

УДК 582.711.711:577.13:58.02

DOI: 10.15372/ChUR2019123

## Динамика состава и содержания фенольных соединений представителей рода *Spiraea* L. в условиях транспортно-промышленного загрязнения г. Новосибирска

Е. А. КАРПОВА, Е. П. ХРАМОВА

Центральный сибирский ботанический сад Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: karyevg@mail.ru

(Поступила 13.12.18; после доработки 12.02.19)

### Аннотация

Изучена годовая динамика состава и содержания групп фенольных соединений (оксibenзойных кислот, оксикоричных кислот и флавонолов) и индивидуальных компонентов (в том числе галловой, протокатеховой, хлорогеновой, кофейной, *n*-кумаровой, коричной кислот, гиперозида, изокверцитрина, рутина и авикулярина) в листьях растений *Spiraea media* Fr. Schmidt, *S. chamaedryfolia* L. и *S. hypericifolia* L., произрастающих в районах г. Новосибирска с высоким и фоновым уровнем транспортно-промышленного загрязнения. Выявлены особенности воздействия загрязнения окружающей среды и климатических параметров на содержание фенольных компонентов и фракций. В условиях загрязнения в листьях у всех видов значительно снижалось содержание основных компонентов. Наиболее устойчивое ежегодное понижение содержания обнаружено в листьях *S. hypericifolia*. Уровень годичной изменчивости числа фенольных компонентов в условиях загрязнения увеличивался (*S. media*, *S. chamaedryfolia*) либо незначительно изменялся (*S. hypericifolia*) по сравнению с контролем, а уровень изменчивости содержания большинства соединений уменьшался.

**Ключевые слова:** *Spiraea media*, *S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia*, флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, годовая динамика, техногенное воздействие

### ВВЕДЕНИЕ

Декоративные кустарники рода *Spiraea* L. (сем. Rosaceae Juss.), обладающие высокой экологической пластичностью и играющие важную роль в озеленении промышленных центров, представляют значительный интерес в качестве модельных объектов для исследования адаптации растений к условиям техногенного загрязнения. Высокое содержание и разнообразие фенольных соединений в растениях этого рода дает возможность изучения реакции отдельных компонентов и фракций фенольного комплекса [1].

Роль фенольных соединений в адаптивных реакциях растений показана на различных таксонах и стрессовых факторах. Большое число работ посвящено исследованию метаболизма фе-

нольных соединений, в том числе флавоноидов, при стрессе в контролируемых условиях [2–4]. Повысилось внимание исследователей и к изучению влияния долговременного воздействия техногенных факторов на состав фенольных соединений [5–8]. Показано, что в условиях длительного промышленного загрязнения у адаптировавшихся растений изменяются не только биохимические показатели, но и характер их изменчивости [9].

Виды *Spiraea media* Fr. Schmidt, *S. chamaedryfolia* L. и *S. hypericifolia* L. имеют существенные различия в систематическом положении и в составе фенольных соединений [10]. Так, в листьях *S. media* преобладают гликозиды кверцетина, в листьях *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* – гликозиды коричной кислоты и глико-

зиды кверцетина соответственно, которые сочетаются со значительным числом оксикоричных кислот, содержащихся в небольших количествах.

Цель исследования – сравнительное изучение годичной динамики состава и содержания фенольных соединений в листьях растений *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, произрастающих в условиях транспортно-промышленного загрязнения и в относительно благоприятных (фоновых) экологических условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования в июле 2012–2014 гг. отбирали листья растений *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* из Ленинского и Советского р-нов Новосибирска, различающихся по уровню транспортно-промышленного загрязнения. В Ленинском р-не, имеющем неблагоприятные экологические показатели, образцы взяты в сквере Славы, расположенном вдоль городской автомагистрали (городские условия, ГУ). Основными поллютантами воздуха в районе являются диоксид азота, аммиак, оксид углерода (II), формальдегид и 3,4-бенз(а)пирен [11]. Образцы из фоновых условий (ФУ) были собраны в дендрарии ЦСБС СО РАН, находящемся среди лесного массива в относительно благоприятных экологических условиях (контроль).

Годы исследования имели определенные отличия климатических характеристик в период наиболее активной вегетации (июнь – июль). Июль 2013 г. характеризовался меньшими максимальной и среднесуточной температурами и более высокой влажностью воздуха, что отражает повышенное количество осадков по сравнению с июлем 2012 и 2014 гг. (табл. 1) [12].

С каждого растения каждого вида в фазе плодоношения в период с 20 по 25 июля одновременно из ГУ и ФУ отбирали по десять годичных побегов равномерно по всей кроне куста. Сильно отличающиеся по размеру или имеющие повреждение листья выбраковывались. Объем выборки на каждом участке составлял 3–10 растений возраста 25–30 лет.

Состав и содержание фенольных соединений листьев изучали до и после гидролиза водно-

спиртовых экстрактов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Режимы экстрагирования, кислотного гидролиза и хроматографического разделения подробно описаны в работе [13]. В нативном водно-спиртовом экстракте определяли содержание гликозидов и свободных агликонов флавоноидов, свободных фенолкарбоновых кислот, их эфиров и гликозидов, а в гидролизованном экстракте – агликонов флавоноидов и фенолкарбоновых кислот.

