



## ХИМИЯ

УДК 581.192:582.736.3

### ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВИДОВ РОДА *ROBINIA* L. ПО СОДЕРЖАНИЮ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КРЕМНИЯ

А.Г. Куклина<sup>1</sup>Е.В. Ткачева<sup>1</sup>М.П. Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Главный ботанический сад им. Н.В.Цицина РАН, Россия 127276, Москва, ул. Ботаническая, 4

e-mail: [alla\\_gbsad@mail.ru](mailto:alla_gbsad@mail.ru)

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт биохимии им. А.Н.Баха РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 33

e-mail: [inbio@online.ru](mailto:inbio@online.ru)

Статья посвящена фитохимическому анализу видов *Robinia pseudoacacia* L и *R. viscosa* Vent. Определены концентрации кремния и фенольных соединений в различных органах растений. Установлено, что для лекарственного применения целесообразно собирать листья, поскольку они наиболее богаты органическим кремнием и комплексом флавоноидов.

Ключевые слова: *Robinia*, лекарственные растения, лист, кремний, фенольные соединения.

#### Введение

**Робиния лжеакация**, или белая акация (*Robinia pseudoacacia* L., семейство *Fabaceae*) – крупное дерево высотой 20-25 м с раскидистой ажурной кроной, крупными непарноперистосложными листьями, состоящим из 7-19 листочков длиной 2,5-4,5 см. В основании листьев расположены парные шипы, которые являются видоизмененными прилистниками и довольно легко отламываются. Белые душистые цветки собраны в поникающие кисти длиной до 20 см, цветки богаты нектаром, цветение в мае-июне. Плод – продолговатый бурый боб. Естественный ареал этого вида находится в Северной Америке: от штата Пенсильвания до штата Джорджия, к западу до Айовы, Миссури и Оклахомы, где робиния тяготеет к освещенным местообитаниям и плодородным почвам. В Америке введена в культуру с 1635 г., часто используется в качестве лесозащитных насаждений на сухих песчаных участках [1, 2]. Вторичный ареал *R. pseudoacacia* охватывает умеренный пояс практически всех континентов, где вид активно расселился и широко натурализовался. На Северном Кавказе в одичавших популяциях длина плодов белой акации составляет 5-6 см при диапазоне изменчивости от 1,5 до 11,5 см. В среднем у каждого плода около 5 семенных камер, хотя у отдельных особей их насчитывается до 15. В плодах находится до 6-15 зрелых семян, но в среднем – 3 семени [3]. Следовательно, потенциальная возможность плодов формировать семенную массу во вторичном ареале не ниже, чем в Северной Америке.

**Робиния клейкая** (*R. viscosa* Vent.) – декоративное дерево высотой до 12 м. Крупные непарноперистосложные листья состоят из 13-25 овальных сверху ярко-зеленых, снизу сероватых листочков длиной 2,5-4,0 см. Колючки очень мелкие. Особенно нарядны прямостоячие кисти, в которых собрано по 6-15 розово-фиолетовых цветков, без запаха. Плод – узко-продолговатый боб длиной 5-8 см. Побеги, черешки листьев, соцветия и плоды покрыты липкими железистыми волосками. Родина ро-

бинии клейкой – восточная часть Аппалачского плато (Аллеганские горы, США). В Северной Америке введена в культуру с 1791 г. Хотя ее зимостойкость по шкале А. Редера такая же, как у белой акации (относится к III зоне), в культуре вид более теплолюбив [1]. Культурный ареал вида занимает сады и парки Кавказа, Украины и юга России, включая Калмыкию, Волгоградскую, Ростовскую область, Краснодарский край и др. [4].

