

СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В НАДЗЕМНЫХ ОРГАНАХ ВИДОВ РОДА *CAMPANULA* (*CAMPANULACEAE*)

Т.И. Фомина, Т.А. Кукушкина

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Золотодолинская, 101

Определено содержание фенольных соединений (катехинов, флавонолов, танинов), сапонинов, пектиновых веществ, аскорбиновой кислоты и каротиноидов в листьях и цветках 8 видов рода *Campanula* L., интродуцированных в лесостепную зону Западной Сибири. Установлены высокие показатели содержания основных групп биологически активных веществ, за исключением катехинов, и их значительная межвидовая и индивидуальная изменчивость.

Ключевые слова: *Campanula*, фаза цветения, катехины, флавонолы, танины, сапонины, пектиновые вещества, аскорбиновая кислота, каротиноиды, Западная Сибирь.

CONTENT OF THE MAJOR GROUPS OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN UNDER-GROUND PARTS OF *CAMPANULA* SPECIES (*CAMPANULACEAE*)

T.I. Fomina, T.A. Kukushkina

Central Siberian Botanical Garden, SB RAS,
630090, Novosibirsk, Zolotodolinskaya str., 101, e-mail: fomina-ti@yandex.ru

The content of phenolic substances (catechins, flavonols, tannins), saponins, pectin substances, ascorbic acid and carotenoids was determined in leaves and flowers of 8 species of genus *Campanula* L. introduced in the forest-steppe zone of West Siberia. A high content of major groups of biologically active substances except of catechins was established. The significant interspecific and individual variability of metabolites was revealed.

Key words: *Campanula*, flowering phase, catechins, flavonols, tannins, saponins, pectin substances, ascorbic acid, carotenoids, West Siberia.

ВВЕДЕНИЕ

Виды рода колокольчик *Campanula* L. известны в основном как декоративные растения, но некоторые из них находят применение в народных и традиционных медицинах в качестве противовоспалительного, антисептического и седативного средства (Анненков, 1878; Лекарственные растения..., 1974; Хайдав и др., 1985). Лечебные свойства препаратов из растений колокольчиков подтверждены современными исследованиями (Барнаулов и др., 1983; Шарапаева и др., 2008; Sinek et al., 2012).

В надземных органах колокольчиков обнаружены флавоноиды, алкалоиды, терпеноиды, дубильные вещества, сапонины, кумарины (Растительные ресурсы..., 1991). Изучался качественный состав флавоноидов (Джумырко, 1973; Теслов, 1990; Plouvier, 1970), показана перспективность

видов *Campanula* как источника флавоноидных соединений (Теслов, 1995, 2000).

В целом представители рода в фитохимическом отношении слабо изучены, сведения о содержании метаболитов и их распределении в различных органах растений на видовом уровне фрагментарные или отсутствуют. Ранее нами (Фомина, Кукушкина, 2014) установлено высокое содержание в молодых листьях колокольчиков флавонолов, танинов, сапонинов, пектиновых веществ, аскорбиновой кислоты и каротиноидов, тогда как содержание катехинов оказалось незначительным.

Цель настоящего исследования – сравнить и дать характеристику содержанию основных групп биологически активных веществ в листьях и цветках видов рода *Campanula*, интродуцированных в лесостепную зону Западной Сибири.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для фитохимических исследований послужили растения рода колокольчик – *Campanula* L.: к. чесночницелистный – *C. alliariifolia*

Willd., к. широколистный – *C. latifolia* L., к. рапунцелистный – *C. rapunculoides* L., к. сарматский – *C. sarmatica* Ker-Gawl., к. крапивелистный –



Виды рода *Campanula* в коллекции декоративных растений природной флоры ЦСБС СО РАН (г. Новосибирск):
а – *C. alliarifolia*, б – *C. latifolia*, в – *C. sarmatica*, г – *C. persicifolia*.

C. trachelium L. (секция *Campanula*); к. алтайский – *C. altaica* Ledeb., к. карпатский – *C. carpatica* Jacq., к. персиколистный – *C. persicifolia* L. (секция *Rapunculus*) (см. рисунок). Эти виды принадлежат к жизненной форме длительновегетирующих травянистых поликарпиков и вполне адаптированы к условиям Новосибирска (Фомина, 2012).

Для определения содержания катехинов, флавонолов, танинов, сапонинов, пектиновых веществ, аскорбиновой кислоты и каротиноидов использовали свежесобранное сырье – цветки и листья с цветущих растений. Количество катехинов определяли спектрофотометрическим методом. Плотность раствора измеряли при длине волны 504 нм. Содержание катехинов в пробе устанавливали по калибровочной кривой, построенной по (\pm)-катехину “Sigma” (Кукушкина и др., 2003).