Для хроматографического анализа использовали хроматограф Agilent 1200 с диоднолучным детектором и систему для обработки хроматографических данных ChemStation (Agilent Technologies, США). Разделение осуществляли на колонке Zorbax SB-C18 размером 4.6 × 150 мм, с диаметром частиц 5 мкм.

Идентификацию соединений проводили сравнением со стандартными образцами кверцетина, кемпферола, хлорогеновой кислоты (Sigma-Aldrich, США), гиперозида, рутина, изокверцитрина, авикулярина (Fluka, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Германия), галловой, протокатеховой, *n*-кумаровой, кофейной, коричной кислот (Serva, Германия). Содержание неидентифицированных компонентов рассчитывали в зависимости от спектральных характеристик в эквивалентах галловой кислоты (для фенолкарбоновых кислот), гиперозида (для флавонолгликозидов) или кверцетина (для агликонов флавонолов). К фракции оксibenзойных кислот относили компоненты, имеющие один максимум поглощения  $\lambda_{\max}$  в диапазоне 250–270 нм, к фракции оксикоричных кислот – коричную кислоту и компоненты с двумя  $\lambda_{\max}$  в диапазонах 250–270 и 290–325 нм, к фракции флавонолгликозидов – компоненты с двумя  $\lambda_{\max}$  в диапазонах 250–270 и 350–370 нм. Содержание компонентов выражали в процентах от абсолютно сухой массы листьев.

Для статистической обработки данных применяли программу Statistica 7.0 (Statsoft Inc., США). По результатам трехлетнего эксперимента рассчитывали максимальное и минимальное значения (Lim), среднее арифметическое ( $M$ ), ошибку среднего арифметического ( $m$ ) и коэффициент вариации (CV). Уровень изменчивости (УИ) признаков оценивали по шкале С. А. Ма-

ТАБЛИЦА 1

Основные климатические характеристики в Новосибирске в 2012–2014 гг. (июнь – июль)

Показатель	2012 г.		2013 г.		2014 г.	
	Июнь	Июль	Июнь	Июль	Июнь	Июль
Температура воздуха (средняя за месяц), °С	17	21	20	19	16	21
Температура воздуха (максимальная), °С	33	33	29	30	33	37
Относительная влажность воздуха (средняя за месяц), %	58	66	69	76	62	68

маева [14]. В зависимости от величины коэффициента вариации выделяли очень низкий ( $CV < 7\%$ ), низкий ( $CV = 8-12\%$ ), средний ( $CV = 13-20\%$ ), повышенный ( $CV = 21-30\%$ ), высокий ( $CV = 31-40\%$ ) и очень высокий ( $CV > 40\%$ ) УИ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Состав и содержание агликонов и нативных фенольных соединений в листьях *S. media*, *S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia* и их изменчивость

В гидролизированных экстрактах *S. media* обнаружено от 13 до 19 соединений, которые в соответствии со спектральными и хроматографическими характеристиками отнесены к фенолкарбоновым кислотам и агликонам флавонолов. Подробное описание компонентов исследованных видов приведено в работе [10]. Доминирующим агликоновым компонентом листьев *S. media* является кверцетин (табл. 2).

Общее число агликоновых компонентов и число компонентов во фракциях фенолкарбоновых кислот и флавоноидов в городских и фоновых условиях существенно не различалось. Изменчивость числа агликонов по годам была незна-

чительна. Число фенолкарбоновых кислот в ФУ варьировало на очень низком (3%), а в ГУ – на среднем уровне (20%). Уровень изменчивости числа агликонов флавоноидов в обоих вариантах условий был повышенным (22%).

Содержание большинства компонентов и фракций, а также общая сумма агликонов в ГУ были ниже, чем в ФУ. Содержание кемпферола, напротив, в ГУ увеличивалось. Варьирование содержания компонентов и фракций по годам в ФУ было высоким, очень высоким и аномально высоким, у большинства компонентов и фракций – выше, чем в ГУ. Уровень изменчивости суммарного содержания агликонов фенольных соединений в ГУ был существенно ниже (9%), чем в ФУ (40%).

В нативных экстрактах *S. media* было найдено от 23 до 48 соединений, около половины которых составляли флавонолгликозиды. Постоянными компонентами листьев в течение трех лет исследований в фоновых и городских условиях были шесть гликозидов, в том числе гиперозид и рутин, составляющих около 70% от суммы флавоноидов (табл. 3). Число фенолкарбоновых кислот и флавонолгликозидов в ГУ было ниже, а УИ этих показателей – выше (31%), чем в ФУ (22 и 30% соответственно). Число флавонолгликозидов в ФУ (30%) изменялось значительно

