

УДК 581.1

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ У ЛИШАЙНИКОВ

© 2013 г. Н. В. Загоскина*, Т. Н. Николаева*, П. В. Лапшин*,
А. А. Заварзин**, А. Г. Заварзина***, ¹

*Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Москва

**Санкт-Петербургский государственный университет, биолого-почвенный факультет

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения

Поступила в редакцию 04.06.2012 г.

В работе исследованы количество и, у отдельных видов, качественный состав фенольных соединений (ФС), вымываемых водой из ненарушенных талломов лишайников порядков *Peltigerales* (роды *Peltigera*, *Solorina* и *Nephroma*) и *Lecanorales* (роды *Cladonia*, *Alectoria*, *Cetraria*). Установлено, что количество экстрагируемых водой ФС в пельтигеровых лишайниках было в среднем в 2–3 раза больше, чем в леканоровых. При этом, извлекаемость ФС из целых талломов водой была выше в леканоровых лишайниках, чем в пельтигеровых и составляла, соответственно, 48–88% и 34–70% от содержания ФС в этанольных экстрактах из измельченных талломов (т.е. общего содержания растворимых ФС). Установлено, что водорастворимые ФС лишайников *Peltigera aphthosa*, *Solorina crocea*, *Cetraria islandica*, *Flavocetraria nivalis*, *Cladonia uncialis* и *Cladonia arbuscula* представлены 7–12 соединениями фенольной природы, качественный состав которых близок у видов, относящихся к одному порядку. Большая часть водорастворимых ФС относится к фенолпропаноидам. У всех исследованных видов установлено наличие производных *n*-оксibenзойной кислоты, у цетрарий обнаружены производные ванилиновой кислоты, а у кладоний — протокатеховой.

Ключевые слова: лишайники, фенольные соединения, фенольные метаболиты, фенолкарбоновые кислоты, почвообразование.

DOI: 10.7868/S0026365613030166

Лишайники представляют собой симбиотические ассоциации гриба (обычно аскомицета) и фотобионта, которым может быть водоросль (например, *Trebouxia*) и/или цианобактерия (обычно *Nostoc*). Благодаря ряду морфологических и биохимических приспособлений, лишайники способны переносить высушивание, повышенную солнечную радиацию, резкие перепады температур, быстро восстанавливая метаболическую активность [1, 2]. Наряду с цианобактериями, водорослями и микроскопическими грибами лишайники относятся к пионерной напочвенной и литофильной микрофлоре, в ксерофитных местообитаниях они являются предшественниками мохообразных и высших растений. В современной биосфере лишайники доминируют примерно на 6–8% суши, в местообитаниях, характеризующихся суровыми климатическими условиями (например, тундрах, высокогорьях), т.е. там, где высшие растения не образуют значительной биомассы. Однако в прошлом покров лишайников мог распространяться значительно шире. Считается, что альго-мико-бактериаль-

ные сообщества, в том числе и симбиотические, господствовали в растительном покрове суши в течение около 1 млрд. лет до появления высших растений в раннем девоне [3–5], что предполагает ведущую роль этих организмов в формировании первичного растительного и почвенного покрова и становлении наземных экосистем.

Одной из важнейших функций лишайников, связанных с процессами первичного почвообразования, считается трансформация (выветривание) минерального субстрата с образованием мелкозема и вторичных минералов [6]. Лишайники разрушают минеральный субстрат за счет физического воздействия (проникновения гиф микобионта), а также в результате выделения простых органических кислот (щавелевой, лимонной) и специфических лишайниковых веществ (депсидов, депсидонов и др.), растворяющих породообразующие минералы посредством кислотной атаки и образования растворимых комплексов. Не менее важной может быть роль лишайников в формировании органической части почв, т.е. в образовании гумуса и его специфических соединений — гуминовых и фульвокислот, во многом обуславливающих плодородие почв и их функции в биосфере. Гумусо-

¹ Автор для корреспонденции (e-mail: zavarzina@mail.ru).

вые кислоты — это темноокрашенные азотсодержащие соединения, образующиеся в процессе окислительной трансформации органических остатков микроорганизмами. Они устойчивы к биodeградации, накапливаются в почвах и представляют собой долговременный сток атмосферной CO_2 со средним временем пребывания до $n \times 10^3$ лет. Ключевыми предшественниками гумусовых кислот являются высокомолекулярные (лигнин, меланины) и низкомолекулярные (простые фенолы, фенольные кислоты, фенилпропаноиды, антрахиноны, флавоноиды) фенольные соединения (ФС). Они окисляются до феноксид-радикалов и хинонов внеклеточными грибными оксидоредуктазами (лакказами, тирозиназами, пероксидазами) и вступают далее в спонтанные реакции конденсации с азотсодержащими соединениями, углеводами, липидами и др. с образованием гетерогенных и полидисперсных макромолекул [7]. Однако роль лишайников как гумусообразователей практически не изучена, и работы в этой области единичны [8, 9].

