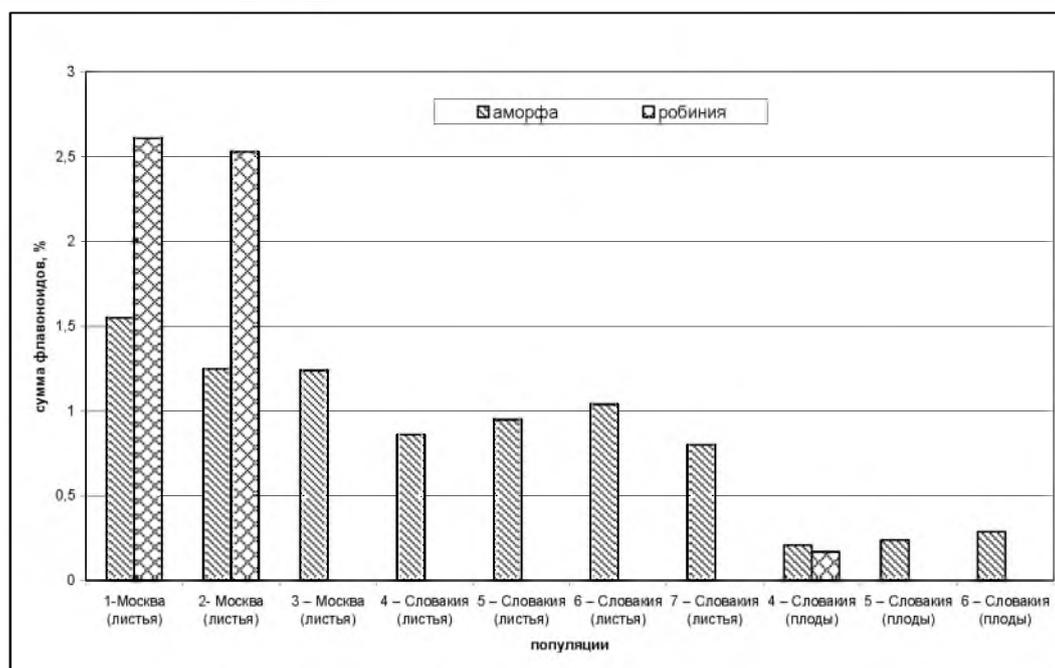


Рис. 1. Сумма флавоноидов (%) в листьях и плодах *Amorpha fruticosa* и *Robinia pseudoacacia*

Fe – железо играет важную биологическую роль в жизнедеятельности всех живых организмов. Этот элемент участвует в регуляции обмена веществ, процессах транспорта кислорода, тканевого дыхания, активации и ингибирования ферментных систем, в поддержании иммунологической устойчивости. Железо является необходимым биохимическим компонентом ключевых процессов метаболизма и роста клеток. Содержание железа в проанализированных образцах варьировало от 44.82 мг/кг до 21.13. Это в 9.4 раза ниже среднего показателя по данному элементу, характерному для Нечерноземной зоны (319.2 мг/кг) [20]. Причем концентрация элемента была ниже в образцах листьев из Словакии. Плоды аморфы обогащены железом (21.1–30.0 мг/кг).

Таблица

Содержание микроэлементов (мг/кг) в листьях и плодах *Amorpha fruticosa*, $P \leq 5\%$