ТАБЛИЦА 2

Состав и содержание агликонов в листьях *Spiraea media* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$M \pm m^*$ Lim		CV**, %	
	1	2	1	2
Число агликоновых компонентов, в т. ч.:				
	$18.3 \pm 0.7$ 17–19	$17.0 \pm 2.0$ 13–19	6	20
фенолкарбоновых кислот	$15.7 \pm 0.3$ 15–16	$14.3 \pm 1.7$ 11–16	3	20
флавоноидов	$2.7 \pm 0.3$ 2–3	$2.7 \pm 0.3$ 2–3	22	22
Содержание агликоновых компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:				
кверцетин	$0.78 \pm 0.19$ 0.56–1.17	$0.53 \pm 0.15$ 0.23–0.70	42	49
кемпферол	$0.09 \pm 0.02$ 0.06–0.13	$0.15 \pm 0.03$ 0.11–0.20	45	34
изорамнетин	$0.10 \pm 0.01$ 0.00–0.29	$0.02 \pm 0.01$ 0.00–0.04	160	90
фенолкарбоновые кислоты	$1.6 \pm 0.5$ 0.9–2.5	$1.4 \pm 0.3$ 1.0–1.9	47	32
Суммарное содержание агликонов	$2.6 \pm 0.6$ 1.6–3.7	$2.1 \pm 0.1$ 1.9–2.2	40	9

Примечание. Здесь и в табл. 3–7: 1 – фон, 2 – загрязнение.

\* В числителе – среднее арифметическое за три года ( $M$ )  $\pm$  ошибка среднего ( $m$ ) (г/100 г а. с. м.), в знаменателе – пределы варьирования (Lim).

\*\* CV – коэффициент вариации.

ТАБЛИЦА 3

Состав и содержание фенольных соединений в листьях *Spiraea media* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$t_p$ , мин	$M \pm m$ Lim		CV, %	
		1	2	1	2
Число фенольных соединений, в т. ч.:		$37.3 \pm 5.3$ 32–48	$27.3 \pm 4.8$ 22–37	25	31
фенолкарбоновых кислот		$24.7 \pm 3.2$ 21–31	$17.0 \pm 3.1$ 13–23	22	31
флавонолгликозидов		$12.7 \pm 2.2$ 10–17	$10.3 \pm 1.9$ 8–14	30	31
Содержание компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:					
галловая кислота	1.82	$0.32 \pm 0.13$ 0.11–0.57	$0.29 \pm 0.04$ 0.21–0.35	73	25
протокатеховая кислота	2.56	$0.05 \pm 0.03$ 0.006–0.12	$0.14 \pm 0.10$ 0.00–0.35	107	139
сумма оксibenзойных кислот		$0.67 \pm 0.21$ 0.24–0.89	$0.88 \pm 0.19$ 0.56–1.21	56	37
хлорогеновая кислота	3.22	$0.11 \pm 0.03$ 0.06–0.17	$0.14 \pm 0.04$ 0.09–0.23	53	53
кофейная кислота	4.95	$0.01 \pm 0.003$ 0.008–0.02	$0.01 \pm 0.007$ 0.00–0.03	44	122
<i>n</i> -кумаровая кислота	7.90	$0.08 \pm 0.05$ 0.01–0.18	$0.06 \pm 0.02$ 0.03–0.10	119	65
компонент 15 (оксикоричная кислота) ( $\lambda_{max}$ 225, 325 нм)	10.9	$0.09 \pm 0.05$ 0.02–0.19	$0.24 \pm 0.18$ 0.03–0.59	100	129
сумма оксикоричных кислот		$0.81 \pm 0.20$ 0.59–1.22	$0.80 \pm 0.28$ 0.51–0.35	43	61
сумма фенолкарбоновых кислот		$1.48 \pm 0.02$ 1.45–1.52	$1.68 \pm 0.15$ 1.39–1.92	2	26
гиперозид	18.4	$0.39 \pm 0.20$ 0.11–0.79	$0.19 \pm 0.09$ 0.08–0.38	91	83
рутин	20.0	$0.38 \pm 0.31$ 0.02–1.00	$0.02 \pm 0.02$ 0.00–0.05	142	173
компонент 37 (О-гликозид флавонола) ( $\lambda_{max}$ 255, 360 нм)	41.6	$0.51 \pm 0.40$ 0.08–1.32	$0.33 \pm 0.11$ 0.14–0.55	138	63
сумма флавонолгликозидов		$2.38 \pm 1.34$ 0.65–5.02	$1.17 \pm 0.23$ 0.87–1.61	98	34
Сумма фенольных соединений		$3.88 \pm 1.33$ 2.10–6.48	$2.85 \pm 0.31$ 2.26–3.33	60	19

Примечания. 1.  $t_p$  – время удерживания. 2. Обозн. см. табл. 2.

по сравнению с фенолкарбоновыми кислотами (22 %). Содержание некоторых фенольных компонентов и фракций в ГУ было выше, чем в фоновых. Наиболее выраженные различия выявлены по сумме фенолкарбоновых кислот и сумме оксibenзойных кислот. Содержание суммы фенольных соединений, суммы флавонолгликозидов и основного гликозидного компонента гиперозида, напротив, в ФУ было почти в два раза выше, а содержание рутина – более чем на порядок выше по сравнению с городом (см. табл. 3).