Количество флавонолов определяли по методу, основанному на реакции комплексообразования флавонолов с хлоридом алюминия (Беликов, Шрайбер, 1970). Плотность раствора измеряли на спектрофотометре при длине волны 415 нм. Концентрацию флавонолов рассчитывали по калибровочному графику, построенному по рутину. Содержание танинов (гидролизующих дубильных веществ) определяли спектрофотометрическим методом с использованием 2%-го водного раствора аммония молибденовокислого. Интенсивность полученной окраски измеряли при длине волны 420 нм. Расчет дубильных веществ производили по ГСО танина (Федосеева, 2000, 2005).

Содержание сапонинов определяли весовым методом. Около 2 г воздушно-сухого материала экстрагировали хлороформом в аппарате Соксле-

та до полного обесцвечивания для удаления липидов, смол и других веществ, мешающих определению сапонинов. Затем экстрагировали последовательно 50, 60, 96%-м этанолом, дважды каждой концентрацией, по 30 мин при 70 °С. Объединенный экстракт упаривали до 5 мл и прибавляли 7-кратный объем ацетона. Через 18 ч образовавшийся осадок отфильтровывали, высушивали при 70 °С, взвешивали и вычисляли содержание “сырого сапонины” (Киселева и др., 1991).

Для определения содержания катехиновых веществ применяли карбазольный метод (Методы..., 1987), основанный на получении специфического фиолетово-розового окрашивания уроновых кислот с карбазолом в сернокислой среде. Плотность растворов измеряли на ФЭК-56М при длине волны 535 нм в кювете с рабочей длиной 5 мм. Количество пектиновых веществ рассчитывали по калибровочной кривой, построенной по галактуроновой кислоте. Определение аскорбиновой кислоты проводили титриметрическим методом, основанным на ее редуцирующих свойствах (реакция Тильманса) (Методы..., 1987).

Суммарное количество каротиноидов определяли в ацетоново-этанольном экстракте спектрофотометрическим методом (Кривенцов, 1982), плотность раствора – при длине волны 450 нм. Содержание каротиноидов (K_p) вычисляли по формуле: $K_p = D \cdot V \cdot K / (L \cdot H)$, где D – оптическая плотность вытяжки; V – объем экстракта, мл; H – навеска, г; K – коэффициент перерасчета на β -каротин, равный 0.4; L – рабочая длина кюветы, мм. Все биохимические показатели, кроме аскорбиновой кислоты, рассчитаны на массу абсолютно сухого сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важная роль в метаболизме принадлежит фенольным соединениям. В растениях они являются фактором адаптации к условиям обитания, а в медицине используются для профилактики и лечения различных заболеваний благодаря Р-витаминной, антиоксидантной и противовоспалительной активности (Минаева, 1978; Растительные... средства, 1985; Фенольные соединения..., 2012). В наземных органах исследованных видов *Campanula* фенольные соединения представлены катехинами, флавонолами, танинами. Содержание катехинов как в листьях, так и в цветках незначительное – не более 0.20 %, слабо варьирует на видовом уровне и по годам (табл. 1, 2).

Количество флавонолов в листьях колеблется от 0.7 до 3.4 % при более высоких и стабильных показателях для *C. persicifolia*, *C. carpatica*, сравнительно низких – для *C. alliariifolia*, *C. altaica* и *C. sarmatica*. Цветки большинства видов, как правило, беднее флавонолами, чем листья. Напротив,

у *C. alliariifolia* содержание этих соединений в цветках 2–4 раза выше. Ранее у исследованных видов обнаружен ряд флавоноловых гликозидов, в том числе кемпферол, кверцетин, рутин, а также характерные для секции *Campanula* изорамнетин и для секции *Rapunculus* лютеолин (Джумырко, 1973; Теслов, 1990; Dumlu et al., 2008).

Нами установлено высокое содержание танинов в листьях в фазу цветения – до 18.9 %. Наиболее богаты ими листья *C. latifolia* и *C. carpatica*, сравнительно низкое содержание – у *C. altaica*, *C. sarmatica*. Ранее отмечалось наличие дубильных веществ в листьях *C. alliariifolia* (7.2 %) и *C. trachelium* (Растительные ресурсы..., 1991). В цветках исследованных видов содержание танинов составляет 3.3–6.5 %, отличаясь меньшими значениями и меньшей вариабельностью показателя, чем для листьев.