Популяция	Образцы	Зольность, %	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Co	Cr
Россия, Москва, ГБС РАН	Листья с 1-го куста	5.72	44.82	28.70	30.06	9.29	2.684	1.163	0.184
	Листья с 2-го куста	5.49	43.35	34.26	25.37	8.33	2.945	1.133	0.161
	Листья с 3-го куста	5.97	37.64	32.83	29.92	6.21	2.473	0.909	0.139
Словакия, окрестности г. Нитра	Листья с 1-го куста	8.17	37.31	20.12	15.51	5.99	1.716	0.712	0.086
	Листья с 2-го куста	8.68	29.56	18.84	13.85	6.02	1.137	0.862	0.098
	Листья с 3-го куста	7.96	28.79	16.36	14.13	6.13	1.135	0.515	0.078
	Листья с 4-го куста	7.36	31.78	19.98	15.66	5.83	1.011	0.445	0.072
	Плоды с 1-го куста	5.34	30.03	9.48	22.78	4.92	1.639	0.287	0.050
	Плоды с 2-го куста	5.16	24.74	9.16	20.23	5.33	1.499	0.249	0.042
	Плоды с 3-го куста	5.58	21.13	8.15	19.49	5.02	1.788	0.234	0.046
Плоды с 4-го куста	5.55	27.02	7.66	18.95	5.01	1.730	0.179	0.036	

Mn – марганцу принадлежит важная роль в жизнедеятельности каждого организма: многочисленные реакции углеводного, белкового и фосфорного обмена катализируются ферментами, активируемыми ионами марганца. Его дефицит отрицательно влияет на стабильность мембран клеток. В нашей выборке растений содержание элемента в растениях изменялось от 34.26 до 7.66 мг/кг, что ниже аналогичного показателя, характерного для Нечерноземной зоны РФ (101.5 мг/кг). Более высокая концентрация марганца отмечена в листьях (в среднем 31.93 мг/кг в образцах из Московского региона и 18.83 – из Словакии) по сравнению с плодами, где его концентрация в 2-3 раза ниже.

Zn – цинк входит в состав ферментов, которые катализируют процессы биосинтеза и



метаболизма нуклеиновых кислот, белка и энергообразования, контролирует действие ряда витаминов и фолиевой кислоты. Концентрация элемента варьировала от 30.06 до 13.85 мг/кг, что несколько ниже среднего содержания элемента в Нечерноземной зоне РФ (36.8). Наиболее обогащены цинком листья растений, собранных в Московском регионе. Также зафиксировано, что плоды аморфы являются концентраторами цинка, так как в плодах элемента в 1.5–1.2 раза больше, чем в вегетативных органах.

Cu – медь наряду с железом участвует в окислительно-восстановительных процессах, проходящих в организмах. Она является кофактором ряда важных ферментов, роль которых особо возрастает при возникновении в организме воспалительных процессов. Медь наряду с цинком входит в состав фермента супероксиддисмутаза, который расщепляет чрезвычайно токсичное соединение – супероксидный радикал кислорода, что способствует усилению защитных функций организма. Роль элемента возрастает при дефиците железа. Концентрация элемента изменялась от 9.29 до 4.92 мг/кг, что ниже среднего уровня элемента (12.2 мг/кг) в растениях Нечерноземной зоны РФ. Более значительный уровень меди обнаружен в листьях аморфы Московского региона, тогда как в образцах из Словакии содержание элемента в 1.3–1.5 раза ниже. Следует отметить, что содержание меди в плодах аморфы практически на одном уровне с содержанием элемента в листьях растений.

Ni – никелем активизируется ряд ферментов, связанных с углеводным обменом. Кроме того, он стабилизирует структуру рибосом, оказывает неспецифическое действие на такие ферментные комплексы как нитратредуктаза, пептидаза и ряд других. Содержание элемента колебалось от 1.01 до 2.95 мг/кг. Эти величины превышают среднее содержание элемента (1.06 мг/кг) в выборке растений Нечерноземной зоны РФ. Аккумуляторами никеля являются как листья, так и плоды аморфы – для элемента характерен базипетальный тип распределения по растению.

Co – незаменимость кобальта является следствием его участия в образовании витамина B_{12} – одного из главных компонентов процесса кроветворения. Кроме того, он участвует в углеводном обмене, а также в обмене жирных и фолиевой кислот. Концентрация элемента в проанализированных образцах варьировала очень значительно – от 0.18 до 1.16 мг/кг и в Московском регионе в среднем составила 1.07 мг/кг, что выше аналогичного показателя в Нечерноземной зоне РФ (0.96 мг/кг), т. е. листья аморфы являются накопителем данного элемента. Содержание кобальта у аморфы из Словакии несколько ниже в листьях – в среднем 0.64 мг/кг и в плодах – в среднем 0.24 мг/кг.

