


Перевод на английский язык <https://vavilov.elpub.ru/jour>

Метаболомные профили *Ribes nigrum* L. и *Lonicera caerulea* L. из коллекции ВИР им. Н.И. Вавилова в условиях Северо-Запада РФ

Т.В. Шеленга, В.С. Попов , А.В. Конарев, Н.Г. Тихонова, О.А. Тихонова, Ю.А. Керв, А.Е. Смоленская, Л.Л. Малышев


Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова (ВИР), Санкт-Петербург, Россия
 popovitaly@yandex.ru

Аннотация. В последнее время актуализируются тенденция использования плодово-ягодных культур как ингредиентов для функционального и диетического питания, разработка и внедрение ароматизаторов, пигментов, новых лекарственных препаратов и биологически активных добавок. Направление применения зависит от биохимических характеристик плодов, которые обусловлены не только видовыми и сортовыми особенностями, но и условиями репродукции, поэтому исследование биохимического состава плодовых, выращенных в различных регионах мира, продолжает быть актуальным. В этой связи коллекция ВИР им. Н.И. Вавилова, обладающая широким разнообразием плодово-ягодных культур, представляет значительный интерес для изучения. Плоды *Ribes nigrum* отличаются сбалансированным набором сахаров, органических кислот, эфирных масел, микроэлементов, высоким содержанием витаминов, антоцианов, пектинов. Для плодов *Lonicera caerulea* характерны высокие значения фенолсодержащих веществ: биофлавоноидов, оксикоричных кислот, флавонолов, полифенолов, антоцианов, а также витаминов, каротиноидов, иридоидных гликозидов и других природных антиоксидантов. Исследование *L. caerulea* и *R. nigrum* из коллекции ВИР с применением газожидкостной хроматографии, сопряженной с масс-спектрометрией, позволяет получить новые сведения о биохимических характеристиках плодов, выделить сорта *L. caerulea* и *R. nigrum* с оптимальными хозяйственно ценными признаками, выявить специфику метаболомных спектров *L. caerulea* и *R. nigrum* в условиях Северо-Запада Российской Федерации. В результате анализа идентифицированы соединения, характерные для метаболомного профиля каждой из культур. У *L. caerulea* преобладали органические кислоты, фенолсодержащие соединения, полиолы, у *R. nigrum* – моно- и олигосахара. Качественный состав сортов черной смородины «Маленький Принц», «Добрый Джинн», «Tisel», «Орловский Вальс» и жимолости синей «С 322-4», «Мальвина», «Ленинградский Великан» оказался оптимальным для пищевого употребления. Сорта жимолости синей «Бажовская» и черной смородины «Алеандр» с хорошей представленностью биологически активных соединений привлекательны в качестве сырья для производства биологически активных добавок, в том числе с использованием культур микроорганизмов.

Ключевые слова: *Ribes nigrum* L.; *Lonicera caerulea* L.; коллекция ВИР им. Н.И. Вавилова; неспецифическое метаболомное профилирование; газожидкостная хроматография; масс-спектрометрия; плодовые культуры; биологически активные вещества.

Для цитирования: Шеленга Т.В., Попов В.С., Конарев А.В., Тихонова Н.Г., Тихонова О.А., Керв Ю.А., Смоленская А.Е., Малышев Л.Л. Метаболомные профили *Ribes nigrum* L. и *Lonicera caerulea* L. из коллекции ВИР им. Н.И. Вавилова в условиях Северо-Запада РФ. *Вавиловский журнал генетики и селекции*. 2022;26(7):630-636. DOI 10.18699/VJGB-22-77

Metabolomic profiles of *Ribes nigrum* L. and *Lonicera caerulea* L. from the collection of the N.I. Vavilov Institute in the setting of Northwest Russia

T.V. Shelenga, V.S. Popov , A.V. Konarev, N.G. Tikhonova, O.A. Tikhonova, Yu.A. Kerv, A.E. Smolenskaya, L.L. Malyshev

Federal Research Center the N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources (VIR), St. Petersburg, Russia
 popovitaly@yandex.ru

Abstract. Recently, the trend of using fruit and berry crops as ingredients for functional and dietary nutrition, the development and implementation of flavors, pigments, new medicines and dietary supplements has been actualized. Because the direction of use depends on the biochemical properties of fruits, which are determined not only by species and varietal characteristics, but also by reproduction conditions, the study of the biochemical composition of fruits grown in various regions of the world continues to be relevant. In this regard, the collection of N.I. Vavilov Institute (VIR), which has a wide diversity of fruit and berry crops, is of great interest for study. *Ribes nigrum* fruits have a balanced set of sugars, organic acids, essential oils, microelements, a high content of vitamins, anthocyanins, pectins. *Lonicera caerulea* fruits are characterized by high values of phenolic substances: bioflavonoids, hydroxycinnamic acids, flavonols, polyphenols, anthocyanins, as well as vitamins, carotenoids, iridoid glycosides and other natural antioxidants. The investigation of

L. caerulea and *R. nigrum* fruit's accessions from the VIR collection using gas-liquid chromatography with mass spectrometry allows us to obtain new information about the biochemical characteristics of fruits, to identify *L. caerulea* and *R. nigrum* varieties with optimal economically valuable characteristics, to determine the specificity of *L. caerulea* and *R. nigrum* metabolomic spectra in the setting of Northwest Russia. As a result of the analysis, typical compounds of the metabolomic profile of each culture were identified. Organic acids, phenol-containing compounds and polyols prevailed in *L. caerulea*, while mono- and oligosaccharides, in *R. nigrum*. The qualitative composition of the black currant varieties 'Malen'kii Printz', 'Dobriyi Dzhinn', 'Tisel', 'Orlovskii Val's', and blue honeysuckle 'S 322-4', 'Malvina', 'Leningradsky Velikan' was optimal for food consumption; the varieties of blue honeysuckle 'Bazhovskaya' and black currant 'Aleander' had a good representation of biologically active compounds, which makes samples attractive as raw materials for the production of biologically active additives, including with the use of microorganisms' cultures.