Как следует из вышеизложенного, для процессов первичного почвообразования большое значение могут иметь фенольные метаболиты лишайников, поскольку для этих соединений характерны реакции комплексообразования, адсорбционное взаимодействие с почвенными минералами и окисление с образованием гуминовых веществ. Наиболее изученными ФС лишайников являются так называемые “лишайниковые вещества” в связи с их возможной физиологической ролью в лишайниках и биологической активностью [10]. Это сборная группа фенольных соединений, продукция которых специфична для микобионта многих видов лишайников и не встречается у других организмов [11, 12]. “Лишайниковые вещества” составляют 1–5%, редко до 20% сухой массы лишайников, наиболее распространенными среди них являются усниновая кислота, депсиды, депсидоны и антрахиноны. В структуре депсидов и депсидонов обнаружены фрагменты полизамещенных фенолов или фенолкарбоновых кислот, находящихся в различных комбинациях. Большинство лишайниковых веществ нерастворимо или слаборастворимо в воде [13], что должно ограничивать их участие в процессах почвообразования. Данных же по накоплению и качественному составу водорастворимых ФС, в том числе фенилпропаноидов, в лишайниках крайне мало.

Одним из классических методов оценки общего содержания растворимых полифенолов в растительных тканях является их экстракция из измельченного материала этанолом [14, 15]. Нами показано, что в измельченных лишайниках содержится значительное количество этанолрастворимых ФС, причем накопление этих соединений у лишайников порядка *Peltigerales* (роды *Pelti-*

gera, *Solorina*, *Nephroma*) было в большинстве случаев в 3–4 раза выше по сравнению с представителями порядка *Lecanorales* (роды *Cladonia*, *Cetraria*, *Flavocetraria*) [16]. Интересен тот факт, что пельтигеровые лишайники, в отличие от леканоровых, содержат крайне мало специфических “лишайниковых веществ”, но обладают высокой лакказной и тирозиназной активностями [17–19]. Таким образом, содержание этанолрастворимых ФС в изученных видах лишайников обратно коррелирует с наличием “лишайниковых веществ” [13] и находится в прямой зависимости от наличия лакказ [16].

Среди растворимых ФС лишайников большой интерес представляют соединения, способные вымываться из живых талломов атмосферными осадками или талыми водами, поскольку они в первую очередь вовлекаются во внеклеточные процессы.

Целью работы было изучение общего содержания и качественного состава ФС, вымываемых водой из целых талломов лишайников, распространенных или доминирующих в растительном покрове тундр.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили 24 вида лишайников, относящихся к порядкам *Peltigerales* (роды *Peltigera*, *Solorina*, *Nephroma*, *Lobaria*) и *Lecanorales* (роды *Cladonia*, *Cetraria*, *Flavocetraria*, *Alectoria*). Они были собраны на Кольском полуострове (Мурманская обл., Хибины) и воздушно высушены. Для проведения исследований использовали целые фрагменты талломов лишайников размером 1–3 см.

Экстракция водорастворимых ФС из лишайников и их количественный анализ. ФС извлекали из целых талломов лишайников, используя дистиллированную воду в качестве экстрагента. Соотношение вода : таллом (о/в) составляло 10 : 1 или 5 : 1, экстракцию проводили при 30°C в течение часа при периодическом перемешивании. После охлаждения смесь центрифугировали (7000 об/мин, 5 мин) и надосадочную жидкость использовали для определения суммарного содержания водорастворимых ФС с реактивом Фолина-Дениса [20, 21]. Количество ФС выражали в мг *n*-оксибензойной кислоты/г сухой массы. Эксперименты проводили в 3–5 биологических и 2–3 аналитических повторностях. В таблицах представлены средние арифметические значения определений и их стандартные отклонения.

Качественный состав водорастворимых ФС в лишайниках. Исследование качественного состава ФС водных экстрактов, полученных из целых талломов лишайников, проводили методом хроматографии в тонком слое (0.25 мм) порошкооб-

