

УДК 581.1:66.061.34

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЯГОДАХ КАМЧАТСКОЙ ЖИМОЛОСТИ

Lonicera caerulea var. *kamtschatica* Sevast¹

© 2023 г. М. П. Разгонова^{а, *}, Е. Н. Петруша^б, Е. А. Русакова^б, К. С. Голохваст^с

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова”, Санкт-Петербург, Россия

^бФедеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Камчатский научно-исследовательский институт сельского хозяйства”,
Камчатский край, п. Сосновка, Россия

^сФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Сибирский федеральный научный центр агrobiотехнологий Российской академии наук”,
Новосибирская область, п. Краснообск, Россия

*e-mail: m.razgonova@vir.nw.ru

Поступила в редакцию 22.09.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 04.11.2023 г.

Впервые проведен комплексный анализ полифенольных соединений в экстрактах ягод жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica* Sevast.). В работе использовали 5 образцов дикой жимолости и один сортобразец Елена из коллекции Камчатского научно-исследовательского института сельского хозяйства. Для идентификации целевых аналитов в экстрактах применяли tandemную масс-спектрометрию высокого разрешения. Идентифицировано 58 полифенольных соединений, соответствующих семейству *Caprifoliaceae*. К идентифицированным аналитам некоторые соединения были определены впервые: флавоны — гидроксигенистеин, диосметин О-гексозид, хризоеприол-О-ди-глюкозид; флаванолы — гербацетин, мирицетин, астрагаллин, таксифолин-О-гексозид, рамноцитрин; флаван-3-олы — эпиафзелехин, эпикатехин-О-гексозид, димер эпигаллокатехин-эпикатехина; фенольные кислоты — гидроксиферуловая кислота, гидроксиметокси диметилбензойная кислота, неохлорогеновая кислота, эллаговая кислота; стильбены — пиносильвин, ресвератрол и многие другие полифенолы. Наиболее богатым по содержанию полифенольных соединений был сортобразец дикой формы № 5 — 23 полифенольных соединения, далее следует сортобразец Елена — 21 полифенольное соединение.

Ключевые слова: *Lonicera caerulea*, *Caprifoliaceae*, жимолость камчатская, ВЭЖХ—МС/МС, фенольные соединения

DOI: 10.31857/S0015330323600791, **EDN:** BFZLWQ

ВВЕДЕНИЕ

Жимолость камчатская (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica* Sevast.) — подвид голубых жимолостей, широко распространенный на Камчатке. В центральной и южной частях полуострова она произрастает большими массивами по несколько десятков гектаров. Основным местообитанием данного подвида являются лиственничные и березовые леса, разнотравные луга, заросли кустарников, каменистые осыпи, шикшешники, болота, кустарничковые тундры. Наилучшие условия для произрастания жимолости создаются в производных типах леса, измененных в результате деятель-

ности человека — на вырубках, а также старых лесных гарях. В субальпийском поясе жимолость поднимается до высоты 980 м над уровнем моря [1, 2].

Плоды жимолости камчатской широко используются местным населением в свежем и переработанном виде. Несмотря на повсеместное произрастание жимолости на Камчатке в природе, данная культура с каждым годом получает все большее распространение в камчатском садоводстве. К наиболее ценным характеристикам жимолости относятся ее раннеспелость, что особенно важно для питания населения северных регионов в период витаминного дефицита после длительной зимы, а также высокие питательные и лечебно-профилактические свойства [3, 4].

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0015330323600791 для авторизованных пользователей.

Согласно результатам последних исследований, класс витаминов в плодах жимолости включает в себя аскорбиновую кислоту (в среднем до 44.4 мг %), каротин (провитамин А), тиамин, рибофлавин, фолиевую кислоту и Р-активные полифенолы (витамин Р). Присутствующие в плодах витамины С и Р усиливают действие друг друга, так как обладают синергизмом. К биологически активным полифенолам, содержащимся в плодах жимолости, относятся свободные катехины, антоцианы, рутин, хлорогеновая кислота. Доля растворимых сухих веществ в плодах составляет 12.8%. Высокая дегустационная оценка плодов жимолости и наличие сбалансированного гармоничного вкуса обусловлены высоким содержанием сахаров (8.5%) при сравнительно низкой кислотности (1.9–25%), а приятный аромат – наличием сложных эфиров лимонной и яблочной кислот. В свежих плодах жимолости определяются также диетические продукты – сорбит и инозит. В числе аминокислот присутствуют аспарагиновая, глутаминовая, аланиновая и лейцилиновая кислоты. В плодах жимолости содержатся такие макроэлементы, как калий, фосфор, кальций, натрий, магний, железо, кремний, и микроэлементы – медь, цинк, стронций, барий и йод [5, 6].

Пищевая ценность и лекарственные свойства жимолости камчатской позволяют широко использовать ее как функциональный природный растительный ресурс. Современные способы промышленной переработки дают возможность получать из ягод жимолости различные продукты, отличающиеся оригинальным вкусом и ароматом, а также насыщенным ярким цветом [7].