Cr – хром играет важную роль в утилизации углеводов, так как именно иону хрома (III) присуща способность связывать молекулу инсулина с инсулинзависимыми рецепторами биомембран клетки. Также он участвует в метаболизме холестерина, что препятствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний и атеросклероза. Концентрация хрома у изученных образцов аморфы колебалась от 0.04 (плоды) до 0.18 (листья) мг/кг, что ниже среднего содержания элемента в растениях Нечерноземной зоны РФ (0.26 мг/кг).

Содержание большинства элементов было выше в листьях аморфы, собранных в Московском регионе, в то время как зольность московских образцов была значительно ниже (в 1.4 раза) и соответствовала уровню зольности образцов с плодами из Словакии.

Проведенный корреляционный анализ показал наличие тесной связи между суммой флавоноидов и содержанием *Fe* ($r_{0.95}=0.83$), *Mn* ($r_{0.95}=0.91$), *Cu* ($r_{0.95}=0.85$), *Co* ($r_{0.95}=0.93$) и *Cr* ($r_{0.95}=0.93$). С учетом того, что микроэлементы являются катализаторами, определяющими интенсивность синтеза большинства биологически активных веществ, выявление корреляционных связей между этими показателями весьма актуально.

Заключение

Полученные данные расширяют представление о биохимическом составе листьев и плодов *A. fruticosa*, собранных в популяциях вторичного ареала. Растения содержат от 0.19 до 1.55% суммы флавоноидов, 1.02–1.21% водорастворимых моносахаров и 0.83–1.01% водорастворимых полисахаров. Концентрация *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Cu* и *Cr* в листьях аморфы не превышает референтных значений, характерных для выборки растений Нечерноземной зоны РФ, в то же время листья и плоды являются накопителями *Ni*. Содержание всех элементов выше в растениях аморфы, собранных в Московском регионе, что, по-видимому, обусловлено биогеохимическими условиями произрастания. Нами обнаружена корреляционная связь между суммой флавоноидов и концентрацией *Fe* ($r_{0.95}=0.83$), *Mn* ($r_{0.95}=0.91$), *Cu* ($r_{0.95}=0.85$), *Co* ($r_{0.95}=0.93$) и *Cr* ($r_{0.95}=0.93$). Фитохимическое исследование подтверждает целесообразность дальнейшего изучения этого объекта в качестве продуцента важных биологически-активных соединений.

В заключение авторы выражают благодарность зам. директора ГБС РАН Ю.К. Виноградовой за сбор растительных образцов в Словакии и С.Л. Рысину за предоставлен-

ную возможность сбора образцов *A. fruticosa* в дендрологической коллекции ГБС РАН, а также Т.В. Воронковой за помощь в проведении биохимических анализов.