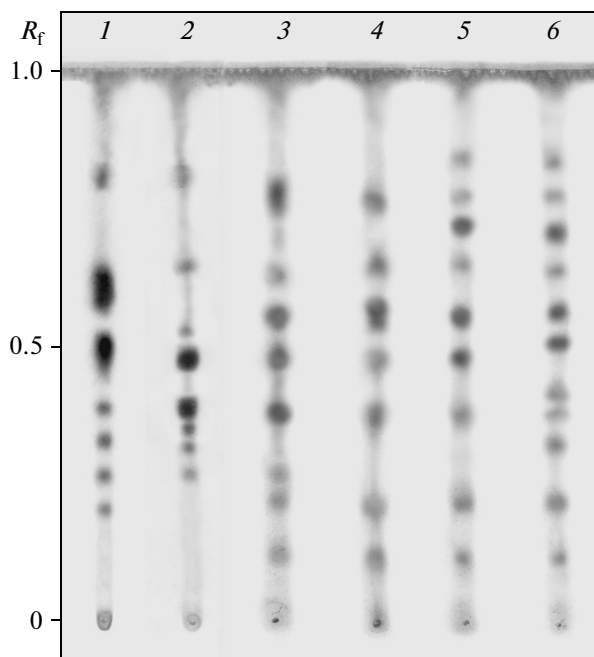


Рис. 1. Хроматограмма водных экстрактов из целых талломов лишайников *P. aphthosa* (1), *S. crocea* (2), *C. islandica* (3), *F. nivalis* (4), *Cl. arbuscula* (5), *C. uncialis* (6).

разной микрокристаллической целлюлозы (“Farak”, Германия) в системе растворителей *n*-бутанол/уксусная кислота/вода в соотношении 4 : 1 : 5 (верхняя фаза) [22, 23].

Предварительную идентификацию ФС по специфической ярко-голубой или синей флуоресценции в УФ-свете (длины волн 254 и 366 нм) проводили на ультрахемископе DESAGA UVIS (“DESAGA”, Голландия). Использовали также качественные реакции на ФС, опрыскивая хроматограммы смесью 1%-ных водных растворов FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (на все классы ФС); диазотированным *n*-нитроанилином и 20% раствором Na_2CO_3 (на фенолкарбоновые кислоты) [14]. В качестве стандартов-метчиков использовали фенолкарбоновые кислоты — *n*-оксибензойную, ванилиновую, протокатеховую, галловую и сиреневую (“Sigma”, USA), а также лишайниковые кислоты — антранорин, усниновую и гирофоровую.

Для изучения фенольного комплекса водных экстрактов лишайников в ряде случаев хроматограммы сканировали на денситометре (Densitometer CD 50, Desaga, Heidelberg, Германия). Использовали две длины волн — 280 нм и 330 нм, соответствующие средним значениям основных максимумов поглощения ФС и фенолкарбоновых кислот, соответственно [14, 24]. Содержание индивидуальных соединений рассчитывали в условных единицах на основании данных площади пиков на денситограммах.

Кислотный гидролиз водных экстрактов лишайников. Для идентификации ФС, входящих в состав конъюгатов, проводили кислотный гидролиз водных экстрактов лишайников в присутствии 2 н HCl (соотношение 1 : 1) на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Гидролизат охлаждали и двукратно экстрагировали диэтиловым эфиром (соотношение 1 : 1). Эфирные фракции объединяли, упаривали досуха в токе холодного воздуха, растворяли в небольшом объеме 96%-ного этанола и использовали для тонкослойной хроматографии в 15%-ном водном растворе уксусной кислоты. Хроматограммы обрабатывали реагентом на фенолкарбоновые кислоты (см. выше).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ФС в водных экстрактах из целых талломов лишайников. Для выяснения возможности вымывания ФС из лишайников, что предполагает их потенциальное участие в процессах гумификации, ФС из целых талломов экстрагировали дистиллированной водой. Наличие водорастворимых ФС установлено во всех исследованных видах лишайников, содержание этих соединений было в среднем в 2–3 раза выше в экстрактах из пельтигеровых лишайников, чем из леканоровых (табл. 1). Это согласуется с общим содержанием растворимых ФС, т.е. с содержанием ФС в этанольных экстрактах из измельченных талломов, которое у большинства изученных видов пельтигеровых лишайников было в 3–4 раза выше, чем у леканоровых [16]. Количество ФС, вымываемых из целых талломов водой, составляло значительную долю от общего содержания растворимых ФС в лишайниках (табл. 1): 48–88% в леканоровых лишайниках (за исключением *Alectoria ochroleuca*, 28%) и 34–70% в пельтигеровых. Таким образом, при меньшем абсолютном содержании водорастворимых ФС в леканоровых лишайниках, извлекаемость их водой из целых талломов была выше, чем у пельтигеровых лишайников. Наиболее ярко эта тенденция выражена у *Cladonia aculeata* и *Flavocetraria nivalis*. Выявленные различия в извлекаемости ФС из целых талломов водой, обусловлены, возможно, структурой ФС, а также их распределением в клеточных компартментах.