В качестве донора десертного кисло-сладкого вкуса, приятного аромата, крупноплодности, высокой зимостойкости и хорошей транспортабельности ягод жимолость камчатская широко используется в селекционных программах в различных регионах страны. [8]. Сорта, созданные на основе отборных форм жимолости камчатской, впервые были зарегистрированы в 1980 г. На Камчатке первый селекционный питомник на основе генетического материала дикорастущей жимолости был заложен в 1987 г. на базе Камчатского научно-исследовательского института сельского хозяйства, расположенного в п. Сосновка (Елизовский район). Почвенно-климатические условия данного района являются наиболее благоприятными для возделывания ягодных культур и в том числе жимолости.

В результате многолетней работы изучено около 4000 сеянцев из различных мест произрастания на территории края. В элиту выделены перспективные селекционно-значимые формы раннего и среднераннего сроков созревания, с высокой зимостойкостью, обладающие привлекательными неосыпающимися плодами десерт-

ного и кисло-сладкого вкуса с массой от 1.0 до 1.2 г, с содержанием аскорбиновой кислоты от 50.8 до 56.9 мг %, сухого вещества от 15.2 до 15.6%, сахаров от 7.8 до 10.5%, кислоты от 1.8 до 2.5%. Методом аналитической селекции созданы сорта Соперница-Горянка – сеянец жимолости алтайской от свободного опыления, Сластина, Атлант, Мильковчанка, Даринка, Елена – сеянцы жимолости камчатской от свободного опыления.

Исходным материалом для селекции послужили ягоды жимолости, отобранные в местах естественного произрастания культуры, расположенных в Юго-Восточной и Центральной зонах Камчатки: окрестности г. Петропавловск-Камчатский, г. Елизово, п. Сосновка, с. Раздольное, с. Мильково и др. Административно данные пункты относятся к Елизовскому, Мильковскому, Быстринскому и Усть-Камчатскому районам края. На сегодняшний день селекционный материал планомерно обновляется, закладываются новые питомники, в изучении находится более 500 сеянцев дикорастущих форм посадки 2018–2022 гг. В июле–августе 2023 г. с целью сбора генетического материала была предпринята обширная экспедиция, в результате которой обследованы новые локалитеты во всех основных районах произрастания подвидов и отобрана 51 форма жимолости камчатской для закладки новых селекционных питомников.

Целью данной работы является анализ содержания фенольных соединений в ягодах жимолости камчатской пяти дикорастущих образцов и сорта Елена, зарегистрированного в коллекции Камчатского научно-исследовательского института сельского хозяйства. Начальный метаболомный анализ показал наличие 58 соединений полифенольной группы, обнаруженных в экстрактах представленных видов жимолости.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объект исследования. В качестве объекта исследований использовались шесть сортообразцов жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtshatica* Sevest.). Экстракты сортообразцов ягод, использованных в эксперименте: № 1–5 – дикие формы жимолости (табл. 1); сорт Елена, зарегистрирован в коллекции Камчатского научно-исследовательского института сельского хозяйства. Все образцы собраны в июле 2023 г. и хранились в морозильной камере при температуре –15°C не более недели до начала экспериментов. Все образцы соответствовали морфологическим стандартам Фармакопеи Евразийского экономического союза [9].

Дробная мацерация. Для получения высококонцентрированных экстрактов была применена дробная мацерация. Для мацерационного анали-

Таблица 1. Места сбора диких форм жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschaticka*)

№ образца	Местонахождение	Географические координаты
1	Полуостров Камчатка, район Быстринский, подножие горы Оленгендэ	541 м над ур. м.; 55°9'15.848" N 158°71'68.477" E
2	Полуостров Камчатка, район Елизовский, окрестности п. Вулканный	11 м над ур. м.; 53°6'49.618" N 158°23'10.430" E
3	Там же	21 м над ур. м.; 53°6'50.848" N 158°23'2.915" E
4	Там же	19 м над ур. м.; 53°6'50.910" N 158°23'2.722" E
5	Там же	16 м над ур. м.; 53°6'49.974" N 158°23'10.331" E

за было отобрано по 50 г ягод каждого сортообразца (сорт Елена и пять форм дикорастущей жимолости), при этом общее количество экстрагента (этилового спирта) разделено на 3 части и последовательно настояно на ягодах. Время настаивания каждой части экстрагента составляло 7 дней.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Для разделения многокомпонентных смесей использовался жидкостный хроматограф высокого давления Shimadzu LC-20 Prominence HPLC (Shimadzu, Япония), оборудованный UV-детектором и обратной фазной колонкой Shodex ODP-40 4E (250 × 4.6, размер частиц 4 мкм). Элюировали в градиенте от воды к ацетонитрилу (А, %): 0–4 мин – 0% А; 4–60 мин – 25% А; 60–75 мин – 100% А; 75–120 мин – 100% А, скорость потока 0.5 мл/мин. ВЭЖХ-анализ проведен при помощи UV-VIS-детектора SPD-20A (Kanda-Nishikicho 1-chrome, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Япония) при длинах волн 230 и 330 нм, температура 50°C. Объем загрузочной петли составлял 200 мкл.