Key words: *Ribes nigrum* L.; *Lonicera caerulea* L.; VIR collection; nonspecific metabolomic profiling; gas-liquid chromatography; mass spectrometry; fruit crops; biologically active substances.

For citation: Shelenga T.V., Popov V.S., Konarev A.V., Tikhonova N.G., Tikhonova O.A., Kerv Yu.A., Smolenskaya A.E., Malyshchev L.L. Metabolomic profiles of *Ribes nigrum* L. and *Lonicera caerulea* L. from the collection of the N.I. Vavilov Institute in the setting of Northwest Russia. *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Seleksii = Vavilov Journal of Genetics and Breeding*. 2022; 26(7):630-636. DOI 10.18699/VJGB-22-77

Введение

Плодовые культуры являются богатым источником биологически активных веществ (БАВ) с разным спектром полезных для человека свойств (Kylli, 2011). В последнее время актуализируется тенденция использования плодово-ягодных культур как ингредиентов для функционального и диетического питания, разработки и внедрения ароматизаторов, пигментов, новых лекарственных препаратов и БАД (Конарев, Хорева, 2000; Dudnik et al., 2018; Thole et al., 2019). Применение зависит от биохимических характеристик плодов, обусловленных не только видовыми и сортовыми особенностями, но и условиями репродукции, поэтому исследование состава образцов плодовых, выращенных в различных регионах мира, продолжает быть актуальным (Sochor et al., 2014; Gořba et al., 2020). В этой связи коллекция ВИР им. Н.И. Вавилова, обладающая широким разнообразием плодово-ягодных культур, представляет интерес для изучения.

Ribes nigrum – одна из наиболее востребованных плодово-ягодных культур (Витковский, 2003; Пикунова и др., 2011). На сегодняшний день выведено и возделывается более 1200 сортов черной смородины (Князев, Огольцова, 2004). Внимание к *Lonicera caerulea* стало проявляться сравнительно недавно, ее селекция активно развивается с 1940–1950-х гг. Большой вклад в продвижение жимолости синей внесла проф. М.Н. Плеханова (ВИР), автор 24 сортов *L. caerulea* (Плеханова, 1992, 2007; Plekhanova, Streltsyna, 1998; Plekhanova, 2000). Плоды *R. nigrum* обладают сбалансированным набором сахаров, органических кислот, высоким содержанием витамина С, пищевых волокон (Dudnik et al., 2018; Thole et al., 2019; Tian et al., 2019). Для жимолости характерны высокие значения фенолсодержащих соединений (ФСС): биофлавоноидов, оксикоричных кислот, флавонолов, полифенолов, антоцианов и других природных антиоксидантов. Также в плодах отмечается присутствие иридоидов (Senica et al., 2018; Gořba et al., 2020).

Цель нашего исследования – с помощью газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией получить новые сведения о биохимическом составе и выявить специфику метаболомных профилей плодов *R. nigrum* и *L. caerulea*, выращенных в условиях Ленинградской области; выделить сорта с оптимальными хозяйственно ценными

характеристиками; определить перспективы возможного использования выделенных образцов в качестве сырья для расширения линейки продуктов функционального и лечебно-профилактического питания, производства биологически активных добавок, для селекционных направлений, связанных с получением сортов, сочетающих пищевые качества с устойчивостью к стрессовым факторам среды.

Материалы и методы

Материалом для исследования служили плоды 20 образцов *R. nigrum* и 10 образцов *L. caerulea* из коллекции ВИР им. Н.И. Вавилова, выращенных в 2014 г. на научно-производственной базе «Пушкинские и Павловские лаборатории ВИР», расположенной в 30 км к югу от г. Санкт-Петербурга. В изучение были взяты следующие сорта российского и зарубежного происхождения: черной смородины – «Ажурная», «Муравушка», «Орловский Вальс», «Орловская Серенада», «Маленький Принц», «Чаровница», «Сюита Киевская», Черешнева», «Краса Львова», «Украинка», «Алеандр», «Памяти Потапенко», «Журавушка», «Мила», «Добрый Джинн», «Славянка», «Бирюсинка», «Волшебница», «Марго», «Tisel»; жимолости синей – «Авача», «Старт», «Ленинградский Великан», «С 322-4», «Мальвина», «Морена», «Бажовская», «Сувенир», «Соловей», «838-12». Материал выращивали согласно методике Е.Н. Седова и Т.П. Огольцовой (Программа и методика..., 1999). Метеоусловия во время проведения исследования оценивались как благоприятные для вегетации растений.

Каждый образец был представлен средней пробой плодов (масса 50 г), собранных с трех кустов в стадии технической спелости. Плоды измельчали лабораторным блендером (Waring 800S, США) в 100 мл метанола (для ВЭЖХ, «Вектон»), центрифугировали, супернатант выпаривали досуха. Сухой остаток силилировали в 20 мкл бис(триметилсилил)трифторацетамида в течение 15 мин при 100 °С на установке Digi-Block (США). Анализ проводили в трех аналитических повторностях с помощью хроматографа Agilent 6850A, сопряженного с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975 (США), согласно протоколу (Perchuk et al., 2020).

Полученные результаты обрабатывали в программах UniChrom, AMDIS с использованием библиотек масс-спектров NIST 2010, in-house библиотек Научного парка

Санкт-Петербургского университета и Ботанического института РАН им. В.Л. Комарова (Puzanskiy et al., 2018; Shtark et al., 2019). Расчет концентрации сделан в соответствии с рекомендациями (Worley, Powers, 2013). Данные анализа представлены в ppm (мг/кг) (Perchuk et al., 2020). Статистическую обработку данных выполняли в программах Statistica 7 и Excel 7.0 для Windows с помощью факторного анализа по методу главных компонент и однофакторного дисперсионного анализа.