Уровень изменчивости содержания индивидуальных компонентов находился в диапазоне от повышенного (25 %) до аномально высокого (173 %). При этом данный показатель содержания фракций и общего содержания фенольных соединений был значительно ниже (2–98 %). Содержание флавонолгликозидов изменялось значительно больше (34–98 %), чем содержание фенолкарбоновых кислот и суммы фенольных соединений (2–61 %). В городских условиях УИ у различных компонентов и фракций как повышался (например, кофейная кислота и рутин),

ТАБЛИЦА 4

Состав и содержание агликонов в листьях *Spiraea chamaedryfolia* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$\frac{M \pm m}{\text{Lim}}$		CV, %	
	1	2	1	2
Число агликоновых компонентов, в т. ч.:	$\frac{24.00 \pm 0.58}{23-25}$	$\frac{24.33 \pm 0.67}{23-25}$	4	5
фенолкарбоновых кислот	$\frac{22.33 \pm 0.67}{21-23}$	$\frac{22.67 \pm 0.88}{21-24}$	5	7
флавоноидов	$\frac{1.67 \pm 0.33}{1-2}$	$\frac{1.67 \pm 0.33}{1-2}$	35	35
Содержание агликоновых компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:				
коричная кислота	$\frac{0.87 \pm 0.14}{0.60-1.09}$	$\frac{0.80 \pm 0.21}{0.43-1.17}$	28	47
хлорогеновая кислота	$\frac{0.18 \pm 0.09}{0.02-0.35}$	$\frac{0.21 \pm 0.03}{0.17-0.28}$	94	28
сумма фенолкарбоновых кислот	$\frac{2.75 \pm 1.14}{0.99-4.89}$	$\frac{3.35 \pm 0.17}{3.08-3.66}$	72	9
кверцетин	$\frac{0.18 \pm 0.09}{0.03-0.33}$	$\frac{0.27 \pm 0.11}{0.14-0.49}$	84	74
изорамнетин	$\frac{0.19 \pm 0.15}{0.00-0.58}$	$\frac{0.03 \pm 0.01}{0.00-0.05}$	168	94
Общая сумма агликонов	$\frac{3.13 \pm 1.02}{1.60-5.08}$	$\frac{3.64 \pm 0.08}{3.52-3.80}$	57	4

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

так и понижался (например, галловая и *n*-кумаровая кислоты) по сравнению с ФУ. Уровень изменчивости сумм оксибензойных кислот, флавоногликозидов и суммы фенольных соединений в ГУ был ниже (37, 34 и 19 %), чем в ФУ (56, 98 и 60 % соответственно). Варьирование суммы оксикоричных кислот и общей суммы фенолкарбоновых кислот, наоборот, в ГУ было выше (61 и 26 %), чем в ФУ (43 и 2 %).

Таким образом, в период наблюдений листья *S. media* в ГУ отличались от контрольных растений пониженным содержанием суммы фенольных соединений, гиперозида и рутина, а также повышенным содержанием фенолкарбоновых кислот, суммы оксибензойных кислот и некоторых кислотных компонентов. Варьирование суммы фенольных соединений в ГУ было ниже, чем в ФУ.

В гидролизованных экстрактах *S. chamaedryfolia* обнаружено от 23 до 25 соединений, большую часть которых составляют фенолкарбоновые кислоты. Доминирующим агликоновым компонентом *S. chamaedryfolia* является коричная кислота [10] (табл. 4). Показатели состава агликонов за период исследования в городских и фоновых условиях существенно не различались. Общее число агликонов фенольных соединений и число фенолкарбоновых кислот листьев *S. chamaedryfolia* варьировало на очень низ-

ком, а число агликонов флавоноидов – на высоком уровне. Уровень изменчивости числа флавоноидов (35 % в обоих вариантах условий) превышал УИ фенолкарбоновых кислот (5 и 7 % в ФУ и ГУ соответственно). Содержание коричной кислоты в листьях образцов из ГУ было незначительно ниже, чем в фоновых. Содержание некоторых агликоновых компонентов (кверцетина и хлорогеновой кислоты), фракций (суммы фенолкарбоновых кислот) и суммы агликонов в образце *S. chamaedryfolia* из городской посадки было выше по сравнению с ФУ. Содержание минорного агликона изорамнетина, напротив, в ГУ существенно понижалось.

Изменчивость по годам содержания агликоновых компонентов была высокой и аномально высокой. В ГУ УИ большинства показателей содержания компонентов был значительно ниже (28–94 %), чем в ФУ (28–168 %), за исключением основного компонента – коричной кислоты, УИ содержания которой в ГУ была выше, чем в фоновых (47 и 28 % соответственно). Суммарные показатели – сумма фенолкарбоновых кислот и общая сумма агликонов, изменялись меньше. Самый низкий УИ выявлен в ГУ (9 и 4 % соответственно).

В нативных экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* обнаружено от 31 до 45 соединений, основную часть которых составляли гликозиды