Высокой физиологической активностью обладают сапонины. В растениях эти вещества регули-

Таблица 1

Содержание биологически активных веществ (%) в листьях видов *Campanula* в фазу цветения

Образец	Катехины	Флавонолы	Танины	Сапонины	Пектиновые вещества	Аскорбиновая кислота*	Каротиноиды*
<i>C. alliariifolia</i>	0.10	0.8	8.1	12.9	4.6	112.5	197.6
	0.16	1.4	14.7	8.5	9.6	60.0	88.8
<i>C. altaica</i>	0.07	0.7	7.7	10.7	9.2	118.6	120.8
	0.06	1.3	6.7	17.3	9.7	62.7	193.4
<i>C. carpatica</i>	0.09	2.3	13.3	13.4	6.1	110.0	232.9
	0.07	3.0	16.8	23.5	4.6	203.2	92.6
<i>C. latifolia</i>	0.13	2.3	14.1	12.1	4.7	194.2	731.7
	0.20	2.0	18.9	6.4	10.4	168.0	110.5
<i>C. persicifolia</i>	0.00	3.1	14.0	9.5	4.2	162.0	434.4
	0.08	3.0	12.7	20.4	9.6	120.0	27.6
<i>C. rapunculoides</i>	0.17	1.8	9.5	5.8	7.0	125.7	344.4
	0.14	3.0	17.1	13.4	8.8	198.8	88.4
<i>C. sarmatica</i>	0.10	1.4	9.1	4.7	4.3	126.8	154.1
	0.13	1.4	9.8	7.8	9.4	81.3	36.4
<i>C. trachelium</i>	0.07	1.0	11.0	8.7	5.9	149.7	143.9
	0.07	3.4	17.7	22.9	8.1	107.2	32.5

Примечание. Над чертой приведены значения 2011 г., под чертой – 2013 г.

* Содержание аскорбиновой кислоты и каротиноидов определено в мг%.

Таблица 2

Содержание биологически активных веществ (%) в цветках видов *Campanula*

Вид	Катехины	Флавонолы	Танины	Сапонины	Пектиновые вещества	Аскорбиновая кислота	Каротиноиды
<i>C. alliariifolia</i>	0.15	3.1	4.6	19.0	11.0	58.7	0.7
	0.14	3.2	3.7	6.5	11.9	38.3	
<i>C. altaica</i>	0.12	1.6	5.4	5.2	11.9	130.9	22.7
	0.09	1.6	4.6	12.6	7.9	93.9	
<i>C. carpatica</i>	0.10	1.7	5.7	14.5	7.2	70.9	4.9
	0.08	1.3	3.6	10.9	7.3	67.7	
<i>C. latifolia</i>	0.07	0.6	4.5	27.7	3.1	114.0	14.5
	0.13	0.3	3.8	6.8	11.4	86.2	
<i>C. persicifolia</i>	0.09	1.4	4.1	13.1	4.5	84.9	14.2
	0.10	1.3	4.0	2.4	10.1	76.6	
<i>C. rapunculoides</i>	0.11	0.9	3.9	5.5	6.0	36.9	16.4
	0.11	1.1	6.5	14.1	10.2	99.0	
<i>C. sarmatica</i>	0.08	1.5	5.7	18.2	6.0	52.1	4.4
	0.10	1.7	5.7	10.8	11.2	58.8	
<i>C. trachelium</i>	0.15	1.7	3.3	12.0	15.6	59.6	9.8
	0.06	1.2	6.3	25.2	8.6	53.0	

Примечание. См. табл. 1.

руют ростовые процессы, обеспечивают защиту от патогенных микроорганизмов, в медицине используются как эффективные отхаркивающие, противовоспалительные, гипохолестеринемические средства (Анисимов, Чирва, 1980). Содержание сапонинов в надземных органах колокольчиков ва-

рирует в широком диапазоне значений. В листьях сапонины определены в количестве 4.7–23.5 %, в цветках – от 2.4 до 27.7 %. Отмечена высокая изменчивость не только количественного содержания, но и распределения этих соединений: у одних видов сапонинов больше в листьях (*C. altaica*,

C. carpatica, *C. persicifolia*), у других – в цветках (*C. sarmatica*, *C. trachelium*). Более низким, по сравнению с другими видами, их содержанием отличается *C. altaica*. Ранее присутствие сапонинов отмечалось в надземной части растений *C. carpatica*, *C. latifolia*, в листьях – *C. alliariifolia* и *C. trachelium* (Растительные ресурсы..., 1991).