Виды робинии в качестве лекарственных растений слабо изучены. Известно, что раньше в народной медицине применяли отвары из корней и листьев белой акации в качестве слабительного средства, наподобие сенны. Кора молодых ветвей рекомендуется при повышенной кислотности желудочного сока. В гомеопатии используются препараты из коры молодых ветвей, предназначенные для лечения язвенной болезни и гастрита. В препаратах из белой акации отмечается наличие токсичного алкалоида робинина. В народной медицине различных стран менее безопасными считаются сборы из цветков белой акации с вяжущим, противовоспалительным, противовирусным, седативным и противоспазматическим воздействием [5]. Цветки белой акации насыщены эфирными маслами, в состав которых входят метиловый эфир антраниловой кислоты, индол, гелиотропин, бензилалкоголь, линалол, альфа-терпиниол, сложные эфиры салициловой кислоты [6].

Известно, что растения, применяемые для медицинских целей, часто содержат биофлавоноиды, комплекс минеральных солей и ряд других ценных веществ. В листьях белой акации обнаружены полифенолы – биологически активные вещества, обладающие широким спектром действия [6]. Полифенолы участвуют в окислительно-восстановительных процессах и в поддержании иммунитета растений. Наряду с антиоксидантной активностью, фенольные соединения проявляют антигистаминный эффект, уменьшают проницаемость капилляров, могут использоваться как сосудорегулирующие средства. Среди веществ Р-витаминной активности (кверцетин, мирицетин, лютеолин и их гликозиды) центральное положение в биосинтезе многих фенольных соединений занимают оксикоричные кислоты, которые являются предшественниками катехинов, флавонов и антоцианов [7].

В растительных тканях кремний находится в различных формах: 1) минеральный растворимый кремний – водорастворимые соединения типа ортокремниевой кислоты, ортокремниевых эфиров; 2) полимерный кремний – в виде нерастворимых минеральных полимеров (поликремниевые кислоты, аморфный кремнезем) и кристаллических примесей; 3) органический кремний (в составе органического вещества растительных тканей присутствуют ортокремниевые эфиры оксиаминокислот, оксикарбоновых кислот, полифенолов, углеводов, стероидов, а также Si-N-производные аминокислот, аминокислот и пептидов) [8].

В народной медицине отвары из растений (хвоща, тысячелистника), содержащих в большом количестве соли кремниевой кислоты, используются при нарушениях свертываемости крови, а также для лечения заболеваний верхних дыхательных путей, отличаются выраженным кровеостанавливающим и противовоспалительным воздействием [9].

**Цель работы** – определить содержание различных форм кремния (органического, минерального, полимерного), а также фенольных соединений – простых полифенолов и оксibenзойных кислот, оксикоричных кислот и конденсированных полифенолов у двух видов робинии (*R. pseudoacacia*, *R. viscosa*).

В задачи исследования входило определение концентраций кремния и полифенолов в различных органах растений; проведение сравнительного анализа содержания этих веществ в листьях, стеблях и плодах; оценка вариабельности содержания этих веществ в популяциях *R. pseudoacacia* и *R. viscosa*, сравнение полученных биохимических данных с подобными сведениями для других видов растений.

### Объекты и методы исследования



Объектами исследования служили 5 образцов двух видов *Robinia*, собранные в 2009-10 гг. Е.В. Ткачевой. Образцы *R. pseudoacacia* были собраны: 1) Москва (Останкино), территория Главного ботанического сада им. Н.В. Цицина РАН; 2) Москва (Владыкино) вблизи Института физиологии растений РАН; 3) Смоленская область, г. Сафоново; 4) Астрахань (городской парк). Образец *R. viscosa* взят из парка в г. Астрахань.

Экстракция органогенного кремния проводилась в лаборатории института биохимии им. А.Н. Баха РАН по разработанному методу [8], обеспечивающему раздельное определение минеральных и органогенных форм этого элемента, не прибегая к озолению растительного материала. Для этого были подобраны такие условия обработки растительного материала, при которых освобождается только кремний, связанный с органическим веществом, тогда как аморфный кремнезем и поликремниевые кислоты остаются в нерастворимом состоянии и не мешают анализу.