Результаты

В результате проведенного анализа в метаболомных профилях (МП) черной смородины и жимолости выявлено более 500 веществ; из них до конечного соединения идентифицировано менее 100. В статье приведены показатели метаболитов, расшифрованных до соединения. Всего установлено 88 компонентов в МП черной смородины и 73 – в МП жимолости синей, которые относились к органическим кислотам (39 и 29 соответственно), свободным аминокислотам (2 и 3), полиолам (6 и 7), свободным жирным кислотам (6 и 4), моно- и олигосахарам (10 и 10; 4 и 5), производным сахаров (7 и 4), фенолсодержащим соединениям (14 и 11 соответственно). Кроме вышеперечисленных веществ, в составе МП жимолости выявлены холин и пуриновое производное (1,2,3,6-тетрагидропурин-2,6-дион) (Прил. 1)¹.

Содержание органических кислот (ppm) в образцах плодов жимолости, взятых в изучение, изменялось в диапазоне от 78383.85 (сорт «С 322-4») до 29311.7 (Ленинградский Великан), свободных аминокислот – от 705.2 (Мальвина) до 32.4 (С 322-4), полиолов – от 68035.7 (Бажовская) до 36966.9 (Авача), пентоз – от 8454.2 (С 322-4) до 2960.3 (Морена), гексоз – от 357246.3 (С 322-4) до 171672.8 (Авача), олигосахаров – от 63824.1 (Ленинградский Великан) до 7053.9 (Соловей), гликозидов – от 3111.4 (Бажовская) до 449.5 (Старт), свободных жирных кислот – от 588.4 (С 322-4) до 130.7 (838-12), ФСС – от 29353.3 (Бажовская) до 11001.2 (Старт).

В плодах черной смородины диапазон изменчивости органических кислот, полиолов, свободных жирных кислот, гексоз, олигосахаров был шире (ppm): от 110551.4 (сорт «Алеандр») до 13743.7 (Орловский Вальс), от 72586.1 (Маленький Принц) до 2938.8 (Украинка), от 2865.9 (Орловский Вальс) до 357.5 (Волшебница), от 706650.7 (Маленький Принц) до 111403.2 (Алеандр), от 321665.0 (Tisel) до 16001.9 (Алеандр) соответственно, а диапазон содержания свободных аминокислот, пентоз, ФСС, производных сахаров был уже: от 439.4 (Добрый Джинн) до 95.2 (Славянка), от 5841.0 (Маленький Принц) до 1929.41 (Орловский Вальс), от 7087.0 (Маленький Принц) до 1432.1 (Орловский Вальс), от 4082.6 (Алеандр) до 1167.8 (Орловский Вальс) соответственно (рис. 1).

Метаболомные профили *R. nigrum* и *L. caerulea* различались по представленности разных групп соединений. В МП черной смородины преобладали моно-, олигосахара, свободные жирные кислоты, лактонные формы органических кислот, тогда как у жимолости – органические кислоты, полиолы, ФСС, свободные аминокислоты (см.

рис. 1, Прил. 1). Практически в равном объеме в МП плодовых культур присутствовали производные сахаров (см. рис. 1). Содержание органических кислот за счет значительных количеств яблочной и хинной было выше в МП жимолости (см. рис. 1, Прил. 1).

В плодах черной смородины доминировали яблочная и глюконовая кислоты (17501.9 и 4271.6), среди лактонов – глюконо-1,4-лактон (802.6), полиолов – дульцитол и *мио*-инозитол (28551.3 и 1513.2), свободных жирных кислот – олеиновая и вакценовая кислоты (213.3 и 211.2), моносахаров – фруктоза, глюкоза, галактоза, сорбоза (192582.1, 151908.7, 20264.5, 2847.6), сахарных производных – D-6-деокси-маннопиранозид- α -L галактофураноза (1526.9), ФСС – шикимовая кислота, кверцетин (451.4 и 278.6 ppm). В плодах жимолости преобладали яблочная и хинная кислоты (19124.6 и 12936.3), треоно-1,4-лактон (265.9), дульцитол и маннитол (27526.1 и 12983.1), пальмитиновая кислота (111.0), фруктоза, глюкоза, галактоза, арабиноза (122033.3, 110907.9, 18046.9 и 3165.4), 2-О-глицерол- α -галактопиранозид, хинная кислота и антирринозид (2392.3, 12936.3 и 1209.0 ppm соответственно). В МП смородины и жимолости в группе свободных аминокислот преобладал оксипролин (203.6 и 254.6), а в группе дисахаров – сахароза (139416.6 и 39660.7 ppm соответственно) (см. Прил. 1).

Средняя степень изменчивости (20–33 %) в МП черной смородины установлена для янтарной, треоновой кислот, рибозы, галлокатехина, в МП жимолости – для молочной, фосфорной, янтарной, эритроновой, треоновой, глицериновой, аконитовой кислот, дульцитола, эритронола, *мио*-инозитола, рибозы, фруктозы, сорбозы, галактозы, маннозы, глюкозы, глицерол-3-фосфата, арбутина, 1,2,3,6-тетрагидропурин-2,6-диона.

Высокая степень изменчивости (33–60 %) в МП черной смородины определена для фумаровой, яблочной, эритроновой, рибоновой, хинной, 4-гидроксициннамовой, аскорбиновой, галловой, пальмитиновой кислот, эритроно-1,4-, треоно-1,4-, ксилоно-лактонов, лейцина, оксипролина, *мио*-инозитола, галактинола, глицероальдегида, арабинозы, фруктозы, галактозы, маннозы, глюкозы, мелибиозы, сахарозы, стахиозы, глицерол-3-фосфата, α -метил глюкофуранозида, метилрутинозы, 6-деокси-маннопиранозид- α -галактофуранозы, катехина, эпигаллокатехина, кверцетина. У жимолости высокая степень изменчивости найдена для фумаровой, малеиновой, рибоновой, хинной, глюконовой, 2-кето-глюконовой, кофейной, щавелевой, бензойной, пальмитиновой, стеариновой кислот, хлорогеновой кислоты и ее изомеров, глюконо-1,4-лактона, арабинитола, маннитола, кверцетина, глицероальдегида, арабинозы, ксиллозы, сахарозы, рутинозы, туранозы, α -метил глюкофуранозида.