Пектиновые вещества (пектины и протопектины) в растениях играют роль основных структурно-функциональных компонентов, в питании человека служат источником пищевых волокон, оказывают на организм гастропротективное и антиканцерогенное действие, снижают уровень холестерина и сахара в крови (Оводов, 2009). Количество пектиновых веществ в листьях колокольчиков в фазу цветения составляет от 4.2 (*C. persicifolia*) до 10.4 % (*C. latifolia*). В цветках их содержание несколько выше и варьирует значительно, в пределах 3.1–15.6 %.

Витаминный комплекс видов *Campanula* представлен аскорбиновой кислотой и каротиноидами. Считается, что антиоксидантные свойства природных фенольных соединений проявляются при взаимодействии с аскорбиновой кислотой, в то же время присутствие этих соединений способствует сохранению витамина С в продуктах питания и накоплению его в организме человека (Растительные... средства, 1985). Колокольчики относятся к

растениям с высоким содержанием аскорбиновой кислоты в надземной части (Муравьева, Баньковский, 1947; Панкова, 1949). По нашим данным, ее количество в листьях цветущих растений варьирует от 60.0 до 203.2 мг%, в цветках снижается в 1.5–2 раза. Наибольшей С-витаминной активностью среди исследованных видов отличаются *C. latifolia*, *C. rapunculoides* и *C. carpatica*, у которых показатели самые высокие и для молодых листьев (Фомина, Кукушкина, 2014).

Известно, что каротиноиды обладают высокой антиоксидантной и антиканцерогенной активностью и при этом не вызывают гипервитаминоза (Маев и др., 2011). Листья колокольчиков весьма богаты каротиноидами (см. табл. 1). В цветках их содержание невысокое – до 22.7 мг%. Накопление витаминов в надземных органах исследованных видов существенно зависит от внешних условий. Недостаток тепла и влаги в июле 2011 г., когда растения цвели, оказал стимулирующее влияние на синтез аскорбиновой кислоты и особенно каротиноидов. В жаркую и дождливую погоду июля 2013 г. количество каротиноидов многократно снизилось. У *C. altaica*, цветущего в поздневесенний период, при сходных условиях обоих лет в третьей декаде мая – первой декаде июня содержание аскорбиновой кислоты было выше в 2011 г., а каротиноидов – в 2013 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные виды рода *Campanula* характеризуются высоким содержанием в надземных органах флавонолов, танинов, сапонинов, пектиновых веществ, аскорбиновой кислоты и каротиноидов. В листьях накапливаются наибольшие количества фенольных соединений (флавонолов – до 3.1 %, танинов – до 18.9 %), аскорбиновой кислоты (до 203.2 мг%), каротиноидов (до 731.7 мг%), в цветках – сапонинов (до 27.7 %) и пектиновых веществ (до 15.6 %). Содержание катехинов незначительное (до 0.20 %).

Выявлена существенная межвидовая и индивидуальная изменчивость содержания метаболитов. Наибольшее количество фенольных соединений определено у *C. carpatica*, *C. latifolia*, *C. alliariifolia* и *C. persicifolia*, сапонинов – у *C. carpatica*, *C. trachelium*. Повышенным содержанием аскорби-

новой кислоты и каротиноидов отличаются *C. persicifolia*, *C. latifolia* и *C. rapunculoides*. Среди исследованных видов заметно беднее фенольными соединениями *C. altaica* и *C. sarmatica*, пектиновыми веществами – *C. carpatica*, а витаминами – *C. sarmatica* и *C. trachelium*.

Максимальное накопление в надземных органах колокольчиков основных групп биологически активных веществ, за исключением витаминов, наблюдалось в жаркую и дождливую погоду (2013 г.), тогда как синтез аскорбиновой кислоты и каротиноидов проходил интенсивнее при недостатке тепла и влаги (2011 г.). Содержание метаболитов, кроме каротиноидов, в надземной части растений в фазу цветения несколько ниже показателей, установленных для молодых листьев.

ЛИТЕРАТУРА

- Анисимов М.М., Чирва В.Я. О биологической роли тритерпеновых гликозидов // Успехи соврем. биол. 1980. Т. 90, вып. 3 (6). С. 351–364.
- Анненков Н. Ботанический словарь. СПб., 1878. 645 с.
- Барнаулов О.Д., Лимаренко А.Ю., Маничева О.Д., Теслов Л.С. Противовальтернативная активность

- препаратов из растений семейства колокольчиковых // Проблемы освоения лекарственных ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1983. С. 174–175.
- Беликов В.В., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. № 1. С. 66–72.