Содержание фенольных соединений определяли там же по методике, разработанной для лекарственных растений [10]. Воздушно-сухой растительный образец робинии измельчали ножницами, растирали в агатовой ступке и просеивали через сито с отверстиями 0,5 мм. Перед измельчением растительный материал промывали 70%-ным этанолом для удаления пыли и частичек почвы. Общая схема анализа фенольных соединений включала определение количества простых полифенолов, фенолкарбоновых кислот (оксибензойных, оксикоричных и их сложных эфиров) и конденсированных полифенолов. По этой же схеме анализировали и полифенолы дифенилпропаноидной группы (флавоны, флавонолы и их гликозиды).

### Результаты и их обсуждение

В ходе исследования обнаружено, что в различных частях растения общее содержание кремния относительно высокое и примерно одинаковое, как у *R. pseudoacacia* (до 1,05%), так и у *R. viscosa* (до 0,97%) (табл. 1). Максимальное содержание органического кремния находится в листьях *R. pseudoacacia* (0,55-0,62%) и *R. viscosa* (0,58%). Напротив, стебли (0,3-0,4%) и плоды (0,3%) у обоих видов бедны органическим кремнием. В отношении полимерного кремния выявлена прямо противоположная закономерность: у обоих видов робинии плоды (0,54%) и стебли (0,42-0,45%) богаче этими веществами по сравнению с листьями (0,14-0,2%). Содержание минерального (растворимого) кремния невысокое (0,12-0,22%), вне зависимости от органа растения. Амплитуда межпопуляционной изменчивости по содержанию различных форм кремния незначительна. Изменчивость по наличию кремния, связанная с географическим пунктом сбора *R. pseudoacacia*, не выявлена.

Лидирующее место по накоплению кремния в растительных тканях занимают представители семейства *Equisetaceae* (*Equisetum sylvaticum* – до 4,2%), а также некоторые злаки, осоки и ситники. Высокие показатели общего кремния в наземной части растений сухих степей: *Artemisia austriaca* – 1,6%, *Artemisia pauciflora* – 2,9%, *Agropyron desertorum* – 2,3% [8], однако у них, в отличие от видов *Robinia*, выше содержание полимерных, а не органических форм кремния.

Общее содержание фенольных соединений у двух видов робинии характеризуется высокими показателями (табл. 2). Максимальное количество этой группы веществ у образца из Москвы (Останкино) – 4,8%. Следует заметить, что у *R. pseudoacacia* концентрация полифенолов в листьях (4,18-4,80%) почти в 2 раза выше, чем в стеблях (2,54%) и плодах (2,08%). Сходные данные получены для *R. viscosa* (в листьях – 4,38%, в стеблях – 2,43%). Такой же закономерности подвержены простые полифенолы вместе с оксибензойной кислотой. В листьях веществ этой фракции почти вдвое больше (0,50-0,44%), чем в плодах (0,14%) и стеблях (0,24-0,3%) вне зависимости от вида и образца.

Фракция оксикоричных кислот, включая сложные эфиры этих кислот, составила у двух видов робинии 0,1% в листьях, по 0,05% в плодах и стеблях. Наивысшее содержание конденсированных фенольных соединений отмечено в стеблях *R. pseu-*

*doacacia* (1,70-1,74%) и *R. viscosa* (1,64%), а также в плодах *R. pseudoacacia* (1,72 %). Закономерностей изменчивости концентрации фенольных соединений от широты географического пункта сбора образцов *R. pseudoacacia* не отмечено.