Тандемная масс-спектрометрия. Жидкостный хроматограф высокого давления при прохождении экспериментов был сопряжен с ионной ловушкой amaZon SL в онлайн-режиме. Масс-спектрометрические данные получены с помощью ионной ловушки amaZon SL (Bruker Daltoniks, Германия), оснащенной источником ионизации электрораспылением ESI в режимах отрицательных и положительных ионов. Оптимизированные параметры получены следующим образом: температура источника ионизации – 70°C, поток газа – 8 л/мин, газ-небулайзер (распылитель) – 7.3 psi, капиллярное напряжение – 4500 В, напряжение на изгибе торцевой пластины – 1500 В,

фрагментатор – 280 В, энергия столкновения – 60 eV. Масс-спектрометр использовался в диапазоне сканирования m/z 100 – 1.700 для MS и MS/MS. Произведена фрагментация 4 порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Уточнение метаболомного состава растительных матриц – чрезвычайно важный результат в системе биохимического анализа. В данной работе был использован метод ВЭЖХ-МС/МС (ВЭЖХ, сопряженный онлайн с МС источником электрораспыления) и анализом фрагментированных ионов. Масс-спектрометрические данные регистрировались на ионной ловушке AMAZON SL Bruker Daltoniks, оснащенной источником ESI в режиме отрицательных/положительных ионов. Использовалось 4-ступенчатое фрагментирование ионов.

Идентификация химических компонентов проводилась путем сравнения их индекса удерживания, масс-спектров и фрагментации МС с базой данных домашней библиотеки, созданной Группой биотехнологий, биоинженерии и пищевых систем “Передовые инженерные школы” Дальневосточного федерального университета (Россия) на основе данных других спектроскопических методов, таких как ядерный магнитный резонанс, ультрафиолетовая спектроскопия и МС, а также сравнения полученных экспериментальных данных с известными научными результатами, опубликованными в открытой научной литературе, которые постоянно обновляются и пересматриваются. Для простоты идентификации составлена унифицированная системная таблица молекулярных масс целевых аналитов, вы-

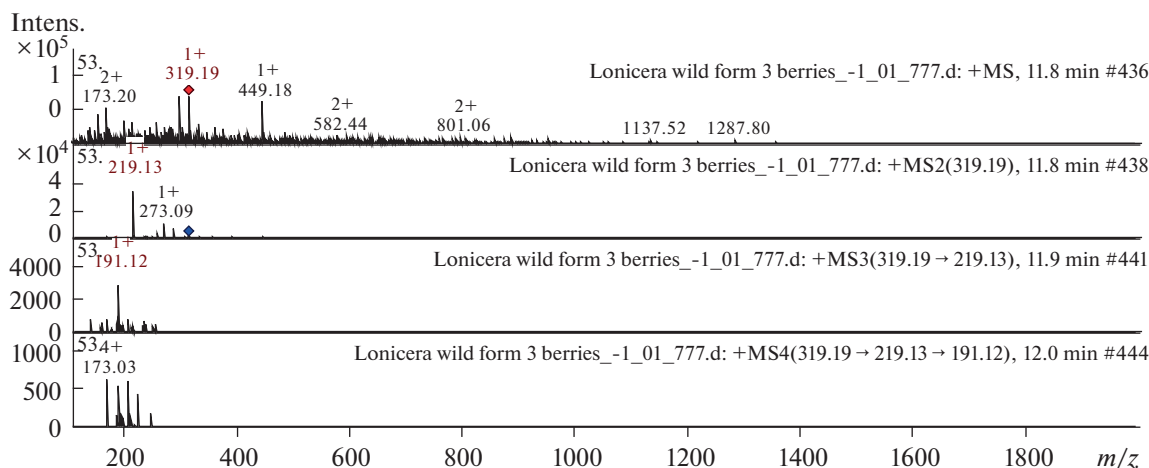


Рис. 1. Масс-спектры мирицетина из экстракта ягод жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica*), дикая форма № 3. Вверху — МС-скан в диапазоне 100–1700 m/z , внизу — спектры фрагментации (сверху вниз): МС2 протонированного иона мирицетина (319.19 m/z , красный ромб), МС3 фрагмента 319.19 → 219.13 m/z и МС4 фрагмента 319.19 → 219.13 → 191.12 m/z .

деленных из экстрактов плодов *L. caerulea* var. *kamtschatica* (табл. 1, Дополнительные материалы). 58 полифенольных соединений, представленных в ней, охватывают практически все классы полифенольных соединений: флавоны, флаванолы, флаван-3-олы, гидроксibenзойные и гидроксикоричные кислоты, стильбены, танины, кумарины, лигнаны и т.д.