Очень высокая изменчивость (выше 60 %) в МП черной смородины отмечена для молочной, никотиновой, цитракониковой, глицериновой, аконитовой, глюконовой, 2-кето-глюконовой, кофейной, галактопирауронозой, пальмитиновой, вакценовой кислот, глицерола, изомеров инозитола, сорбозы, 2-О-глицерол- α -галактопиранозида, α -токоферола, скополина; в МП жимолости – для пировиноградной, никотиновой, цитракониковой, яблочной, протокатеховой, α -кетоглютаровой, пипекониновой, ли-

¹ Приложения 1–4 см. по адресу:
<https://sites.icgbi.ru/vogis/download/pict-2022-26/appx10.pdf>

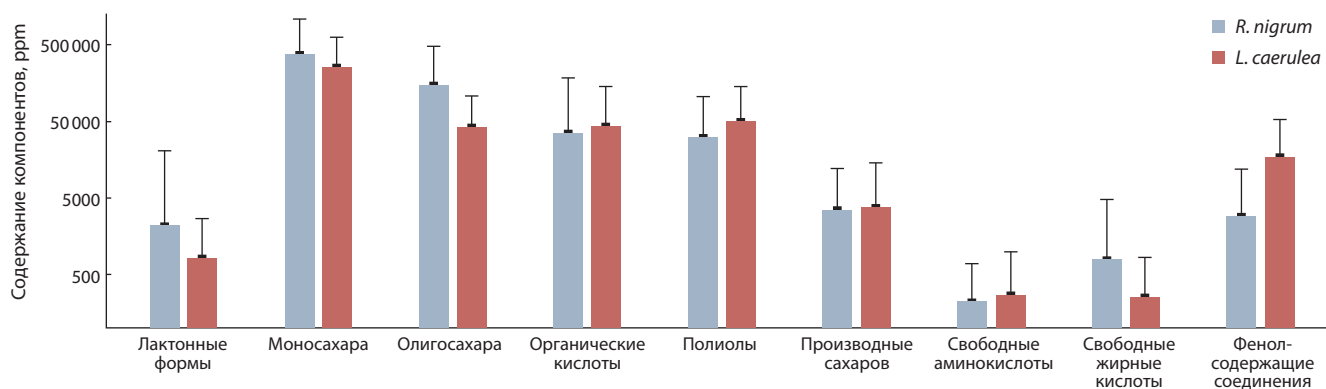


Рис. 1. Основные группы соединений, выявленные в метаболомных профилях образцов плодов *R. nigrum* и *L. caerulea* из коллекции ВИР им. Н.И. Вавилова.

нолевой, олеиновой кислот, треоно-1,4-лактона, глюконо-6-фосфата, галактонола, раффинозы, мальтозы, α -метил глюкофуранозида, 2-О-глицерол- α -галактопиранозида, катехина, антирринозида.

Основная часть компонентов МП черной смородины имеет высокую степень изменчивости, тогда как в МП жимолости компоненты разделились с небольшим преимуществом практически на равные группы, имеющие коэффициент вариации (CV) выше 33 % (Прил. 2).

Метаболомные профили черной смородины и жимолости различались между собой по ряду показателей. Достоверно выше ($p = 0.05$) в МП черной смородины были значения органических кислот: пировиноградной, фосфорной, никотиновой, фумаровой, треононой, 4-гидроксibenзойной, малеиновой, арабиновой, рибиновой, шикимовой, глюконовой, 4-гидроксициннамовой, аскорбиновой, галловой; лактонных форм кислот: арабиновой, ксилоновой, эритроно-1,4-лактона, треоно-1,4-лактона; 1,4-3-олов: галлокатехина, эпигаллокатехина; флавонолов: кверцетина; оксикумаринов: скополина. В МП жимолости – янтарной, эритроновой, глицериновой, аконитовой, щавелевой, протокатеховой, хинной, бензойной, α -кетоглутаровой, хлорогеновой стеариновой, пипекониновой кислот, изомеров хлорогеновой кислоты, глюконо-6-фосфата; полиолов: эритритола, арабинитола, маннитола, мио-инозитола; моносахаров: глицерол-3 фосфата, арабинозы, маннозы; олигосахаров: рутинозы, мальтозы, туранозы; производных сахаров: α -метил пентафуранозида, 2-О-глицерол- α -галактопиранозида; флавоноидов: катехина, кемпферола; гликозидов: арбутина, антирринозида, аммониевого основания холина; производного пурина: 1,2,3,6-тетрагидропурин-2,6-диона. С более низкой степенью достоверности ($0.1 > p > 0.05$) МП *R. nigrum* и *L. caerulea* различались по показателям молочной, цитракониковой, галактопирануриновой кислот, глицероальдегида, сорбозы, глюкозы и α -токоферола (см. Прил. 2).

Количественные и качественные различия МП отражают особенности обмена веществ в плодах *R. nigrum* и *L. caerulea*. Процесс накопления аскорбиновой кислоты, глюкуроновых кислот, моносахаров, в особенности пентоз, фруктозы, маннозы, галактозы, метаболизм свободных жирных кислот, цикл Кребса, гликолиз и пентозофосфатный цикл проходят более интенсивно у черной

смородины. Преобразование лизина с накоплением пипекониновой кислоты, глиоксилатный путь, обмен фосфорной кислоты (фосфотрансферазная система) и пуриновых оснований, синтез вторичных метаболитов (фенилпропаноидов, флавоноидов: флавонов и флавонолов) – у жимолости. Последнее подтверждается увеличением доли вторичных метаболитов в МП жимолости до 4.1 % по сравнению с МП смородины (менее 0.5 %).

Соотношение сахаров к органическим кислотам у плодов черной смородины и жимолости составило 15 и 7 соответственно, т.е. сахарокислотный индекс *R. nigrum* оптимален для пищевого употребления. Жимолость отличается высокими значениями биологически активных соединений, что делает культуру привлекательной в качестве сырья для производства БАД, в том числе с использованием культур микроорганизмов.