Качественный состав водорастворимых ФС лишайников. Для исследования качественного состава ФС, переходящих в водные экстракты, были выбраны представители пельтигеровых и леканоровых лишайников, часто встречающихся (*P. aphthosa*, *S. crocea*) или преобладающих (*C. islandica*, *F. nivalis*, *Cl. arbuscula*, *Cl. uncialis*) в напочвенном покрове тундр. В их водных экстрактах было обнаружено от 7 до 12 соединений фенольной природы (рис. 1). Во всех случаях доминантными являлись два-четыре соединения. Наиболее ярко преобладание этих веществ было выражено в фенольном

Таблица 1. Содержание фенольных соединений (ФС) в водных экстрактах из целых талломов лишайников в пересчете на *n*-оксibenзойную кислоту

Вид	ФС, мг/г	Водорастворимые ФС, % от общего*
Порядок <i>Lecanorales</i>		
<i>Cladonia arbuscula</i> (Wallr.) Flotow	0.34 ± 0.03	48
<i>C. gracilis</i> (L.) Willd.	0.73 ± 0.05	86
<i>C. rangiferina</i> (L.) Wigg.	0.50 ± 0.03	63
<i>C. stellaris</i> (Opiz) Pouzar & Vezda	0.57 ± 0.04	67
<i>C. uncialis</i> (L.) Wigg.	0.46 ± 0.03	80
<i>Alectoria nigricans</i> (Ach.) Nyl.	1.16 ± 0.07	43
<i>A. ochroleuca</i> (Hoffm.) Mass.	0.63 ± 0.04	28
<i>Cetraria nigricans</i> Nyl.	0.54 ± 0.03	85
<i>C. cucullata</i> (Bell.) Ach.	0.50 ± 0.04	88
<i>C. aculeata</i> (Schreb.) Fr.	0.24 ± 0.02	67
<i>C. islandica</i> (L.) Ach.	0.59 ± 0.03	76
<i>Flavocetraria nivalis</i> (L.) Karnef.	0.25 ± 0.02	61
Порядок <i>Peltigerales</i>		
<i>Lobaria pulmonaria</i> (L.) Hoffm.	0.77 ± 0.06	44
<i>Nephroma arcticum</i> (L.) Torss	0.97 ± 0.07	34
<i>Peltigera aphthosa</i> (L.) Willd.	1.44 ± 0.09	57
<i>P. canina</i> (L.) Willd.	1.22 ± 0.10	44
<i>P. leucophlebia</i> (Nyl.) Gyelnik	1.62 ± 0.08	62
<i>P. malacea</i> (Ach.) Funck	1.46 ± 0.10	60
<i>P. neopolydactyla</i> (Gyeln.) Gyeln.	1.00 ± 0.09	37
<i>P. polydactylon</i> (Necker) Hoffm.	1.23 ± 0.08	47
<i>P. praetextata</i> (Sommerf.) Zopf	1.09 ± 0.08	38
<i>P. rufescens</i> (Weiss) Humb.	1.25 ± 0.07	48
<i>P. scabrosa</i> Th. Fr.	1.94 ± 0.09	70
<i>Solorina crocea</i> (L.) Ach.	1.39 ± 0.10	36

* Общее содержание ФС — содержание ФС, экстрагируемых из измельченных талломов 96% этанолом (Загоскина и др., 2011).

комплексе *P. aphthosa* и *S. crocea*. У представителей родов *Cladonia* и *Cetraria* различия между доминантными компонентами и остальными ФС не столь значительны (рис. 1). Следует также подчеркнуть, что фенольный комплекс водных экстрактов лишайников, относящихся к одному порядку, имеет большое сходство, что в большей степени характерно для представителей порядка *Lecanorales*. Все это подтверждает видоспецифичность образования ФС, о чем сообщалось в литературе [25, 26].

Изученные лишайники, в основном представители порядка *Lecanorales*, содержат лишайниковые вещества, которые хотя и малорастворимы, но все же могут частично переходить в водный раствор. Например, было установлено, что растворимость в воде четырех депсидов, распространенных в лишайниках, — атранорина, эритрина,

4-*o*-диметилбарбатовой и эверновой кислот, составляла 5, 57, 28 и 12 мг/л соответственно. Растворимость шести депсидонов — лобариевой, фумарпротоцетрариевой, салациновой, норстистовой, стиктовой и псоромовой кислот, составляла 8, 47, 27, 23, 22 и 13 мг/л соответственно [27]. Показано, что с осадками могут вымываться и поступать в почву усниновая и перлаториковая кислоты, содержание которых велико в представителях рода *Cladonia* [28, 29]. Возможность присутствия этих соединений на хроматограммах в числе водорастворимых ФС была проверена с использованием в качестве стандартов-метчиков атранорина, усниновой и гирофоровой кислот. Было установлено, что в использованной нами системе растворителей лишайниковые кислоты имеют достаточно близкие и высокие значения R_f (0.93–0.98), отличные от таковых обнаруженных нами водораствори-

Таблица 2. Фенольные соединения в водных экстрактах лишайников (серым цветом выделены доминантные компоненты)