Список литературы

1. Соколов С.Я., Шипчинский Н.В. Аморфа – *Amorpha L.* // Деревья и кустарники СССР. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1958. – Т. 4. – С. 135–140.
2. Torrey J., Gray A. *Flora of North America*. – New-York: Wiley & Putman, 1838. – 712 p.
3. Rehder A. *Manual of cultivated trees and shrubs hardy in North America*. – N.-Y: MacMillan Company, 1949. – 996 p.
4. Ball P.W. *Amorpha L.* // *Flora Europaea*. – 1968. – Vol. 2. – P. 127.
5. Hegi G. *Amorpha L.* // *Illustrierte Flora von Mittel-Europa*. – Berlin @ Hamburg: Verlag Paul Parey, 1975. – Vol. 4. – Н. 3. – P. 1385–1386.
6. Виноградова Ю.К., Куклина А.Г., Ткачева Е.В. Плодоношение некоторых видов рода *Amorpha L.* во вторичном ареале // *Древесные растения: фундаментальные и прикладные исследования*. – М: Астра-Полиграфия, 2012. – Вып. 2. – С. 23–31.
7. *Древесные растения Главного ботанического сада им. Н.В. Цицина Российской академии наук*. – М.: Наука, 2005. – 586 с.
8. Lis A., Gora J. *Essential oil Amorpha fruticosa L.* // *J. Essential Oil Res.* – 2001. – Vol. 13. – № 5. – P. 340–342.
9. Беляев Н. Семена и масло *Amorpha fruticosa* // *Маслободно-жировое дело*. – 1933. – № 9. – С. 26–27.
10. Аморфа – ценная техническая культура // *Лесное хозяйство*. – 1957. – № 6. – С. 94.
11. Земляничский Л.Т. Перспективы использования аморфы в агролесомелиорации и промышленности // *Ботан. журн.* – 1951. – Т. 36. – № 3. – С. 299–302.
12. Захаров В.П., Либизов Н.И., Асланов Х.А. Лекарственные вещества из растений и способы их производства. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1980. – 232 с.
13. Касымов А.У., Кондратенко Е.С., Абубакиров Н.К. Спектрофотометрическое определение содержания аморфина в плодах *Amorpha* // *Химия природных соединений*. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1969. – № 3. – С. 177–178.
14. Головкин Б.Н. Биологически активные вещества растительного происхождения. М.: Наука, 2001. – Т. 1-2. – 764 с.
15. Васина А.Н. Инсектисидные свойства растений аморфы // *Природа*. – 1950. – Т. 39. – № 7. – С. 66–67.
16. Аморфигенол-β-D-глюкопиранозид из *Amorpha* / А.У. Касымов, Е.С. Кондратенко, Я.В. Рашкес, Н.К. Абубакиров // *Химия природных соединений*. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1970. – № 2. – С. 197–201.
17. Касымов А.У., Кондратенко Е.С., Абубакиров Н.К. Аморфигенин-β-D-глюкозид из *Amorpha* // *Химия природных соединений*. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1968. – № 5. – С. 326–327.
18. Cromble L., Dewick P.M., Whiting D.A. Biosynthesis of Rotenoids. Chalcone, Isoflavone, and Rotenoid Stages in the Formation of Amorphigenin by *Amorpha fruticosa* Seedlings // *J. Chemical Society. Perkin Transactions I*. – 1973. – Vol. 12. – P. 1285–1290.
19. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флаванойды растений. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 220 с.
20. Cromble L., Dewick P.M., Whiting D.A. Biosynthesis of Rotenoids. Chalcone, Isoflavone, and Rotenoid Stages in the Formation of Amorphigenin by *Amorpha fruticosa* Seedlings // *J. Chemical Society. Perkin Transactions I*. – 1973. – Vol. 12. – P. 1285–1290.

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF LEAVES AND FRUITS OF *AMORPHA FRUTICOSA* IN THE SECONDARY HABITAT

A.G. Kuklina
O.V. Shelepova

N.V. Tsitsin Main Botanical Garden of RAS, Botanicheskaya St., 4, Moscow, 127276, Russia
E-mail: alla_gbsad@mail.ru;
shelepova-olga@mail.ru

It has been established that leaves and fruits of *Amorpha fruticosa* collected in the secondary habitat contain from 0.19 to 1.55% of flavonoids, 1.02 to 1.21 % of water-soluble monosaccharides, and 0.83 to 1.01% of water-soluble polysaccharides, and accumulate Ni. Content of Fe, Mn, Zn, Cu and Cr is less than average observed in plants of Non-Black Earth zone of the Russian Federation. A close correlation between the density of flavonoids and that of microelements (Fe, Mn, Cu, Co, Cr) has been observed.

Key words: *Amorpha fruticosa*, microelements, carbohydrates, flavanoids, metabolism.