В плодах черной смородины больше биологически активных лактонных форм кислот, моно- и олигосахаров, влияющих на вкусовое качество ягод. В группе ФСС черной смородины лучше представлены 4-гидроксibenзойная, галловая, шикимовая, гидроксицинамовая кислоты, эпигаллокатехин, кверцетин, α -токоферол, скополин; в группе ФСС жимолости синей – бензойная, протокатеховая, хинная, хлорогеновая кислоты, изомеры хлорогеновой кислоты, катехин, арбутин, антирринозид и кемпферол. Фенолсодержащие вещества являются антистрессовыми факторами, входящими в систему антиоксидантной защиты растений. Большинство идентифицированных полиолов-осмопротекторов характерно для МП жимолости, олигосахара с аналогичными свойствами типичны для МП черной смородины. Свободные жирные кислоты тоже могут свидетельствовать о защитных механизмах, поскольку косвенно отражают активность синтеза липидов, входящих в мембранный комплекс. В МП жимолости выявлен антистрессовый фактор – небелковая пипекониновая аминокислота. Сравнительно низкое содержание органических кислот и высокое содержание сахаров в МП плодов черной смородины, влияющие на вкусовую привлекательность плодов, могут быть связаны с селекционным процессом, направленным на улучшение пищевых качеств создаваемых сортов.

Канонический дискриминантный анализ полученных результатов подтверждает видовое различие *R. nigrum*

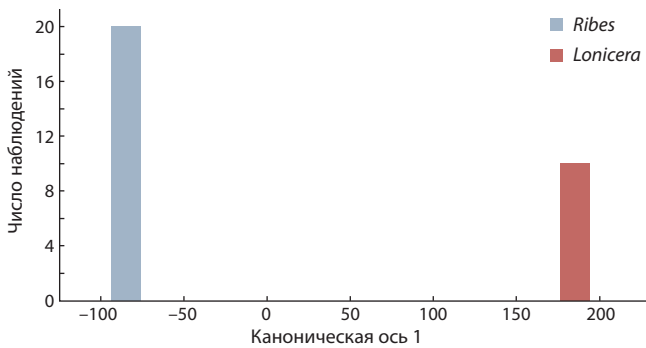


Рис. 2. Гистограмма распределения образцов плодов *R. nigrum* и *L. caerulea* по величине собственных значений канонической переменной.

и *L. caerulea* на уровне МП. Наиболее «информативными» признаками, с точностью до 98 % подтверждающими индивидуальность МП *R. nigrum* и *L. caerulea*, оказались показатели фосфорной, никотиновой, янтарной, 4-гидроксибензойной, глицериновой, арабиновой, рибоновой, протокатеховой, аскорбиновой, галловой, кофейной, щавелевой, бензойной кислот и глицероальдегида. Данные соединения участвуют в основных реакциях первичного и вторичного метаболизма в растительных тканях: ЦТК, окислительно-восстановительных реакциях, гликозилатном цикле, гликолизе, шикиматном пути биосинтеза ФСС (рис. 2, Прил. 3). На гистограмме распределения по величине собственных значений канонической переменной видно, что для образцов *R. nigrum* ее значение приближается к -100, а для *L. caerulea* – к 200 (см. рис. 2, Прил. 3).

Кластерный анализ по методу Варда с учетом всех идентифицированных соединений показал, что образцы жимолости разделились на два кластера (Прил. 4, а). Первый состоял из двух подкластеров, в один из которых вошли образцы с преобладанием в МП полиолов и олигосахаров (Ленинградский Великан, 838-12), а в другой – с преобладанием свободных аминокислот (Авача, Старт, Сувенир, Мальвина, Морена). Следующий кластер сформировали сорта жимолости с высокими показателями органических кислот, пентоз, гексоз, гликозидов, свободных жирных кислот, ФСС (Бажовская, С 322-4, Соловей). Сорта черной смородины с высокими показателями органических кислот, производных сахаров (Алеандр, Орловская Серенада, Чаровница) попали в один кластер с образцами жимолости синей. Остальные сорта черной смородины образовали собственный кластер, разделенный на два подкластера. В первый вошла основная часть образцов с высоким содержанием свободных аминокислот, свободных жирных кислот, пентоз, гексоз, полиолов, ФСС (Мила, Волшебница, Маленький Принц, Ажурная, Журавушка, Орловский Вальс, Муравушка, Краса Львова, Черешнева, Бирюсинка, Славянка), во второй – образцы с высокими значениями свободных аминокислот и олигосахаров (Добрый Джинн, Марго, Сюита Киевская, Памяти Потапенко, Tisel, Украинка).

Более четкое разделение образцов *R. nigrum* и *L. caerulea* удалось получить при учете результатов группы ФСС (см. Прил. 4, б). Образцы черной смородины и жимолости

синей сформировали два отдельных кластера, каждый из которых в свою очередь разделился на два подкластера. Первый подкластер состоял из образцов жимолости с высокими показателями флавонов и фенилпропаноидов (Ленинградский Великан, Соловей, 838-12), второй – с высокими показателями гликозидов, флаван-3-олов, флаванолов, производных бензойной кислоты (Авача, Старт, Сувенир, Мальвина, Морена, Бажовская, С 322-4). Отдельный подкластер образовали сорта черной смородины с высокими значениями всех идентифицированных ФСС (Tisel, Чаровница, Марго, Памяти Потапенко, Черешнева, Маленький Принц).

В ходе изучения выделены сорта жимолости синей с высоким содержанием отдельных групп соединений: «Бажовская» (ФСС), «С 322-4» (органические кислоты, свободные жирные кислоты и моносахара), «Ленинградский Великан» (олигосахара), «Мальвина» (свободные аминокислоты), и сорта черной смородины: «Маленький Принц» (моносахара, ФСС, полиолы), «Добрый Джинн» (свободные аминокислоты), «Tisel» (олигосахара), «Орловский Вальс» (свободные жирные кислоты), «Алеандр» (органические кислоты, производные сахаров).

