

Максимальное накопление триптамина осуществляется в корнях *C. roseus* разновидностей “*alba*” и “*roseus*”. Причем, в главном корне триптамин аккумулируется на более высоком уровне, чем в боковых корнях. Возможно, протоалкалоид накапливается в главном корне катарантуса розового, создавая там запасной пул данного метаболита. В листьях, стеблях и цветах катарантуса розового содержание триптамина существенно меньше, чем в корнях. В процессе старения листьев накопление триптамина уменьшается. Минимальное содержание триптамина выявлено в цветах. Полученные закономерности накопления протоалкалоида триптамина в *C. roseus* могут быть использованы в дальнейшем при анализе взаимосвязи между интенсивностью роста, процессами первичного метаболизма (например, биосинтезом ИУК) и вторичного метаболизма (биосинтезом ТИА).

1. *Catharanthus roseus* (L.) G. Don. An important drug: its applications and production / A. Junaid [et al.] // *Pharmacie Globale* (IJCP). 2010. Vol. 1 (4). P. 1–16.

2. Direct fluorometry of phase-extracted tryptamine-based fast quantitative assay of L-tryptophan decarboxylase from *Catharanthus roseus* leaf / R.S. Sangwan // *Anal. Biochem.* 1998. Vol. 255. P. 39–46.

3. Enzymatic features of serotonin biosynthetic enzymes and serotonin biosynthesis in plants / K. Kang [et al.] // *Plant signaling & behavior.* 2008. Vol. 6. P. 389–390.

4. Physiological response of periwinkle plants (*Catharanthus roseus*) to tryptophan and putrescine / I. M. Talaat [et al.] // *International journal of agriculture and biology.* 2005. Vol. 7. P. 210–213.

5. Plant aromatic L-amino acid decarboxylases: evolution, biochemistry, regulation, and metabolic engineering application / P. J. Facchini [et al.] // *Phytochemistry.* 2000. Vol. 54. P. 121–138.

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ПУТИ БИОСИНТЕЗА ТЕРПЕНОВЫХ ИНДОЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ *VINCA MINOR* L.

Ромашко С. Н., Молчан О. В., Юрин В. М.

Белорусский государственный университет, Минск
svetlan_rom@mail.ru

Vinca minor L. – источник ценных биологически активных метаболитов – терпеновых индольных алкалоидов (ТИА), которых по последним оценкам насчитывается 55 соединений. Содержание суммы алкалоидов в данном растении может варьировать в интервале 0,15-1%. Основными алкалоидами листьев являются винкамин (0,05-0,13%), 1,2-дегидроаспидоспермидин (0,06%) и винкаминореин (0,028%) [6]. Винкамин, являясь активатором церебрального метаболизма, представляет

собой наиболее фармакологически значимый метаболит данного растения [6]. Показаниями к применению препаратов винкамина являются артериальная гипертензия, цереброваскулярная недостаточность, неврогенная тахикардия; головокружение, снижение памяти и способности к концентрации внимания у пациентов пожилого возраста и т.д.

Несмотря на то, что качественный состав алкалоидов *V. minor* изучается длительное время, процессы биосинтеза этих метаболитов в данном растении остаются не определенными. Отдельными авторами были лишь установлены активности ферментов начального этапа биосинтеза ТИА – триптофан-декарбоксилазы (ТДК) и стриктозидин-синтазы в культурах *in vitro* *V. minor* [7, 9]. Таким образом, целью данной работы было предложение возможных путей биосинтеза ТИА.

Объектом исследования являлись растения и каллусные культуры семейства *Aposynaceae* рода *Vinca* L. – *V. minor*. Выделение алкалоидов осуществляли согласно методике, описанной ранее [10]. Масс-спектрометрический анализ проводили в режиме химической ионизации на оборудовании фирмы Thermo Scientific LCQ-Fleet (США).

Проведенный нами ВЭЖХ-МС анализ показал, что в барвинке малом может синтезироваться более 100 ТИА. Полученные данные о качественном составе ТИА представляют собой ценный материал для прогнозирования возможных биосинтетических путей в исследуемом растении. На основании знаний о составе ТИА *V. minor* и биосинтезе данных соединений в растениях близких к нему филогенетических групп, нами были предложены следующие этапы биосинтеза данных соединений.

В биосинтезе ТИА важнейшим прекурсором, из которого синтезируется ряд алкалоидов, является 4,21-дегидрогейсошизин [2]. Однако ранее его присутствие в *V. minor* в литературе описано не было. Мы идентифицировали 4,21-дегидрогейсошизин и предполагаем, что он включен в биосинтетические ветви, которые, возможно, присутствуют и в *V. minor*. Во-первых, данный интермедиат может быть предшественником в биосинтетических цепочках, ведущих к образованию серпентина и его изомера – альстонина [11]. Кроме того, 4,21- дегидрогейсошизин также может являться прекурсором и в биосинтетической ветви, ведущей к образованию аймалина [2]. В *V. minor* данный биосинтетический путь может выглядеть следующим образом: 4,21-дегидрогейсошизин → полинеуридин альдегид → 16-эпивеллозимин → винорин → вомиленин → 1,2-дегидровомиленин → ацетилнораймалин → нораймалин → аймалин. Указанная цепочка химических превращений была обнаружена, например, в *Catharanthus roseus* [2], *R. serpentina* [5] и других представителях сем. *Aposynaceae*. Нами были идентифицированы почти все молекулярные ионы, соответствующие выше перечисленным интермедиатам, веду-