Несколько соединений было обнаружено впервые в ягодах данного вида жимолости. Это флавоны: гидроксигенистеин, диосметин-*O*-гексозид, хризоеириол-*O*-диглюкозид; флаванолы: гербацетин, мирицетин, астрагаллин, таксифолин-*O*-гексозид, рамноцитрин; флаван-3-олы: эпиафзелехин, эпикатехин-*O*-гексозид, эпигаллокатехин-эпикатехин димер; фенольные кислоты: гидроксиферуловая кислота, гидроксиметоксидиметилбензойная кислота, неохлорогеновая кислота, эллаговая кислота; стильбены пиносильвин, ресвератрол и многие другие полифенолы. На рис. 1 и 2 представлены масс-спектры идентифицированных полифенольных химических соединений, полученные в результате экспериментов. Масс-спектр флавонола мирицетина из экстракта *L. caerulea* var. *kamtschatica* (дикая форма № 3) представлен на рис. 2. $[M + H]^+$ ион продуцирует два фрагментарных иона с m/z 219.13 и m/z 273.09 (рис. 1). Далее дочерний ион с m/z 219.13 продуцирует ион с m/z 191.12. Это соединение в научной литературе по масс-спектрометрии идентифицировано как флавонол мирицетин в следующих растительных матрицах: андская голубика [15], клюква крупноплодная (*Vaccinium macrocarpon*) [19] и ферокактус голубеющий (*Ferocactus glaucescens*) [11].

Масс-спектр лигнана сингарезинола из экстракта *L. caerulea* var. *kamtschatica* (сорт Елена) пред-

ставлен на рис. 2. $[M + H]^+$ ион продуцирует три фрагментарных иона при m/z 326.09, m/z 383.24, и m/z 153.17. Фрагментарный ион при m/z 326.09 порождает один дочерний ион при m/z 298.08. Данный фрагментарный ион продуцирует в свою очередь два дочерних иона при m/z 253.24 и m/z 127.14. Это соединение идентифицировано в научной литературе как лигнан сингарезинол в экстрактах магнолии [40].

На рис. 3 представлена диаграмма Венна, ярко показывающая совпадения и расхождения по полифенольному составу 5 диких форм *L. caerulea* var. *kamtschatica* и сорта Елена. В табл. 2 показаны различия и совпадения по полифенольному составу в анализируемых экстрактах 5 диких форм жимолости и сорта Елена. Анализ данных показывает, что все 6 образцов показали абсолютное совпадение по следующим полифенольным соединениям: Kaempferol и Luteolin-7-*O*-glucoside. Наиболее богатым по содержанию полифенольных соединений показал себя сортобразец дикой формы № 5 — 23 соединения, далее следует сортобразец Елена — 21 соединение, и в порядке убывания: дикая форма № 1 — 19 соединений, дикая форма № 3 — 13 соединений, дикая форма № 4 — 12 соединений, дикая форма № 2 — 11 соединений. Наибольшее несовпадение по полифенольному составу с остальными представленными в эксперименте образцами показали сортобразец Елена — 13 соединений и дикая форма № 5 — 9 соединений.

Таким образом, результаты эксперимента показали, что ягоды жимолости камчатской содержат большое количество полифенольных соединений и других биологически активных субстанций. В данной работе нами впервые проведено метаболомное исследование образцов жимолости

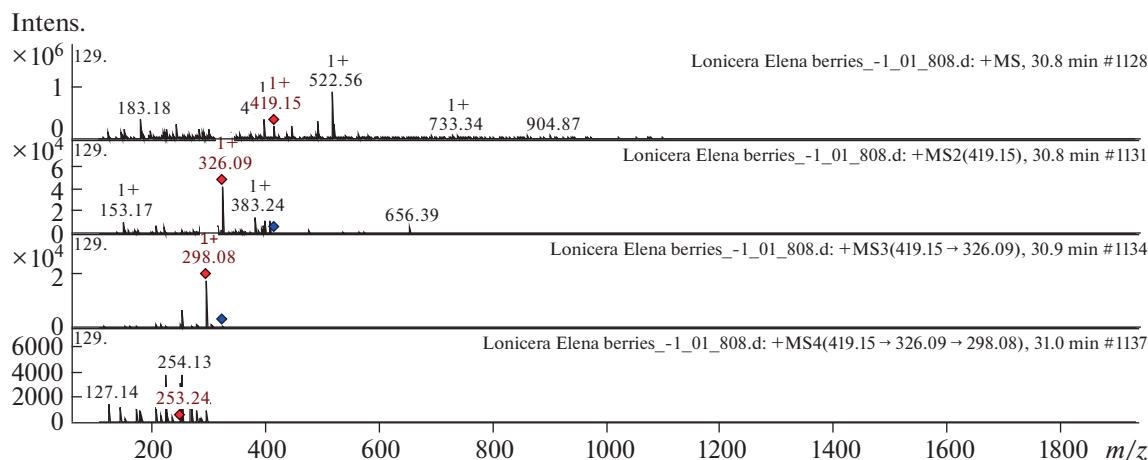


Рис. 2. Масс-спектры сингарезинола из экстракта ягод жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica*), сортобразец Елена. Вверху — МС-скан в диапазоне 100–1700 m/z , внизу — спектры фрагментации (сверху вниз): МС2 протонированного иона сингарезинола (419.15 m/z , красный ромб), МС3 фрагмента 419.15 → 326.109 m/z и МС4 фрагмента 419.15 → 326.09 → 298.08 m/z .