Обсуждение

Мы сопоставили полученные нами данные с результатами других исследований. Текущий эксперимент подтвердил, что общее содержание фенольных соединений в плодах жимолости выше и их качественный состав отличается от других культур, что ранее было установлено сотрудниками ВИР (Стрельцина и др., 2005–2007). В указанных работах отмечалось также, что высокое содержание фенольных соединений в жимолости обусловлено ее недавним включением в селекционный процесс и большим сходством созданных сортов этой культуры с ее дикими родичами. Это подтверждают и наши данные.

В отличие от результатов (Sochor et al., 2014; Gołba et al., 2020), согласно которым среди ФСС *L. caerulea* доминируют оксикоричные кислоты и флавонолы, в нашем исследовании в этой группе соединений лучше всего была представлена хинная кислота, а содержание хлорогеновой кислоты и ее производных было значительно меньше. Идентификация иридоидного гликозида (антирринозида) в изученных нами плодах жимолости согласуется с результатами (Senica et al., 2018; Gołba et al., 2020), но противоречит работе (Sochor et al., 2014). В группе свободных аминокислот мы идентифицировали только оксипролин и лейцин, что расходится с исследованием (Sochor et al., 2014). Состав органических кислот и сахаров в изученных нами образцах плодов жимолости соответствует данным работ (Rop et al., 2011; Sochor et al., 2014; Senica et al., 2018; Gołba et al., 2020; Juríková et al., 2020).

В публикациях сотрудников ВИР (Стрельцина и др., 2005; Тихонова, Стрельцина, 2009, 2012; Стрельцина, Тихонова, 2010; Тихонова и др., 2015) отмечены хозяйственно ценные признаки черной смородины: оптимальный сахарокислотный индекс, высокие показатели пектинов, что подтверждается нашими результатами (соотношением сахаров и кислот в плодах *R. nigrum* и *L. caerulea*, наличием урсонических кислот в МП *R. nigrum*). Согласно (Lee et al., 2015; Tian et al., 2019), на стадии технической

спелости среди моносахаров преобладают фруктоза, галактоза и глюкоза. Мы получили похожие результаты. Н.Д. Lee с коллегами отметили, что в группе кислот, полиолов, фенольных веществ доминировали малониновая кислота, сорбитол, кверцетин и кемпферол соответственно (Lee et al., 2015); это расходится с нашими данными. В статье (Tian et al., 2019) основными органическими кислотами в плодах черной смородины были названы лимонная и яблочная кислоты, основными фенольными соединениями – антоцианы и флаванолы, а фенольными кислотами – оксикоричные. Р.Н. Mattila с коллегами установили, что кроме антоцианов доминирующими фенольными соединениями черной смородины являются флаванолы: мирецитин и кверцетин (Mattila et al., 2016). В исследованных нами образцах в группе органических кислот преобладали яблочная и глюкуроновая кислоты; в группе фенольных кислот – оксикоричные кислоты и их производные (хлорогеновые кислоты); среди ФСС – шикимовая кислота и флавонол кверцетин. Сравнительный анализ полученных нами данных с результатами других исследователей выявил ряд расхождений, что связано с разными условиями репродукции материала и методическими подходами, выбранными для изучения. В упомянутых выше статьях авторы акцентируют внимание на зависимости биохимического состава плодов от условий (региона) выращивания, что подтверждает актуальность нашей работы (Rop et al., 2011; Sochor et al., 2014; Lee et al., 2015; Mattila et al., 2016; Senica et al., 2018; Tian et al., 2019; Gořba et al., 2020; Juríková et al., 2020).

Исследование *R. nigrum* и *L. caerulea* из коллекции ВИР в рамках совместного международного проекта VascHBerry подтвердило перспективность использования жимолости в качестве донора генов, контролирующих биосинтез вторичных метаболитов, для создания микробиологических продуцентов природных БАВ (Thole et al., 2019).

Заключение

Проведенная работа позволила установить особенности метаболомных профилей плодовых культур *R. nigrum* и *L. caerulea* при выращивании в условиях Ленинградской области; выделить сорта с хозяйственно ценными показателями, пригодные для расширения линейки функциональных, лечебно-профилактических продуктов питания (С 322-4, Ленинградский Великан, Мальвина, Маленький Принц, Добрый Джинн, Tisel, Орловский Вальс); образцы для производства БАД и лекарственных препаратов на базе природных БАВ (Бажовская, Алеандр), для селекционных работ, связанных с выведением сортов, сочетающих пищевые достоинства с устойчивостью к стрессовым факторам среды (Бажовская, С 322-4, Ленинградский Великан, Маленький Принц, Tisel, Алеандр).

Список литературы / References

- Витковский В.Л. Плодовые растения мира. СПб., 2003.
[Vitkovsky V.L. Fruit Plants of the World. St. Petersburg, 2003. (in Russian)]
Князев С.Д., Огольцова Т.П. Селекция смородины черной на современном этапе. Орел, 2004.
[Knyazev S.D., Ogoltsova T.P. Current State of Black Currant Breeding. Orel, 2004. (in Russian)]