- Джумырко С.Ф.** Флавоноиды растений рода *Campanula* // Химия природ. соединений. 1973. № 2. С. 273–274.
- Киселева А.В., Волхонская Т.А., Киселев В.Е.** Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991. 136 с.
- Кривенцов В.И.** Методические рекомендации по анализу плодов на биохимический состав. Ялта, 1982. 21 с.
- Кукушкина Т.А., Зыков А.А., Обухова Л.А.** Манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.) как источник лекарственных средств // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения. СПб., 2003. С. 64–69.
- Лекарственные растения и их применение.** Изд. 5-е, перераб. и доп. Минск, 1974. 592 с.
- Маев И.В., Калюзин А.Н., Белый П.А.** Витамины. М., 2011. 544 с.
- Методы биохимического исследования растений /** Под ред. А.И. Ермакова. 3-е изд., перераб. и доп. Л., 1987. 430 с.
- Минаева В.Г.** Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск, 1978. 255 с.
- Муравьева В.И., Баньковский А.И.** Исследование растений, применяемых в народной медицине, на содержание аскорбиновой кислоты // Тр. ВНИИ лекарственных растений. 1947. Вып. IX. С. 39–118.
- Оводов Ю.С.** Современные представления о пектиновых веществах // Биооргани. химия. 2009. Т. 35, № 3. С. 293–310.
- Панкова И.А.** Травянистые С-витаминносы // Тр. БИН им. В.Л. Комарова. 1949. Сер. V, вып. 2. С. 292–478.
- Растительные лекарственные средства /** Под ред. Н.П. Максютинной. Киев, 1985. 280 с.
- Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Hippuridaceae–Lobeliaceae.** СПб., 1991. 200 с.
- Теслов Л.С.** Флавоноловые гликозиды *Campanula persicifolia* // Химия природ. соединений. 1990. № 2. С. 271–272.
- Теслов Л.С.** Сравнительное изучение флавоноидного состава видов рода *Campanula* L. ряда *Glomeratae* Charadze из секции *Campanula* // Раст. ресурсы. 1995. Т. 36, вып. 1. С. 44–52.
- Теслов Л.С.** Сравнительное изучение флавоноидного состава видов рода *Campanula* L. ряда *Rapunculoides* Charadze из секции *Campanula* // Там же. 2000. Т. 36, вып. 1. С. 3–17.
- Федосеева Л.М.** Расчет эффективности процесса экстракции бурых листьев бадана толстолистного // Химия раст. сырья. 2000. № 1. С. 117–119.
- Федосеева Л.М.** Изучение дубильных веществ подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia* (L.) Fitch.), произрастающего на Алтае // Там же. 2005. № 2. С. 45–50.
- Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: Материалы докл. VIII Междунар. симп. М., 2012. 721 с.**
- Фомина Т.И.** Биологические особенности декоративных растений природной флоры в Западной Сибири. Новосибирск, 2012. 179 с.
- Фомина Т.И., Кукушкина Т.А.** Содержание основных групп биологически активных веществ в молодых листьях видов рода *Campanula* L. (*Campanulaceae*) // Раст. ресурсы. 2014. Т. 50, вып. 4. С. 135–141.
- Хайдав Ц., Алтанчимэг Б., Варламова Т.С.** Лекарственные растения в монгольской медицине. Изд. 2-е, перераб. и доп. Улан-Батор, 1985. 390 с.
- Шарапаева М.С., Спиридонова М.С., Лесовская М.И.** Сравнительная характеристика антиоксидантных свойств эфирных масел *Campanula latifolia* L. и *Achillea millefolium* L. // Успехи современ. естествознания. 2008. № 2. С. 105–106.
- Dumlu M.U., Gurkan E., Tuzlaci E.** Chemical composition and antioxidant activity of *Campanula alliarifolia* // Nat. Prod. Res. 2008. V. 22, No. 6. P. 477–482.
- Plouvier V.** Recherche d'hétérosides coumariniques (fraxoside et isofraxoside) et flavoniques chez quelques Campanulacées et Caprifoliacées // C. R. Acad. Sc. 1970. T. 270, ser. D, No. 11. P. 1526–1528.
- Sinek K., Iskender N.Y., Yayli B. et al.** Antimicrobial activity and chemical composition of the essential oil from *Campanula glomerata* L. subsp. *hispidula* (Witasek) Hayek // Asian J. Chem. 2012. V. 24, No. 5. P. 1931–1934.