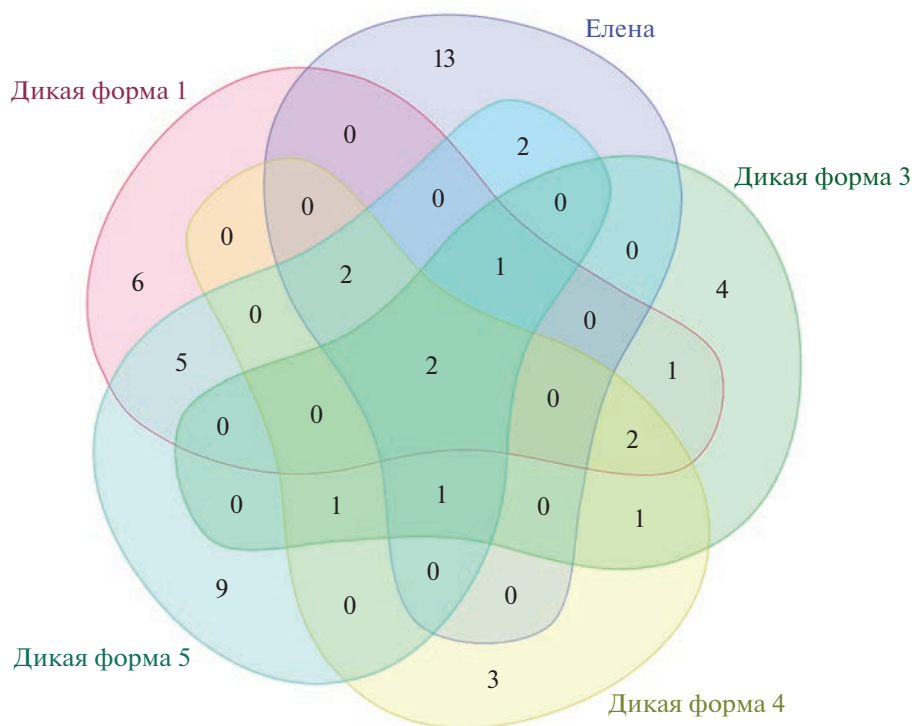


Рис. 3. Диаграмма Венна, показывающая расхождения по полифенольному составу ягод разных форм жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica*).

L. caerulea var. *kamtschatica*, полученной как из диких образцов зон произрастания данного растения, так и из окультуренного сортобразца Елена. Результаты исследований показали присутствие 58 соединений полифенольного класса, соответствующих семейству *Caprifoliaceae*. В добавление к обнаруженным целевым соединениям некоторые соединения были идентифицированы впервые

в данных сортобразцах жимолости, в их числе, флавоны: гидроксигенистеин, диосметин-*O*-гексозид, хризоеиол-*O*-диглюкозид; флаванолы: гербацетин, мирицетин, астрагаллин, таксифолин-*O*-гексозид, рамноцитрин; флаван-3-олы: эпиафзелехин, эпикатехин-*O*-гексозид, димер эпигаллокатехин-эпикатехина; фенольные кислоты: гидроксиферуловая кислота, неохлорогеновая

Таблица 2. Распределение полифенольного состава в экстрактах ягод сортообразца Елена и диких форм (№ 1–5) жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatica*)