- Конарев А.В., Хорева В.И. Биохимические исследования генетических ресурсов растений в ВИРе. СПб., 2000.
[Konarev A.V., Khoreva V.I. Biochemical Studies of Plant Genetic Resources at VIR. St. Petersburg, 2000. (in Russian)]
Пикунцова А.В., Мартиросян Е.В., Князев С.Д., Рыжова Н.Н. Применение RAPD-анализа для изучения генетического полиморфизма и филогенетических связей у представителей рода *Ribes* L. *Экол. генетика*. 2011;9(2):34-44. DOI 10.17816/ecogen9234-44.
[Pikunova A.V., Martirosyan E.V., Knyazev S.D., Ryzhova N.N. Molecular analysis of genetic polymorphism and phylogenetic relationships in *Ribes* L. *Ekologicheskaya Genetika = Ecological Genetics*. 2011;9(2):34-44. DOI 10.17816/ecogen9234-44. (in Russian)]
Плеханова М.Н. Перспективные сорта и формы жимолости для селекции и производства. *Труды по прикл. ботанике, генетике и селекции*. 1992;146:120-125.
[Plekhanova M.N. Promising varieties and forms of honeysuckle for breeding and production. *Trudy po Prikladnoy Botanike, Genetike i Seleksii = Proceedings on Applied Botany, Genetics, and Breeding*. 1992;146:120-125. (in Russian)]
Плеханова М.Н. О видовом составе подсемейства голубых жимолостей *Lonicera* subsect. *caeruleae* (Fam. Caprifoliaceae). *Труды по прикл. ботанике, генетике и селекции*. 2007;161:57-68.
[Plekhanova M.N. On the species composition of the blue honeysuckle subsection *Lonicera* subsect. *caeruleae* (Fam. Caprifoliaceae). *Trudy po Prikladnoy Botanike, Genetike i Seleksii = Proceedings on Applied Botany, Genetics, and Breeding*. 2007;161:57-68. (in Russian)]
Программа и методика сортоизучения плодовых, ягодных и орехоплодных культур. Под ред. Е.Н. Седова, Т.П. Огольцовой. Орел, 1999.
[Sedova E.N., Ogoltsova T.P. (Eds.) Program and Methodology for Sorting Fruit, Berry, and Nut Crops. Orel, 1999. (in Russian)]
Стрельщина С.А., Плеханова М.Н., Тихонова О.А., Пупкова Н.А., Арсеньева Т.В. Сравнительная оценка сортов и дикорастущих видов ягодных культур (жимолость, смородина черная и красная, крыжовник) по составу биологически активных фенольных соединений. *Плодоводство и ягодоводство России*. 2005;12:231-247.
[Streletsina S.A., Plekhanova M.N., Tikhonova O.A., Pupkova N.A., Arsenyeva T.V. Comparative evaluation of cultivars and wild species of berry crops (honeysuckle, black and red currants, gooseberries) according to the spectrum of biologically active phenolic compounds. *Plodovodstvo i Yagodovodstvo Rossii = Pomiculture and Small Fruits Culture in Russia*. 2005;12:231-247. (in Russian)]
Стрельщина С.А., Плеханова М.Н., Тихонова О.А., Сабитов А.Ш., Арсеньева Т.В., Пупкова Н.А. Сравнительная оценка дикорастущих видов ягодных культур по составу и содержанию биологически активных фенольных соединений. *Труды по прикл. ботанике, генетике и селекции*. 2007;161:155-162.
[Streletsina S.A., Plekhanova M.N., Tikhonova O.A., Sabitov A.Sh., Arsenyeva T.V., Pupkova N.A. Comparative assessment of wild small-fruit species according to the composition and content of bioactive phenol compounds. *Trudy po Prikladnoy Botanike, Genetike i Seleksii = Proceedings on Applied Botany, Genetics, and Breeding*. 2007;161:155-162. (in Russian)]
Стрельщина С.А., Сорокин А.А., Плеханова М.Н., Лобанова Е.В. Состав биологически активных фенольных соединений сортов жимолости в условиях Северо-Западной зоны плодоводства РФ. *Аграр. Россия*. 2006;6:67-72.
[Streletsina S.A., Sorokin A.A., Plekhanova M.N., Lobanova E.V. The spectrum of biologically active phenolic compounds in honeysuckle varieties in the northwestern fruit-growing zone of the Russian Federation. *Agrarnaya Rossiya = Agricultural Russia*. 2006;6:67-72. (in Russian)]
Стрельщина С.А., Тихонова О.А. Питательные и биологически активные вещества ягод и листьев смородины черной (*Ribes nigrum* L.) в условиях Северо-Запада России. *Аграр. Россия*. 2010;1:24-31.