ТАБЛИЦА 5

Состав и содержание фенольных соединений в листьях *Spiraea chamaedryfolia* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$t_p$ , мин	$\frac{M \pm m}{Lim}$		CV, %	
		1	2	1	2
Число фенольных соединений, в т. ч.:		$\frac{37.67 \pm 4.18}{33-46}$	$\frac{36.67 \pm 4.26}{31-45}$	19	20
фенолкарбоновых кислот		$\frac{36.33 \pm 4.33}{32-45}$	$\frac{35.33 \pm 4.48}{29-44}$	21	22
флавонолгликозидов		$\frac{1.33 \pm 0.33}{1-2}$	$\frac{1.33 \pm 0.33}{1-2}$	43	43
Содержание компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:					
галловая кислота	1.82	$\frac{0.18 \pm 0.08}{0.08-0.34}$	$\frac{0.17 \pm 0.01}{0.15-0.20}$	77	15
протокатеховая кислота	2.56	$\frac{0.08 \pm 0.01}{0.06-0.10}$	$\frac{0.09 \pm 0.02}{0.06-0.12}$	26	36
сумма оксибензойных кислот		$\frac{1.15 \pm 0.05}{1.06-1.21}$	$\frac{0.76 \pm 0.06}{0.68-0.88}$	7	14
хлорогеновая кислота	3.22	$\frac{0.17 \pm 0.12}{0.15-0.19}$	$\frac{0.12 \pm 0.06}{1.07-2.45}$	11	82
кофейная кислота	4.95	$\frac{0.08 \pm 0.03}{0.02-0.11}$	$\frac{0.08 \pm 0.04}{0.03-0.15}$	65	75
<p>-кумаровая кислота</p>	7.90	$\frac{0.10 \pm 0.06}{0.03-0.22}$	$\frac{0.03 \pm 0.007}{0.02-0.05}$	102	37
сумма оксикоричных кислот		$\frac{2.27 \pm 1.02}{1.13-4.30}$	$\frac{1.82 \pm 0.40}{1.07-2.45}$	78	38
компонент 16 (гликозид коричной кислоты) ( $\lambda_{max}$ 225, 325 нм)	10.9	$\frac{1.14 \pm 0.35}{0.48-1.68}$	$\frac{0.91 \pm 0.21}{0.52-1.21}$	53	40
компонент 26 (гликозид коричной кислоты) ( $\lambda_{max}$ 228, 290 нм)	24.3	$\frac{2.17 \pm 1.00}{0.81-4.23}$	$\frac{0.69 \pm 0.26}{0.19-1.03}$	84	65
гиперозид	18.4	$\frac{0.27 \pm 0.03}{0.21-0.33}$	$\frac{0.14 \pm 0.008}{0.13-0.16}$	21	10
изокверцитрин	19.7	$\frac{0.03 \pm 0.01}{0.00-0.07}$	$\frac{0.11 \pm 0.11}{0.00-0.32}$	159	173
сумма флавонолгликозидов		$\frac{0.30 \pm 0.01}{0.28-0.33}$	$\frac{0.25 \pm 0.10}{0.13-0.46}$	9	74
Сумма фенольных соединений		$\frac{7.02 \pm 2.33}{3.89-11.59}$	$\frac{4.43 \pm 0.16}{4.12-4.66}$	58	6

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

коричной кислоты (компоненты 16 и 26, см. табл. 5) и оксикоричные кислоты. Относительное содержание флавоноидов (гиперозид, изокверцитрин) было незначительным (около 5 %) (см. табл. 5). Показатели состава нативных соединений листьев *S. chamaedryfolia* в фоновых и городских условиях существенно не различались и колебались на уровнях от среднего (19 %) до очень высокого (43 %). При этом CV показателей, как и показателей состава агликонов в фоновых и городских условиях, по величине были очень близки. Число флавонолгликозидов изменялось сильнее (43 % в изучаемых условиях), чем число фенолкарбоновых кислот (21 и 22 % соответственно).

Содержание хлорогеновой, *n*-кумаровой кислот и гиперозида в листьях в ГУ снижалось по сравнению с фоновыми. Изокверцитрин, напротив, в ФУ либо отсутствовал, либо содержался в минимальных количествах, а в городских его содержание было значительно выше. Общее содержание флавонолгликозидов в ГУ было существенно ниже, чем в фоновых за счет понижения содержания основного компонента – гиперозида, а сумма гликозидов коричной кислоты и общая сумма фенольных соединений понижались почти в два раза.

Таким образом, в период наблюдений в листьях растений *S. chamaedryfolia* из ГУ выявлено более низкое содержание основных компонен-

ТАБЛИЦА 6

Состав и содержание агликонов в листьях *Spiraea hypericifolia* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$\frac{M \pm m}{\text{Lim}}$		CV, %	
	1	2	1	2
Число агликоновых компонентов, в том числе:	$25.33 \pm 0.41$ 25–26	$25.00 \pm 0.71$ 24–26	2	4
фенолкарбоновых кислот	$24.00 \pm 0.00$ 24–24	$23.67 \pm 0.41$ 23–24	0	2
флавоноидов	$1.33 \pm 0.41$ 1–2	$1.33 \pm 0.41$ 1–2	43	43
Содержание агликоновых компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:				
кверцетин	$0.81 \pm 0.18$ 0.63–1.09	$0.31 \pm 0.10$ 0.16–0.44	30	46
кофейная кислота	$0.22 \pm 0.10$ 0.04–0.32	$0.09 \pm 0.05$ 0.02–0.15	70	68
<i>n</i> -кумаровая кислота	$0.29 \pm 0.16$ 0.05–0.51	$0.12 \pm 0.06$ 0.03–0.20	79	75
коричная кислота	$0.04 \pm 0.006$ 0.03–0.05	$0.02 \pm 0.008$ 0.01–0.03	26	47
сумма фенолкарбоновых кислот	$3.75 \pm 1.25$ 2.20–5.67	$1.85 \pm 0.37$ 1.32–2.37	47	28
Общая сумма агликонов	$4.49 \pm 1.44$ 2.83–6.70	$2.17 \pm 0.27$ 1.76–2.53	45	18

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

тов – гликозидов коричной кислоты, флавонолгликозидов и общей суммы фенольных соединений по сравнению с растениями из ФУ. Число фенольных компонентов и его УИ в городских и фоновых условиях существенно не различались. Уровень изменчивости числа фенолкарбоновых кислот был ниже (повышенный) по сравнению с флавоноидами (очень высокий).