№	R_f	<i>Peltigera aphthosa</i>	<i>Solorina crocea</i>	<i>Cetraria islandica</i>	<i>Flavocetraria nivalis</i>	<i>Cladonia arbuscula</i>	<i>Cladonia uncialis</i>
1	0.12			+	+	+	+
2	0.19			+	+		
3	0.22	+			+		
4	0.24			+	+	+	+
5	0.29	+	+	+			
6	0.34	+	+				+
7	0.37		+				
8	0.39			+	+	+	+
9	0.40	+	+				
10	0.42						+
11	0.48	+	+	+	+	+	
12	0.51	+					+
13	0.54		+	+	+	+	+
14	0.56				+		
15	0.61	+					
16	0.63		+	+	+		+
17	0.65		+		+	+	+
18	0.70			+			+
19	0.72					+	
20	0.76			+	+	+	+
21	0.80	+	+				
22	0.82					+	+

мых ФС, большинство из которых имело низкие значения R_f (0.2–0.5), за исключением нескольких соединений с R_f 0.7–0.8 (табл. 2).

Для дальнейшей идентификации водорастворимых ФС в качестве стандартов-метчиков использовали фенолкарбоновые кислоты. Значения R_f водорастворимых ФС лишайников не совпали с R_f стандартов, однако флуоресценция в УФ-свете и одинаковая со стандартами характерная окраска с диазотированным *n*-нитроанилином позволили предположить, что в составе исследуемых ФС присутствуют производные *n*-оксибензойной, ванилиновой и протокатеховой кислот. Наличие фенолкарбоновых кислот в виде производных достаточно закономерно. В растительных тканях эти ФС в свободном состоянии в значительных количествах не накапливаются, а присутствуют преимущественно в виде гликозидов и эфиров, образуя конъюгаты с углеводами, ациклическими и алициклическими кислотами, тер-

пенами, аминами и некоторыми другими веществами [14, 30].

Для подтверждения наличия среди водорастворимых ФС лишайников конъюгатов фенолкарбоновых кислот использовали метод денситометрического анализа. Известно, что основной максимум поглощения при определении ФС находится в области 280 нм [14]. Что касается фенолкарбоновых кислот, то для них характерно наличие двух максимумов: основного и дополнительного, лежащих в областях длин волн 235–305 нм и 300–350 нм соответственно. При этом вклад в поглощение дополнительного максимума составляет примерно 30% от основного [14]. Для исследования ФС лишайников нами были выбраны средние значения для основного и дополнительного максимумов – 280 нм и 330 нм соответственно, что используется и другими авторами при исследовании содержания ФС и фенилпропаноидов в растительных тканях [23].