Сортообразцы	Количество совпавших соединений	Совпадения по химическим соединениям
Дикая форма 1, 2, 3, 4, 5, сорт Елена	2	Kaempferol; Luteolin 7- <i>O</i> -glucoside
Дикая форма 1, 2, 3, 5, сорт Елена	1	Ellagic acid
Дикая форма 1, 2, 4, 5, сорт Елена	1	Peonidin-3- <i>O</i> -glucoside
Дикая форма 1, 4, 5, сорт Елена	1	Kaempferol 3- <i>O</i> -rutinoside
Дикая форма 3, 4, 5, сорт Елена	1	(Epi)-catechin
Дикая форма 1, 2, 3, 4	1	Herbacetin
Дикая форма 1, 3, 4	1	(Epi)-afzelechin derivative
Дикая форма 2, 3, 4	1	Kaempferol-3- <i>O</i> -hexoside
Дикая форма 3, 4, 5	1	Myricetin
Дикая форма 5, сорт Елена	2	Hydroxyferulic acid; Quercetin
Дикая форма 1, 3	1	3,4-Dihydroxyhydrocinnamic acid
Дикая форма 1, 5	5	Kaempferol derivative; Delphinidin 3- <i>O</i> - β - <i>D</i> -sambubioside; Caffeoylquinic acid derivative; Proanthocyanidin B1; Taxifolin-3- <i>O</i> -hexoside
Дикая форма 2, 3	1	(Epi)-catechin derivative
Сорт Елена	13	Rutin; Phloretin; Syringaresinol; Hydroxy methoxy dimethylbenzoic acid; Rhamnocitrin; Chlorogenic acid; Pinosylvin; Diosmetin <i>O</i> -hexoside; Kaempferol-3,7-Di- <i>O</i> -glucoside; Delphinidin; <i>p</i> -Coumaroylquinic acid; Dihydroxy-tetramethoxy(iso)flavone; 2'-Hydroxygenistein
Дикая форма 1	6	Delphinidin 3-acetylglucoside; Chrysoeriol <i>O</i> -diglucoside; Epiafzelechin; 4-Methylesculetin; Resveratrol; Fraxetin
Дикая форма 2	3	Catechin; Astragalin; Quercetin pentosyl hexoside hexoside
Дикая форма 3	3	Protocatechuic acid; (Epi)-catechin derivative2; Petunidin
Дикая форма 4	3	Proanthocyanidin B-type; Cyanidin-3- <i>O</i> -rutinoside; Di- <i>O</i> -galloyl-HHDP-glucose
Дикая форма 5	9	(Epi) gallocatechin-(epi) catechin dimer; Isorhamnetin 3- <i>O</i> -6"- <i>O</i> -rhamnosyl-hexoside; 2,3,4,5,6-penta-hydroxybenzoic acid; (epi)Catechin <i>O</i> -hexoside; Quercetin deoxyhexosyl deoxyhexosyl hexoside; Ferulic acid- <i>O</i> -hexoside derivative; Dicafeoyl shiikimic acid; Neochlorogenic acid; Feruloyl- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroyl- <i>O</i> -caffeoylshikimic acid

кислота, эллаговая кислота; стильбены пиносильвин, ресвератрол и многие другие полифенолы. Наиболее богатым по содержанию полифенольных соединений был сортообразец дикой формы № 5 – 23 полифенольных соединения, далее следует сортообразец Елена – 21 полифенольное соединение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для дальнейшей селекции могут быть крайне интересны как дикие формы *L. caerulea* var. *kamtschatica*, так и уже окультуренные образцы. Необходимо дальнейшее более подробное изучение состава *L. caerulea* var. *kamtschatica* как по полифенольным группам, так и по соединени-

ям других химических классов. Полученные данные могут поддержать будущие исследования по производству различных фармацевтических и диетических добавок, содержащих экстракты *L. caerulea*. Широкий спектр биологически активных соединений дает большие возможности для создания новых пищевых и биологически активных добавок на основе экстрактов из семейства *Caprifoliaceae*.

Исследование выполнено в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении “Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов расте-