В гидролизованых экстрактах *S. hypericifolia* обнаружено от 24 до 26 соединений (табл. 6) [10]. Как и в листьях *S. media*, доминирующим агликоном в листьях *S. hypericifolia* был кверцетин. Однако его относительное содержание значительно ниже, чем у *S. media*. Показатели состава агликоновых компонентов, как и для *S. chamaedryfolia*, в фоновых и городских условиях существенно не различались. Уровень изменчивости числа фенолкарбоновых кислот был очень низким (0 и 2 % соответственно), а УИ числа агликонов флавоноидов – очень высоким (43 % в обоих случаях).

Общее содержание агликонов в ГУ было более чем в два раза ниже, чем в ФУ. При этом и содержание фенолкарбоновых кислот, и содержание кверцетина было существенно снижено. Изменчивость содержания общей суммы агликонов в ГУ была значительно ниже (18 %), чем в фоновых (45 %), при том что варьирование содержания некоторых компонентов (в том числе кверцетина) в ГУ было выше (46 и 30 % соответственно).

В нативных экстрактах *S. hypericifolia* обнаружено от 28 до 38 соединений, большую часть которых составляли оксикоричные кислоты и флавонолгликозиды (табл. 7). Как видно, в составе оксикоричных кислот доминировали компоненты 26 и 28, а в составе флавонолгликозидов – гиперозид, изокверцитрин и авикулярин. Показатели состава нативных компонентов в листьях *S. hypericifolia* и их УИ, как в листьях *S. chamaedryfolia*, в условиях фона и города существенно не различались. Однако, в отличие от остальных исследованных видов, УИ числа флавонолгликозидов (9 % в обоих вариантах условий) у *S. hypericifolia* был ниже, чем фенолкарбоновых кислот (19 и 17 % соответственно).

Содержание большинства компонентов (в том числе основных флавонолгликозидов – гиперозид и изокверцитрина) в образцах из города по сравнению с контрольными образцами было ниже. При этом сумма фенольных соединений уменьшалась значительно (3.68 и 6.11 % соответственно), главным образом за счет снижения содержания оксикоричных кислот (1.82 и 3.80 %) и флавонолгликозидов (1.56 и 2.01 %). Содержание оксibenзойных кислот в условиях города и фона существенно не различалось.

Годичная изменчивость содержания большинства компонентов и фракций была высокой и очень высокой, причем в ГУ ниже, чем в ФУ. Однако варьирование некоторых компонентов в

ТАБЛИЦА 7

Состав и содержание фенольных соединений в листьях *Spiraea hypericifolia* за период 2012–2014 гг.

Показатель	$t_p$ , мин	$M \pm m$		CV, %	
		Lim		1	2
		1	2	1	2
Число фенольных соединений, в т. ч.:		$33.00 \pm 3.54$	$31.67 \pm 2.86$	15	13
		28–38	28–36		
фенолкарбоновых кислот		$25.33 \pm 3.49$	$24.33 \pm 2.94$	19	17
		22–31	21–29		
флавонолгликозидов		$6.33 \pm 0.41$	$6.33 \pm 0.41$	9	9
		6–7	6–7		
Содержание компонентов и фракций, % от а. с. м. листьев:					
галловая кислота	1.82	$0.14 \pm 0.03$	$0.10 \pm 0.03$	29	46
		0.10–0.18	0.06–0.15		
сумма оксibenзойных кислот		$0.29 \pm 0.07$	$0.24 \pm 0.008$	33	4
		0.19–0.38	0.23–0.25		
хлорогеновая кислота	3.22	$0.15 \pm 0.10$	$0.06 \pm 0.04$	88	88
		0.00–0.25	0.00–0.10		
кофейная кислота	4.95	$0.09 \pm 0.05$	$0.04 \pm 0.02$	75	68
		0.01–0.14	0.01–0.07		
<i>n</i> -кумаровая кислота	7.90	$0.03 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.008$	73	21
		0.01–0.05	0.04–0.05		
компонент 26 (ацилированный О-гликозид флавонола) ( $\lambda_{max}$ 315, 355 нм)	38.2	$0.37 \pm 0.19$	$0.09 \pm 0.03$	75	52
		0.08–0.63	0.04–0.13		
Компонент 28 (оксикоричная кислота) ( $\lambda_{max}$ 250, 325 нм)	40.4	$0.76 \pm 0.40$	$0.16 \pm 0.05$	74	44
		0.23–1.36	0.11–0.25		
сумма оксикоричных кислот		$3.80 \pm 1.57$	$1.82 \pm 0.64$	58	50
		1.54–5.96	0.83–2.59		
сумма фенолкарбоновых кислот		$4.03 \pm 2.31$	$1.96 \pm 0.88$	81	64
		1.73–6.34	1.08–2.84		
гиперозид	18.4	$0.82 \pm 0.39$	$0.54 \pm 0.22$	67	58
		0.27–1.37	0.24–0.87		
изокверцитрин	19.7	$0.46 \pm 0.22$	$0.30 \pm 0.18$	68	83
		0.17–0.79	0.05–0.55		
авикулярин	28.2	$0.22 \pm 0.06$	$0.27 \pm 0.14$	36	73
		0.14–0.30	0.06–0.45		
Сумма флавонолгликозидов		$2.01 \pm 0.68$	$1.56 \pm 0.66$	48	60
		1.04–2.97	0.61–2.47		
Сумма фенольных соединений		$6.11 \pm 2.33$	$3.68 \pm 1.30$	54	50
		2.77–9.35	1.69–5.33		