- [Streltsina S.A., Tikhonova O.A. Nutrients and biologically active substances in berries and leaves of black currant (*Ribes nigrum* L.) in Northwest Russia. *Agrarnaya Rossiya = Agricultural Russia*. 2010; 1:24-31. (in Russian)]
- Тихонова О.А., Стрельщина С.А. Содержание питательных веществ в ягодах черной смородины в условиях Северо-Запада России. *Плодоводство и ягодоводство России*. 2009;22(2): 303-310.
- [Tikhonova O.A., Streltsina S.A. Nutrient contents in blackcurrant berries in Northwest Russia. *Plodovodstvo i Yagodovodstvo Rossii = Pomiculture and Small Fruits Culture in Russia*. 2009;22(2):303-310. (in Russian)]
- Тихонова О.А., Стрельщина С.А. Фенольные соединения листьев черной смородины в связи с устойчивостью к американской мучнистой росе (*Sphaerotheca morsuvae* (Schw.) Berk. et Curt.). *Плодоводство и ягодоводство России*. 2012;34(2):292-299.
- [Tikhonova O.A., Streltsina S.A. Phenolic compounds in black currant leaves with regard to resistance to American powdery mildew (*Sphaerotheca morsuvae* (Schw.) Berk. et Curt.). *Plodovodstvo i Yagodovodstvo Rossii = Pomiculture and Small Fruits Culture in Russia*. 2012;34(2):292-299. (in Russian)]
- Тихонова О.А., Шеленга Т.В., Стрельщина С.А. Биохимический состав ягод черной смородины на Северо-Западе России. *Селекция и сорторазведение садовых культур*. 2015;2:203-206.
- [Tikhonova O.A., Shelenga T.V., Streltsina S.A. Biochemical composition of black currant berries in Northwest Russia. *Seleksiya i Sortorazvedeniye Sadovykh Kul'tur = Breeding and Variety Cultivation of Horticultural Crops*. 2015;2:203-206. (in Russian)]
- Dudnik A., Almeida A.F., Andrade R., Avila B., Bañados P., Barbay D., Bassard J.E., Benkoulouche M., Bott M., Braga A., ... Vogt M., Wang L., Wang L., Wei W., Youssef S., Neves A.R., Forster J. BacHBerry: BACterial Hosts for production of Bioactive phenolics from BERRY fruits. *Phytochem. Rev*. 2018;17:291-326. DOI 10.1007/s11101-017-9532-2.
- Gołba M., Sokół-Lętowska A., Kucharska A.Z. Health properties and composition of honeysuckle berry *Lonicera caerulea* L. an update on recent studies. *Molecules*. 2020;25(3):749. DOI 10.3390/molecules25030749.
- Juríková T., Mlček J., Žitná M., Hlaváčová I., Dokoupil L., Sochor J., Ercisli S., Ozkan G. Fruit maturity stage in relation to content of polyphenols, flavonoids and antioxidant activity of selected clones of *Lonicera kamtschatica* (Sevast.) Pojark. *Genetika*. 2020;52(3): 881-893. DOI 10.2298/GENSR2003881J.
- Kylli P. Berry phenolics: isolation, analysis, identification, and antioxidant properties: Academic dissertation, University of Helsinki department of food and environmental sciences food chemistry. Helsinki, 2011.
- Lee H.J., Suh D.H., Jung E.S., Park H.M., Jung G.Y., Do S.G., Lee C.H. Metabolomics of *Lonicera caerulea* fruit during ripening and its relationship with color and antioxidant activity. *Food Res. Int*. 2015;78:343-351. DOI 10.1016/j.foodres.2015.09.017.
- Mattila P.H., Hellström J., Karhu S., Pihlava J.-M., Veteläinen M. High variability in flavonoid contents and composition between different North-European currant (*Ribes* spp.) varieties. *Food Chem*. 2016;204:14-20. DOI 10.1016/j.foodchem.2016.02.056.
- Perchuk I., Shelenga T., Gurkina M., Miroshnichenko E., Burlyayeva M. Composition of primary and secondary metabolite compounds in seeds and pods of asparagus bean (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) from China. *Molecules*. 2020;25:3778. DOI 10.3390/molecules25173778.
- Plekhanova M.N. Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L.) – a new commercial berry crop for temperate climate: genetic resources and breeding. *Acta Hort*. 2000;538:159-164. DOI 10.17660/ActaHortic.2000.538.25.
- Plekhanova M.N., Streltsyna S.A. Fruit chemical composition of *Lonicera* subsect. *caerulea* (Caprifoliaceae) species. *Genetic Resources in Russia and Neighbouring Countries Forestry Studies*. Tartu: Estonian Agricultural University – Forest Research Institute, 1998;30: 143-146.
- Puzanskiy R., Tarakhovskaya E., Shavarda A., Shishova M. Metabolic and physiological changes of *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae, Chlorophyta) during batch culture development. *J. Appl. Phycol*. 2018;30(2):803-818. DOI 10.1007/s10811-017-1326-9.
- Rop O., Řezníček V., Mlček J., Juríková T., Balík J., Sochor J., Kramářová D. Antioxidant and radical oxygen species scavenging activities of 12 cultivars of blue honeysuckle fruit. *Hort. Sci*. 2011; 38:63-70. DOI 10.17221/99/2010-HORTSCI.
- Senica M., Stampar F., Mikulic-Petkovsek M. Blue honeysuckle (*Lonicera caerulea* L. subs. *edulis*) berry: a rich source of some nutrients and their differences among four different cultivars. *Hort. Sci*. 2018;238:215-221. DOI 10.1016/j.scienta.2018.04.056.
- Shtark O.Y., Puzanskiy R.K., Avdeeva G.S., Yurkov A.P., Smolikova G.N., Yemelyanov V.V., Kliukova M.S., Shavarda A.L., Kirpichnikova A.A., Zhernakov A.I., Afonin A.M., Tikhonovich I.A., Zhukov V.A., Shishova M.F. Metabolic alterations in pea leaves during arbuscular mycorrhiza development. *PeerJ*. 2019;7:1-33. DOI 10.7717/peerj.7495.
- Sochor J., Juríková T., Pohanka M., Skutkova H., Baron M., Tomasikova L., Balla S., Klejduš B., Pokluda R., Mlček J., Trojakova Z., Saloun J. Evaluation of antioxidant activity, polyphenolic compounds, amino acids and mineral elements of representative genotypes of *Lonicera edulis*. *Molecules*. 2014;19(5):6504-6523. DOI 10.3390/molecules19056504.
- Thole V., Breitel D., Hill L., Vain P., Martin C., Bassard J.E., Ramírez-González R., Ghasemi Afshar B., Trick M., Foito A., Shepherd L., Freitag S., Stewart D., Nunes Dos Santos C., Menezes R., Bañados P., Naesby M., Wang L., Sorokin A., Tikhonova O., Shelenga T. RNA-seq, de novo transcriptome assembly and flavonoid gene analysis in 13 wild and cultivated berry fruit species with high content of phenolics. *BMC Genom*. 2019;20:995. DOI 10.1186/s12864-019-6183-2.
- Tian Y., Laaksonen O., Haikonen H., Vanag A., Ejaz H., Linderborg K., Karhu S., Yang B. Compositional diversity among blackcurrant (*Ribes nigrum*) cultivars originating from European countries. *J. Agric. Food Chem*. 2019;67(19):5621-5633. DOI 10.1021/acs.jafc.9b00033.
- Worley B., Powers R. Multivariate analysis in metabolomics. *Curr. Metabolomics*. 2013;1(1):92-107. DOI 10.2174/2213235X11301010092.

ORCID ID

T.V. Shelenga orcid.org/0000-0003-3992-5353
V.S. Popov orcid.org/0000-0003-3274-7662
A.V. Konarev orcid.org/0000-0003-2938-1014
N.G. Tikhonova orcid.org/0000-0001-7098-7662

O.A. Tikhonova orcid.org/0000-0002-0319-1477
Yu.A. Kerv orcid.org/0000-0002-3728-6968
A.E. Smolenskaya orcid.org/0000-0001-6062-4139
L.L. Malyshev orcid.org/0000-0002-8595-1336

Благодарности. Работа выполнена в соответствии с планом работ по теме № 0481-2022-0004 «Совершенствование подходов и методов *ex situ* сохранения идентифицированного генофонда вегетативно размножаемых культур и их диких родичей, разработка технологий их эффективного использования в селекции».

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 11.03.2022. После доработки 20.06.2022. Принята к публикации 21.06.2022.