ний им. Н.И. Вавилова”, за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-74-00044.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей и животных в качестве объектов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидзюк И.К. Синеплодная садовая жимолость. Томск: Издательство Томского университета, 1978. 153 с.
2. Якубов В.В., Чернягина О.А. Каталог флоры Камчатки (сосудистые растения). Петропавловск-Камчатский: Камчатпресс, 2004. 165 с.
3. Ильин В.С. Жимолость синяя // Помология. В пяти томах. Том V. Земляника. Малина. Орехоплодные и редкие культуры. Орел: ВНИИСПК, 2014. 587 с.
4. Петруша Е.Н. Хозяйственно-биологическая характеристика новых сортов жимолости селекции Камчатского НИИСХ // Плодоводство и ягодоводство России. 2019. Т. 58. С. 273. <https://doi.org/10.31676/2073-4948-2019-58-273-278>
5. Петруша Е.Н. Изучение основных биохимических компонентов жимолости Камчатского края // Вестник Российской сельскохозяйственной науки. 2021. № 4. С. 32. <https://doi.org/10.30850/vrsn/2021/4/32-34>
6. Соловьева Т.А., Петруша Е.Н. Жимолость на Камчатке. Петропавловск-Камчатский: Камчатпресс, 2004. 48 с.
7. Куклина А.Г., Сорокопудов В.Н., Упадышев М.Т. Сорокопудова О.А., Прищепина Г.А. Состояние и перспективы селекции жимолости синей // Вестник Российской сельскохозяйственной науки. 2017. № 5. С. 41.
8. Софронов А.П., Фурсова С.В., Головунин В.П. Жимолость синяя (*Lonicera caerulea* L.): технология и селекция. Киров: ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока, 2021. 64 с.
9. Фармакопея Евразийского экономического союза. Утверждена решением коллегии Евразийской экономической комиссии от 1 августа 2020 г. № 100.
10. Wojakowska A., Piasecka A., Garcia-Lopez P.M., Zamora-Natera F., Krajewski P., Marczak L., Kachlicki P., Stobiecki M. Structural analysis and profiling of phenolic secondary metabolites of Mexican lupine species using LC–MS techniques // Phytochem. 2013. V. 92. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.04.006>
11. Hamed A.R., El-Hawary S.S., Ibrahim R.M., Abdelmohsen U.R., El-Halawany A.M. Identification of chemopreventive components from halophytes belonging to Aizoaceae and Cactaceae through LC/MS – bioassay guided approach // J. Chrom. Sci. 2021. V. 59. P. 618. <https://doi.org/10.10193/chromsci/bmaa112>
12. Abeywickrama G., Debnath S.C., Ambigaipalan P., Shahidi F. Phenolics of selected cranberry genotypes (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) and their antioxidant efficacy // J. Agr. Food Chem. 2016. V. 64. P. 9342. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04291>
13. Jaiswal R., Muller H., Muller A., Karar M.G.E., Kuhnert N. Identification and characterization of chlorogenic acids, chlorogenic acid glycosides and flavonoids from *Lonicera henryi* L. (*Caprifoliaceae*) leaves by LC–MSn. // Phytochem. 2014. V. 108. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2014.08.023>
14. Cai Z., Wang C., Zou L., Liu X., Chen J., Tan M., Mei Y., Wei L. Comparison of multiple bioactive constituents in the flower and the caulis of *Lonicera japonica* Based on UFLC–QTRAP–MS/MS combined with multivariate statistical analysis // Molecules. 2019. V. 24. P. 1936. <https://doi.org/10.3390/molecules24101936>
15. Aita S.E., Capriotti A.L., Cavaliere C., Cerrato A., Giannelli Moneta B., Montone C.M., Piovesana S., Lagana A. Andean blueberry of the genus *Disterigma*: a high-resolution mass spectrometric approach for the comprehensive characterization of phenolic compounds // Separations. 2021. V. 8. P. 58. <https://doi.org/10.3390/separations8050058>
16. Zhao Y., Lu H., Wang Q., Liu H., Shen H., Xu W., Ge J., He D. Rapid qualitative profiling and quantitative analysis of phenolics in *Ribes meyeri* leaves and their antioxidant and antidiabetic activities by HPLC–QTOF–MS/MS and UHPLC–MS/MS // J. Sep. Sci. 2021. V. 44. P. 1404. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000962>
17. Li X., Tian T. Phytochemical characterization of *Mentha spicata* L. under differential dried-conditions and associated nephrotoxicity screening of main compound with organ-on-a-chip // Front. Pharmacol. 2018. V. 9: 1067. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01067>
18. Pandey R., Kumar B. HPLC–QTOF–MS/MS-based rapid screening of phenolics and triterpenic acids in leaf extracts of *Ocimum* species and their interspecies variation // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2016. V. 39. P. 225. <https://doi.org/10.1080/10826076.2016.1148048>
19. Rafsanjany N., Senker J., Brandt S., Dobrindt U., Hensel A. In vivo consumption of cranberry exerts ex vivo antiadhesive activity against fimH-dominated uropathogenic *Escherichia coli*: a combined in vivo, ex vivo, and in vitro study of an extract from *Vaccinium macrocarpon* // J. Agric. Food Chem. 2015. V. 63. P. 8804. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03030>
20. Ieri F., Martini S., Innocenti M., Mulinacci N. Phenolic distribution in liquid preparations of *Vaccinium myrtillus* L. and *Vaccinium vitis idaea* L. // Phytochem. Anal. 2013. V. 24. P. 467. <https://doi.org/10.1002/pca.2462>
21. Abu-Reidah I.M., Ali-Shtayeh M.S., Jamous R.M., Arraes-Roman D., Segura-Carretero A. HPLC–DAD–ESI–MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits // Food Chem. 2015. V. 166. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.011>
22. Mena P., Calani L., Dall'Asta C., Galaverna G., Garcia-Viguera C., Bruni R., Crozier A., Del Rio D. Molecules. 2012. V. 17. P. 14821. <https://doi.org/10.3390/molecules171214821>
23. Burgos-Edwards A., Jimenez-Aspee F., Theoduloz C., Schmeda-Hirschmann G. Colonic fermentation of polyphenols from Chilean currants (*Ribes* spp.) and its ef-