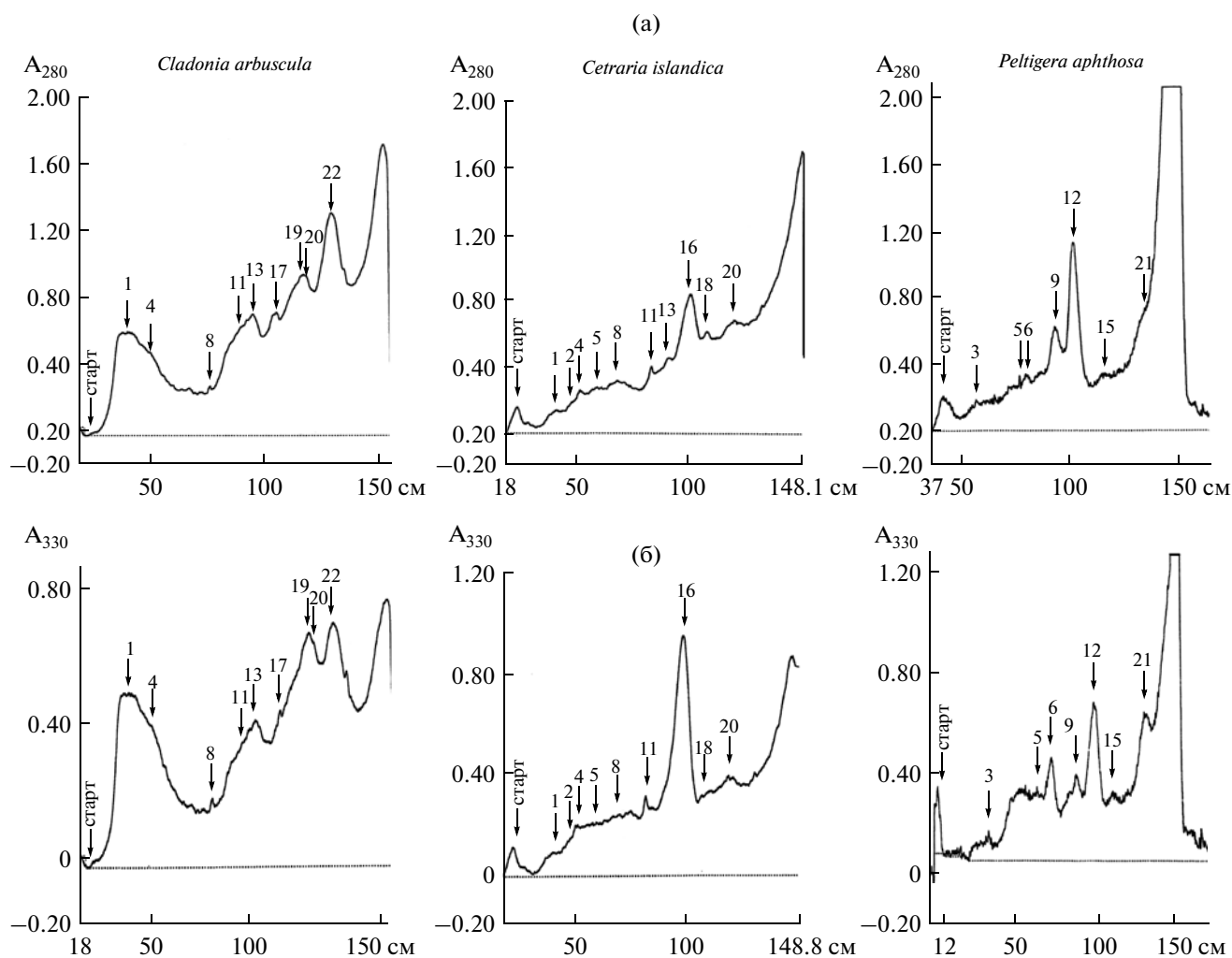


Рис. 2. Денситограммы хроматограмм водных экстрактов целых талломов лишайников *Cl. arbuscula*, *C. islandica* и *P. aphthosa* при 280 и 330 нм ((а) и (б) соответственно). Нумерация пиков как в табл. 2.

Установлено, что в водных экстрактах из целых талломов *P. aphthosa*, *C. islandica* и *Cl. arbuscula* присутствуют ФС, поглощающие при 280 и при 330 нм (рис. 2). В целом, для каждого вида отмечается значительное сходство в распределении ФС на денситограммах, полученных при различных длинах волн. При этом, у *P. aphthosa* распределение ФС и их состав значительно отличается от такового двух других видов, что согласуется и с данными, представленными на рис. 1. Площади пиков, отражающие степень поглощения излучения индивидуальными соединениями, представлены в табл. 3. Как следует из этих данных, интенсивность поглощения большинства веществ выше при длине волны 280 нм, чем при 330 нм. В тех случаях, когда вклад дополнительного максимума поглощения (330 нм) по отношению к основному (280 нм) составляет 30–50% можно считать, что эти компоненты фенольного комплекса представляют собой конъюгаты фенолкарбоновых

кислот. Наличие в составе конъюгатов соединений, которые также поглощают при 330 нм, по-видимому, является причиной увеличения этого показателя (более 30%). Следует отметить, что в составе водорастворимых ФС, извлекаемых из целых талломов, присутствуют вещества, у которых интенсивность поглощения выше при 330 нм, чем при 280 нм. Наиболее ярко это выражено у *P. aphthosa* (вещество с R_f 0.61). У *C. islandica* (вещество с R_f 0.63) и *Cl. arbuscula* (вещество с R_f 0.72) эти различия не столь значительны. Несомненно, что все они относятся к ФС, но не являются производными фенолкарбоновых кислот, поскольку дают окрашивание с реактивом на все классы ФС, а с реактивом на фенолкарбоновые кислоты (диазотированным *n*-нитроанилином) не взаимодействуют. Установление природы этих конъюгатов требует более глубоких и детальных исследований.

Таблица 3. Относительное содержание фенольных соединений (усл. ед. $\times 10^{-2}$) в водных экстрактах из лишайников