щим к образованию аймалина, кроме 16-эпивеллозимин и самого аймалина. Также из 16-эпивеллозимина может синтезироваться алкалоид сарпагин следующим образом: 16-эпивеллозимин → веллозимин → 10-деокисарпагин → сарпагин. Данная биосинтетическая ветвь характерна, например, для представителей рода *Rauwolfia* [4]. Молекулярные ионы, соответствующие 10-деокисарпагину и сарпагину присутствовали в исследуемых нами масс-спектрах. Поэтому можно предположить, что в исследуемом растении существует этот биосинтетический путь. Третья ветвь, начинающаяся с 4,21-дегидрогейсошизина, ведет через интермедиат акуаммидин к алкалоиду перивину. Биосинтез данного алкалоида по указанной схеме осуществляется, например, в *C. roseus* [3]. Поскольку в масс-спектрах исследуемых экстрактов обнаружены молекулярные ионы, соответствующие акуаммидину и перивину, можно также предположить существование в барвинке малом и этой биосинтетической ветви. Четвертая ветвь от 4,21- дегидрогейсошизина может вести к йохимбину. Данный путь характерен, например, для *C. roseus* и *R. serpentina* [1, 5]. Нами были идентифицированы молекулярные ионы, вероятно, соответствующие интермедиатам акуаммидину и перивину в биосинтетической цепочке, ведущей к йохимбину. Поэтому мы предполагаем, что йохимбин также может образовываться в *V. minor*. Известно, что еще одним метаболитом, образующимся из 4,21- дегидрогейсошизина может являться виндолинин, который синтезируется через интермедиат – секодин. Молекулярные ионы данных соединений тоже были обнаружены и, следовательно, такая ветвь, вероятно, присутствует в исследуемом нами растении. Шестая биосинтетическая ветвь от 4,21- дегидрогейсошизина идет через стеммаденин и таберсонин, разветвляясь на три ветви: 1. таберсонин → лохнеринин, 2. таберсонин → лохнеринин → хорхаммеринин, 3. таберсонин → миновининин → эхитовенин [8]. Молекулярные ионы, соответствующие всем вышеперечисленным интермедиатам нами также были обнаружены.

Таким образом, впервые были предложены некоторые ранее не установленные биосинтетические ветви терпеновых индольных алкалоидов, которые могут протекать в *V. minor*. Процессы биосинтеза ТИА, ведущие к образованию основного фармакологически ценного алкалоида *V. minor* – винкамина, все еще остаются до конца не раскрытыми.

1. Analysis of *Catharanthus roseus* alkaloids by HPLC / S. Hisiger [et al.] // *Phytochem Rev.* 2007. Vol. 6. P. 207–234.

2. *Catharanthus* biosynthetic enzymes: the road ahead / V.M. Loyola-Vargas [et al.] // *Phytochemistry Reviews.* 2007. Vol. 6. P. 307–339.

3. *Catharanthus* terpenoid indole alkaloids: biosynthesis and regulation / M. El-Sayed [et al.] // *Phytochemistry Reviews.* 2007. Vol. 6. P. 277–305.

4. Characterization of vellosimine reductase, a specific enzyme involved in the biosynthesis of the Rauvolfia alkaloid sarpagine / Pfitzner, A. [et al.] // *Tetrahedron*. 1984. Vol. 40. P. 1691–1699.
5. Chemistry and biology of monoterpene indole alkaloid biosynthesis / S. E. O'Connor [et al.] // *Natural product reports*. 2006. Vol. 23. P. 532–547.
6. High performance liquid chromatographic determination of alkaloids from *Vinca minor* / B. Proksa [et al.] // *Phytochemical Analysis*. 1991. Vol. 2. P. 74–76.
7. L-tryptophan decarboxylase activity and tryptamine accumulation in callus cultures of *Vinca minor* L. / O. Molchan [et al.] // *PCTOC*. 2012. Vol. 108. P. 535–539.
8. Opium poppy and Madagascar periwinkle: model non-model system to investigate alkaloid biosynthesis in plants / Facchini P. J. // *The plant journal*. 2008. Vol. 54. P. 763–784.
9. Purification and properties of strictosidine synthase, the key enzyme in indole alkaloid formation / Treimer J. F. [et al.] // *European Journal of Biochemistry*. 1979. Vol. 101. P. 225–233.
10. Symmetry C₁₈ column: a better choice for the analysis of indole alkaloids of *Ca-tharanthus roseus* / G. C. Uniyal // *Phytochemical Analysis*. 2001. Vol. 12. P. 206–210.
11. Содержание винкамина и идентификация серпентин- и аймалицин-подобных соединений в интродуцированном в Беларуси Барвинке малом / С.Н. Ромашко и др. // *Труды БГУ. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем»*. Минск, 2011. Т. 6. С. 62–69.

ОСОБЕННОСТИ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИБРИДНЫХ ФОРМ КАЛИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ПРИ ИНТРОДУКЦИИ В БЕЛАРУСЬ

Рупасова Ж. А., Гаранович И. М., Шпитальная Т. В., Василевская Т. И., Варавина Н. П., Криницкая Н. Б.

ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», г. Минск
J.Rupasova@cbg.org.by

Важнейшим аспектом интродукционных исследований с малораспространенными культурами плодового хозяйства является комплексная оценка биохимического состава их плодов в многолетнем цикле наблюдений, дающая представление не только о его генотипических особенностях, но и о степени зависимости от гидротермического режима сезона. В этой связи в 2011-2012 гг. была дана комплексная оценка биохимического состава плодов 5 форм калины обыкновенной – природной, широко распространенной на территории Беларуси и принятой за эталон сравнения, а также 4-х интродуцированных гибридов российской селекции - №1-11, №2-11, №3-11, №4-11 по 18 показателям. Годы исследований характеризовались выраженными контрастами погодных условий вегетационного периода, и при повышенном температурном фоне в основном различались по количеству атмо-