Таблица 1

**Содержание различных форм кремния в листьях, стеблях и плодах *Robinia pseudoacacia* и *R. viscosa* (в % на абс. сухую массу)**

Местонахождение образцов	Органы растения	Общий кремний	Органический кремний	Минеральный растворимый кремний	Полимерный кремний
<i>Robinia pseudoacacia</i>					
Москва, Останкино	Листья	0,94	0,62	0,12	0,20
	Стебли	0,94	0,35	0,15	0,44
Москва, Владыкино	Листья	0,92	0,60	0,12	0,20
Смоленская область	Листья	0,87	0,58	0,14	0,15
	Плоды	1,02	0,30	0,18	0,54
Астрахань	Листья	0,81	0,55	0,12	0,14
	Стебли	1,05	0,38	0,22	0,45
<i>Robinia viscosa</i>					
Астрахань	Листья	0,84	0,58	0,12	0,14
	Стебли	0,97	0,40	0,15	0,42

Таблица 2

**Фракционный состав фенольных соединений (ФС) в различных частях растения у двух видов рода *Robinia* (в % на абс. сухую массу)**

Местонахождение образца	Органы растения	Общая сумма ФС	Простые ФС и фенол-карбоновые кислоты		Сумма флавоноидов	Конденсированные ФС
			Простые ФС и оксibenзойные кислоты	Оксикоричные кислоты		
<i>Robinia pseudoacacia</i>						
Москва, Останкино	Листья	4,80	0,44	0,15	2,61	1,60
	Стебли	2,53	0,27	0,05	0,47	1,74
Москва, Владыкино	Листья	4,66	0,50	0,10	2,53	1,53
Смоленская область	Листья	4,18	0,44	0,15	2,57	1,02
	Плоды	2,08	0,14	0,05	0,17	1,72
Астрахань	Листья	4,46	0,47	0,15	2,70	1,14
	Стебли	2,54	0,24	0,05	0,55	1,70
<i>Robinia viscosa</i>						
Астрахань	Листья	4,38	0,49	0,15	2,64	1,10
	Стебли	2,43	0,30	0,05	0,44	1,64

При анализе состава биологически активного флавоноидного комплекса (табл. 3) отмечено, что в листьях концентрация всех изученных компонентов в 3-5 раз выше, чем в плодах и стеблях. В листьях *R. pseudoacacia* максимальное количество кверцетин-3-О-глюкозида – 1,04%, (Астрахань), кверцетин-3-О-галактозида – по 0,57% (Москва и Астрахань), лютеолин-7-О-глюкозида – 0,51% (Смоленская область), апигенин-7-О-глюкозида – по 0,34% (Смоленская область), акацетин-7-О-глюкозида – 0,39% (Смоленская область). В ходе биохимического исследования выявлено полное отсутствие диосметин-7-О-глюкозида во всех образцах, а также отсутствие большинства флавоноидов в стеблях и плодах, за исключением кверцетин-3-О-глюкозида и кверцетин-3-О-галактозида.



Таблица 3

**Концентрация веществ флавоноидного комплекса в различных частях растения у двух видов рода *Robinia* (в % на абс. сухую массу)**

Местонахождение образца	Органы растения	Кверцетин-3-О-гликозид	Кверцетин-3-О-галактозид	Лютеолин-7-О-гликозид	Диосметин-7-О-гликозид	Апигенин-7-О-гликозид	Акацетин-7-О-гликозид
<i>Robinia pseudoacacia</i>							
Москва, Останкино	Листья	0,84	0,57	0,50	0,00	0,32	0,38
	Стебли	0,30	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Москва, Владыкино	Листья	0,80	0,54	0,49	0,00	0,30	0,40
Смоленская область	Листья	0,78	0,55	0,51	0,00	0,34	0,39
	Плоды	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Астрахань	Листья	1,04	0,57	0,44	0,00	0,32	0,33
	Стебли	0,32	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Robinia viscosa</i>							
Астрахань	Листья	1,02	0,53	0,47	0,00	0,34	0,28
	Стебли	0,27	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00