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ГУ было выше (галловая кислота, изокверцитрин, авикулярин). Уровень изменчивости суммы фенольных соединений в рассматриваемых условиях существенно не различался.

**Особенности годичной динамики показателей состава и содержания фенольных соединений и их фракций в листьях растений *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia***

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что при значительном уровне годичной изменчивости состав и содержание фенольных соединений листьев исследуемых

видов рода *Spiraea* в условиях транспортно-промышленного загрязнения имеют отличия по сравнению с ФУ. Состав фенольных соединений листьев городских растений наиболее значительно изменился у *S. media*, где число нативных фенолкарбоновых кислот и флавонолгликозидов ежегодно было меньше по сравнению с ФУ (рис. 1). В листьях остальных исследованных видов число соединений в ГУ существенно не изменялось, но и не превышало фоновых значений.

Данные трех лет исследований в целом подтверждают наши предыдущие результаты, свидетельствующие об уменьшении содержания



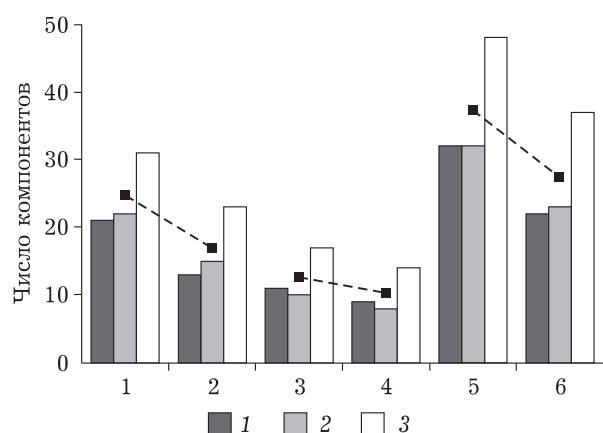


Рис. 1. Число фенолкарбоновых кислот (1, 2), флавонолгликозидов (3, 4) и общее число фенольных соединений (5, 6) в листьях *Spiraea media* в условиях фона (1, 3, 5) и загрязнения (2, 4, 6). Здесь и на рис. 2–4: 1 – 2012 г., 2 – 2013 г., 3 – 2014 г.; штриховая линия с маркером – среднее арифметическое за три года исследования.

фенольных соединений в листьях *Spiraea* в условиях техногенного загрязнения [10]. В листьях *S. hypericifolia* содержание большей части фенольных соединений в ГУ было ниже, чем в ФУ вне зависимости от года взятия образцов (рис. 2, а), а в листьях двух остальных видов в наиболее влажном и прохладном 2013 г. содержание большинства компонентов и фракций в ГУ несколько превышало фоновые (см. рис. 2, б, в).

Таким образом, полученные результаты демонстрируют влияние не только экологических, но и метеорологических условий на содержание большинства фенольных соединений у исследованных видов. Значимость этого фактора показана во многих работах [15]. Снижение содержания фенольных соединений в листьях *S. media* и *S. chamaedryfolia* у городских растений было менее выраженным, а в листьях *S. hypericifolia* – более выраженным в 2013 г., чем в 2012 и 2014 гг. Однако содержание некоторых компонентов незначительно зависело от погодных условий и в 2013 г. существенно отличалось от соответствующих фоновых значений. Величины этих показателей в ГУ можно рассматривать как характерные для состояния адаптации к техногенному загрязнению.

У вида *S. chamaedryfolia* к таким показателям можно отнести низкое содержание оксибензойных кислот (<1 %) (рис. 3, а), у вида *S. hypericifolia* – низкое содержание оксикоричной кислоты (компонент 28, см. табл. 7) ( $\lambda_{\max}$  250, 325 нм) и суммы галловой, хлорогеновой, кофейной и *n*-кумаровой кислот (см. рис. 3, б). У *S. media* таким компонентом является оксикоричная кислота (компонент 15, см. табл. 3) ( $\lambda_{\max}$  225, 325 нм), высокое содержание которой