№*	R_f	<i>Peltigera aphthosa</i>		<i>Cetraria islandica</i>		<i>Cladonia arbuscula</i>	
		280 нм	330 нм	280 нм	330 нм	280 нм	330 нм
1	0.12			12.16 $\pm$ 0.92	6.27 $\pm$ 0.52	11.85 $\pm$ 0.62	12.91 $\pm$ 0.73
2	0.19			16.95 $\pm$ 0.83	13.28 $\pm$ 0.71		
3	0.22	9.40 $\pm$ 0.67	5.20 $\pm$ 0.35				
4	0.24			8.97 $\pm$ 0.41	5.87 $\pm$ 0.33	33.17 $\pm$ 0.87	3.20 $\pm$ 0.17
5	0.29	12.35 $\pm$ 0.77	16.45 $\pm$ 0.81	8.61 $\pm$ 0.39	4.97 $\pm$ 0.28		
6	0.34	26.54 $\pm$ 0.99	16.45 $\pm$ 0.41				
7	0.37						
8	0.39			15.53 $\pm$ 0.81	8.99 $\pm$ 0.45	10.78 $\pm$ 0.61	4.67 $\pm$ 0.28
9	0.40	45.86 $\pm$ 1.41	26.36 $\pm$ 0.98				
10	0.42						
11	0.48			27.68 $\pm$ 0.85	14.68 $\pm$ 0.81	45.05 $\pm$ 1.33	25.37 $\pm$ 0.71
12	0.51	85.22 $\pm$ 2.77	10.84 $\pm$ 0.77				
13	0.54			32.51 $\pm$ 0.85	4.18 $\pm$ 0.15	60.02 $\pm$ 1.75	34.28 $\pm$ 1.01
14	0.56						
15	0.61	13.70 $\pm$ 0.65	59.50 $\pm$ 1.05				
16	0.63			101.40 $\pm$ 2.15	126.14 $\pm$ 2.35		
17	0.65					41.32 $\pm$ 1.35	22.99 $\pm$ 0.32
18	0.70			39.18 $\pm$ 1.03	13.18 $\pm$ 0.71		
19	0.72					57.43 $\pm$ 1.35	62.80 $\pm$ 1.67
20	0.76			67.00 $\pm$ 1.78	34.39 $\pm$ 1.05	19.22 $\pm$ 0.73	20.78 $\pm$ 0.75
21	0.80	59.26 $\pm$ 1.52	19.31 $\pm$ 0.77				
22	0.82					142.18 $\pm$ 2.41	53.53 $\pm$ 1.83

Жирным шрифтом выделены ФС, представляющие собой конъюгаты фенолкарбоновых кислот.

* Нумерация ФС как в табл. 2.

Выяснив, что в составе водорастворимых ФС присутствуют конъюгаты фенолкарбоновых кислот, мы провели кислотный гидролиз водных экстрактов. На основе данных тонкослойной хроматографии, УФ-детектирования, качественной реакции с диазотированным *n*-нитроанилином и сравнения с метчиками-стандартами было установлено, что в эфирном экстракте гидролизатов шести видов лишайников присутствовала *n*-оксибензойная кислота. Это соединение входит в состав депсидов и является важным метаболическим компонентом в биосинтезе лишайниковых кислот [12]. Помимо нее, у *C. islandica* и *F. nivalis* идентифицировали также ванилиновую кислоту, а у *Cl. arbuscula* — предположительно, протокатеховую кислоту.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для лишайников характерно образование не только лишайниковых кислот, но и широко распространенных в растительном царстве производных фенолкарбоновых кислот, формирующихся на ранних стадиях биогенеза ФС и участвую-