Сумма флавоноидов (см. табл. 2), перечисленных в таблице 3 в составе флавоноидного комплекса, является важным показателем при оценке лечебных свойств растения. Максимальное содержание суммы флавоноидов отмечено в листьях *R. pseudoacacia* (2,61%) и *R. viscosa* (2,64%), значительно ниже – в стеблях (0,55-0,47%) и плодах (0,17%). Виды робинии по сумме флавоноидов не уступают таким лекарственным растениям, как *Pulsatilla multifida* (2,41%), *Rhodiola linearifolia* (2,17%), *Hippophae rhamnoides* (2,17%), *Schisandra chinensis* (2,97%), изученных по аналогичной методике [10]. *R. pseudoacacia* по общей сумме фенольных соединений, обнаруженных в листьях (4,80%) по той же методике, сходна с *Conyza canadensis*, в надземной части которой 4,82% этих веществ [7].

**Заключение**

Полученные данные расширяют представления о физиологически активных полифенолах, содержащихся в *R. pseudoacacia* и *R. viscosa*, позволяя рассматривать эти виды в качестве лекарственных растений. В растительной ткани робинии обнаружены различные вещества фенольного комплекса, включая гликозиды кверцетина (около 0,57-1%), обладающие противоязвенной, антирадикальной и антиоксидантной активностями. Виды робинии можно условно отнести к кремнифильным лекарственным растениям, обогащенным флавоноидами. Фармакологическая значимость таких растений обуславливается удачным сочетанием веществ флавоноидного комплекса с органогенным кремнием (до 0,62%), способствующим укреплению капилляров. Для использования видов робинии в лекарственных целях целесообразно собирать только листья, не включая в сборы стебли и плоды.

**Список литературы**

1. Rehder A. Manual of cultivated trees and shrubs hardy in North America. – N.-Y.: MacMillan Company, 1949. – 996 p.
2. Torrey J., Gray A. *Robinia* L. // Flora of North America. – N.-Y.; L.: Hafner, 1838. -Vol. 1. – P. 294-295.
3. Ткачева Е.В., Куклина А.Г. Изменчивость робинии лжеакации (*Robinia pseudoacacia*) во вторичном ареале // Проблемы современной дендрологии. Материалы межд. научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР П.И. Лапина. – М: Товарищество научных изданий КМК, 2009. – С. 362-365.
4. Васильченко И.Т. Робиния – *Robinia* L. // Флора европейской части СССР. – 1987. – Т. 6. – С. 28-29.



5. Duke J.A. et al. Handbook of medicinal Herbs. – N.; Y.: CRC Press, 2002. – 870 p.
6. <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/duke/farmacy2.pl>
7. Виноградова Ю.К., Колесников М.П. Содержание фенольных соединений и кремния в растениях мелкопестника канадского (*Conyza canadensis* (L.) Cronquist) // Бюл. Гл. бот. сада – 2007. – Вып. 193. – С. 117-127.
8. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. - 2001. – Т. 41. – С. 301-332.
9. Шанью Ли. Лекарственные растения – Черновцы: «Митець», 1992. – Т. 2. – 240 с.
10. Колесников М.П., Гинс В.К. Фенольные соединения в лекарственных растениях // Прикладная биохимия и микробиология. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 457-465.

## PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF *ROBINIA* GENUS FOR THE CONTENT OF PHENOLIC SUBSTANCES AND SILICIUM

**A.G. Kuklina<sup>1</sup>**

**E.V. Tkacheva<sup>1</sup>**

**M.P. Kolesnikov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>) *Tsitsin Main Botanical Garden RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: alla\_gbsad@mail.ru*

<sup>2</sup>) *Bach Institute of Biochemistry RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: inbio@online.ru*

The article is devoted to chemical analysis of *Robinia pseudoacacia* L and *R. viscosa* Vent. Percentages of silicium and phenol compounds were determine in different organs. The leaves show the highest percentages of organic silicium and flavonoids. So the leaves have preferential means in medicinal harvest.

Key words: *Robinia*, medicinal herbs, leaf, silicium, phenol compounds.