- fect on antioxidant capacity and metabolic syndrome-associated enzymes // Food Chem. 2018. V. 30. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.053>
24. Yin N.-W., Wang S.-X., Jia L.-D., Zhu M.-C., Yang J., Zhou B.-J., Yin J.-M., Lu K., Wang R., Li J.-N., Qu C.-M. Identification and characterization of major constituents in different-colored rapeseed petals by UPLC–HESI-MS/MS // Agric. Food Chem. 2019. V. 67. P. 11053. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b05046>
25. Ismail W.M., Ezzat S.M., Aliaa E.M.K., El-Mosallamy, Kadriya S., El Deeb, El-Fishawy A.M. In vivo antihypertensive activity and UHPLC-Orbitrap-HRMS profiling of *Cuphea ignea* A. DC. // ACS omega. 2022. V. 7. P. 46524. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05356>
26. Liu P., Lindstedt A., Markkinen N., Sinkkonen J., Suomela J., Yang B. Characterization of metabolite profiles of leaves of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. P. 12015. <https://doi.org/10.1021/jf503521m>
27. Razgonova M.P., Tekutyeva L.A., Podvolotskaya A.B., Stepanchikina V.D., Zakharenko A.M., Golokhvast K.S. *Zostera marina* L. supercritical CO₂-extraction and mass spectrometric characterization of chemical constituents recovered from seagrass // Separations. 2022. V. 9. P. 182. <https://doi.org/10.3390/separations9070182>
28. Flamini R. Recent applications of mass spectrometry in the study of grape and wine polyphenols // Int. Sch. Res. Notices. 2013. Article ID 813563. <https://doi.org/10.1155/2013/813563>
29. Chen Y., Cai X., Li G., He X., Yu X., Yu X., Xiao Q., Xiang Z., Wang C. Chemical constituents of radix *Actinidia chinensis* planch by UPLC–QTOF–MS // Biomed. Chromatogr. 2021. V. 35:e5103. <https://doi.org/10.1002/bmc.5103>
30. Singh J., Kumar S., Rath B., Bhrara K., Chhikara B.S. Therapeutic analysis of *Terminalia arjuna* plant extracts in combinations with different metal nanoparticles // J. Mater. NanoSci. 2015. V. 2. P. 1.
31. Ruiz A., Hermosin-Gutierrez I., Vergara C., von Baer D., Zapata M., Hitschfeld A., Obando L., Mardones C. Anthocyanin profiles in south Patagonian wild berries by HPLC-DAD-ESI-MS/MS // Food Res. Int. 2013. V. 51. P. 706. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.043>
32. Fermo P., Comite V., Sredojevic M., Ciric I., Gasic U., Mutic J., Baosic R., Tesic Z. Elemental analysis and phenolic profiles of selected Italian wines // Foods. 2021. V. 10. P. 158. <https://doi.org/10.3390/foods10010158>
33. Ruiz A., Hermosin-Gutierrez I., Mardones C., Vergara C., Herlitz E., Vega M., Dorau C., Winterhalter P., von Baer D. Polyphenols and antioxidant activity of calafate (*Berberis microphylla*) fruits and other native berries from Southern Chile // Agric. Food Chem. 2010. V. 51. P. 706. <https://doi.org/10.1021/jf100173x>
34. Zengin G., Mahomoodally M.F., Sinan K.I., Ak G., Etienne O.K., Sharmeen J.B., Brunetti L., Leone S., Di Simone S.C., Recinella L., Chiavaroli A. Chemical composition and biological properties of two *Jatropha* species: different parts and different extraction methods // Antioxidants. 2021. V. 10. P. 792. <https://doi.org/10.3390/antiox10050792>
35. Razgonova M.P., Bazhenova B.B., Zabalueva Y.Y., Burkhanova A.G., Zakharenko A.M., Kupriyanov A.N., Sabitov A.S., Ercisli S., Golokhvast K.S. *Rosa davurica* Pall., *Rosa rugosa* Thumb., and *Rosa acicularis* Lindl. originating from Far Eastern Russia: Screening of 146 chemical constituents in tree species of the genus *Rosa* // Applied Sci. 2022. V. 12: 9401. <https://doi.org/10.3390/app12199401>
36. Bujor O.-C. Extraction, identification and antioxidant activity of the phenolic secondary metabolites isolated from the leaves, stems and fruits of two shrubs of the Ericaceae family. PhD THESIS. 2016. <https://theses.hal.science/tel-01722698/>
37. Said R.B., Hamed A.I., Mahalel U.A., Al-Ayed A.S., Kowalczyk M., Moldoch J., Oleszek W., Stochmal A. Tentative characterization of polyphenolic compounds in the male flowers of *Phoenix dactylifera* by liquid chromatography coupled with mass spectrometry and DFT // Int. J. Mol. Sci. 2017. V. 18: 512. <https://doi.org/10.3390/ijms18030512>
38. Ekeberg D., Flate P.-O., Eikenes M., Fongen M., Naess-Andresen C.F. Qualitative and quantitative determination of extractives in heartwood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by gas chromatography // J. Chromatogr. A 2006. V. 1109. P. 267. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.027>
39. Zhu X.X., Yang L., Li Y.J., Zhang D., Chen Y., Kostecka P., Kmonickova E., Zidek Z. Effects of sesquiterpene, flavonoid and coumarin types of compounds from *Artemisia annua* L. on production of mediators of angiogenesis // Pharmacol. Rep. 2013. V. 65. P. 410.
40. Guo K., Tong C., Fu Q., Xu J., Shi S., Xiao Y. Identification of minor lignans, alkaloids, and phenylpropanoid glycosides in *Magnolia officinalis* by HPLC-DAD-QTOF-MS/MS // J. Pharm. Biomed. Anal. 2019. V. 170. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.03.044>