ющих во многих физиологических процессах [25]. Достаточно высокая извлекаемость этих соединений водой из ненарушенных талломов позволяет предполагать, что не только мортмасса, но и живые лишайники служат значимым источником растворимых ФС, которые под воздействием атмосферных осадков могут поступать в почву и включаться в процессы выветривания и гумусообразования. Присутствие в пельтигеровых лишайниках, помимо водорастворимых конъюгатов фенолкарбоновых кислот, внеклеточных лакказ и тирозиназ [17–19] предполагает возможность участия этого комплекса в процессах образования гумусовых кислот почв.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-04-00570) и программ №№ 15 и 28 Президиума РАН. Авторы выражают искреннюю признательность И.А. Шапиро (БИН РАН) за предоставленные препараты “лишайниковых кислот”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kranner I., Beckett R., Hochman A., Nash T.H. Dessication-tolerance in lichens // *The Briol.* 2008. V. 111. P. 576–593.
2. Nash T.H. Lichen biology. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 486 p.
3. Заварзин Г.А. Эволюция прокариотной биосферы: “Микробы в круговороте жизни”. 120 лет спустя. Чтение им. С.Н. Виноградского. М.: МАКС Пресс, 2011. 144 с.
4. Каратыгин И.В. Коэволюция грибов и растений. СПб: Гидрометеиздат, 1993. 115 с.
5. Соколов Б.А., Федонкин М.А. Ранние этапы развития жизни на Земле // *Современная палеонтология*. Т. 2. М.: Недра, 1988. С. 118–142.
6. Chen J., Blume H.P., Beyer L. Weathering of rocks induced by lichen colonization // *Catena*. 2000. V. 39. P. 121–146.
7. Stevenson F.J. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd ed. New York: Wiley, 1994.
8. Паринкина О.М., Переверзев В.Н., Пийн Т.Х. Особенности разложения напочвенных лишайников в условиях горной тундры, северной и южной тайги // *Почвоведение*. 1994. № 5. С. 42–48.
Parinkina O.M., Pereverzev V.N., Piin T.K. Features of the decomposition of soil surface lichens in the mountain tundra and northern and southern taiga // *Eurasian Soil Science*. 1995. V. 27. № 3. P. 70–81.
9. Паринкина О.М., Пийн Т.Х., Переверзев В.Н. Минерализация и гумификация лишайников в природных условиях Кольского полуострова // *Почвоведение*. 1998. № 10. С. 1225–1232.
Parinkina O.M., Piin T.Kh., Pereverzev V.N. Mineralization and humification of lichens under natural conditions of Kola Peninsula // *Eurasian Soil Science*. 1998. № 10. P. 1107–1113.
10. Shukla V., Joshi G.P., Rawat M.S.M. Lichens as a potential natural source of bioactive compounds: a review // *Phytochem. Rev.* 2010. V. 9. P. 303–314.
11. Huneck S. New results on the chemistry of lichen substances // *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 2001. V. 81. P. 1–276.
12. Elix J.A., Stoker-Worgotter E. Biochemistry and secondary metabolites // *Lichen biology*. 2nd ed. / Ed. Nash T.H. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. P. 104–133.
13. Huneck S., Yoshimura I. Identification of lichen substances. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1996. 493 p.
14. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высшая школа, 1974. 213 с.
15. AlGamdi N., Mullen W., Crozier A. Tea prepared from *Anastatica hirerochuntica* seeds contains a diversity of antioxidant, flavonoids, chlorogenic acids and phenolic compounds // *Phytochemistry*. 2011. V. 71. P. 248–254.
16. Загоскина Н.В., Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Заварзина А.Г., Заварзин А.А. О содержании фенольных соединений в различных видах лишайников Кольского полуострова // *Химия растит. сырья*. 2011. № 4. С. 245–249.
17. Заварзина А.Г., Заварзин А.А. Лакказная и тирозиназная активности у лишайников // *Микробиология*. 2006. Т. 75. № 5. С. 630–641.
Zavarzina A.G., Zavarzin A.A. Laccase and tyrosinase activities in lichens // *Microbiology*. 2006. V. 75. № 5. P. 546–556.
18. Laufer Z., Beckett R.P., Minibayeva F.V. Co-occurrence of the multicopper oxidases tyrosinase and laccase in lichens in sub-order *Peltigerineae* // *Ann. Bot.* 2006b. V. 98. P. 1035–1042.
19. Laufer Z., Beckett R.P., Minibaeva F.V., Luthje S., Bottger M. Diversity of laccases from lichens in suborder *Peltigerineae* // *The Bryol.* 2009. V. 112. P. 418–426.
20. Запрометов М.Н. Фенольные соединения и методы их исследования // *Биохимические методы в физиологии растений* / Под ред. О.А. Павлиновой. М.: Наука, 1971. С. 185–197.
21. Yu Z., Dahlgren R.A. Evaluation of methods for measuring polyphenolics in conifer foliage // *J. Chem. Ecol.* 2000. V. 26. P. 2119–2140.
22. Запрометов М.Н., Николаева Т.Н. Способность изолированных хлоропластов из листьев фасоли осуществлять биосинтез фенольных соединений // *Физиология растений*. 2003. Т. 50. С. 699–705.
Zaprometov M.N., Nikolaeva T.N. Chloroplasts isolated from kidney bean leaves are capable of phenolic compound biosynthesis // *Russian J. Plant Physiol.* 2003. V. 50. № 5. P. 623–626.
23. Коломиец Н.Э., Калинкина Г.И. Сравнительное исследование химического состава видов рода хвощ флоры Сибири // *Химия растит. сырья*. 2010. № 1. С. 149–154.
24. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The systematic identification of flavonoids. New-York: Springer-Verlag, 1970. 354 p.
25. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. М.: Наука, 1993.
26. Wink V. Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective // *Phytochemistry*. 2003. V. 64. P. 3–19.
27. Iskandar I.K., Syers J.K. Solubility of lichen compounds in water: pedogenetic implications // *Lichenologist*. 1971. V. 5. P. 45–50.
28. Dawson H.J., HrutWord B.F., Ugolini F.C. Mobility of lichen compounds from *Cladonia mitis* in arctic soils // *Soil Science*. 1984. V. 138. P. 40–45.
29. Garcia-Junceda E., Filho L.X. Solubilization of lichen phenolics from *Cladonia sprucei* by simulated rainfall // *Lichenol. Physiol. Biochem.* 1986. V. 1. P. 61–69.
30. Куркин В.А. Фенилпропаноиды – перспективные природные биологически активные соединения. Самара: СамГАУ, 1996. 80 с.