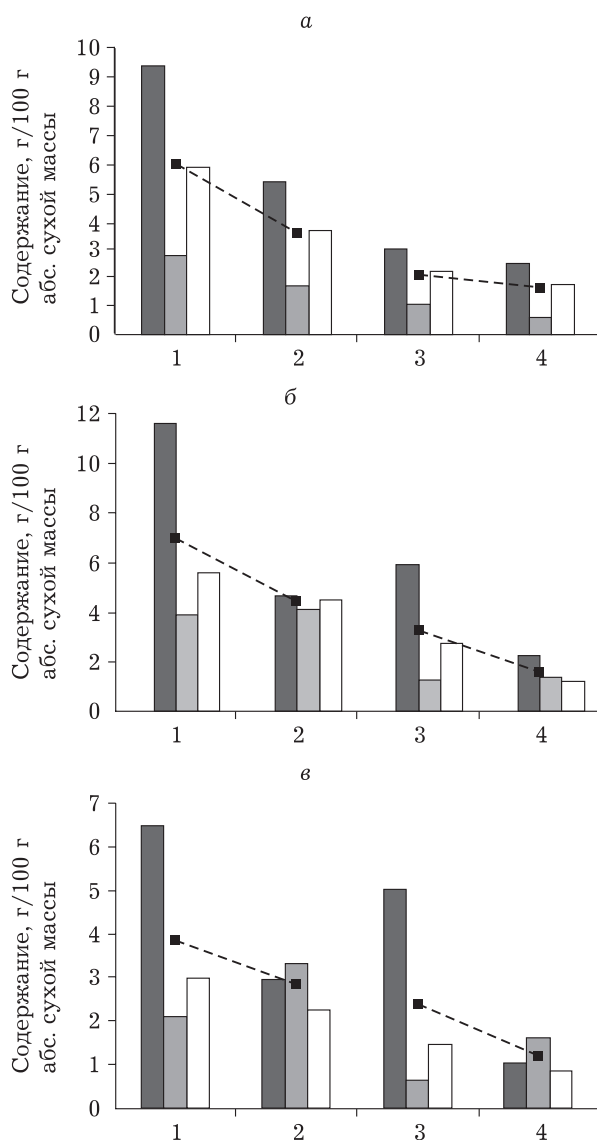


Рис. 2. Содержание суммы фенольных соединений (1, 2) и суммы флавоноидов (3, 4) в листьях *Spiraea hypericifolia* (а) и *Spiraea media* (б), а также гликозидов коричной кислоты (3, 4) в листьях *Spiraea chamaedryfolia* (в) в условиях фона (1, 3) и загрязнения (2, 4). Обозн. см. рис. 1.

(>0.19 %) может свидетельствовать о состоянии адаптации к неблагоприятным экологическим условиям (см. рис. 3, в).

В литературе есть сведения как об увеличении [5, 6, 16], так и об уменьшении [17] содержания и числа флавоноидов и фенолкарбоновых кислот в условиях техногенного загрязнения. В исследованиях J. Lоронен с соавт. [18] было выявлено значимое повышение содержания 7 из 30 индивидуальных фенольных соединений в листьях растений березы, растущей в зоне воздействия медно-никелевого комбината по сравнению с фоновыми условиями. Исследование березы в другой зоне интенсивного промышленного загрязнения показало значительное

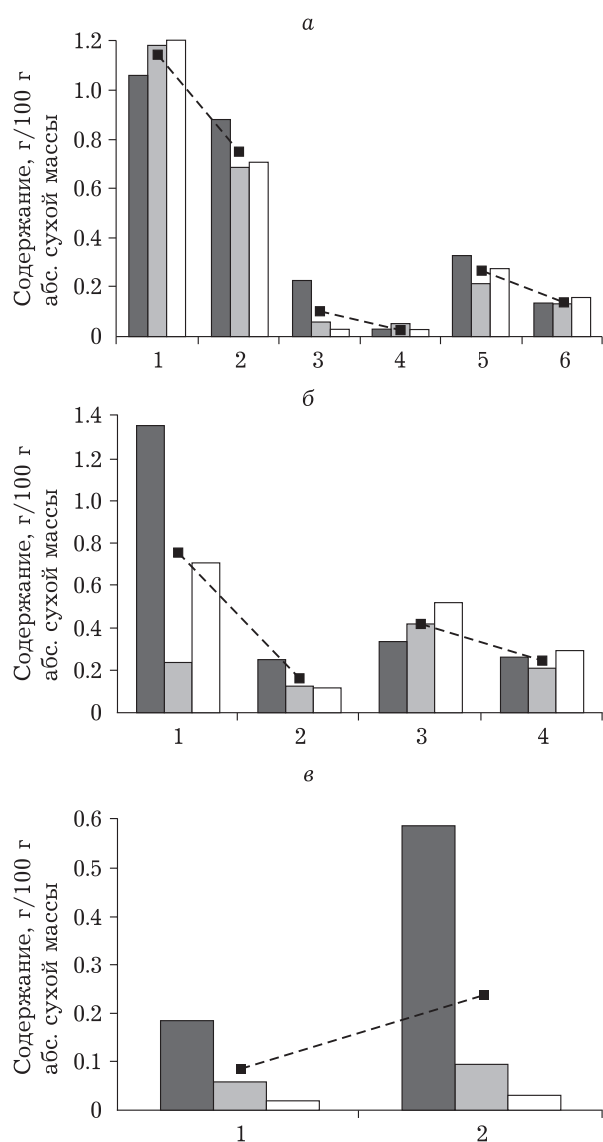


Рис. 3. Содержание суммы оксibenзойных кислот (1, 2), *n*-кумаровой кислоты (3, 4) и компонента 22 (оксibenзойная кислота,  $t_r = 17.6$  мин) (5, 6) в листьях *Spiraea chamaedryfolia* (а), компонента 28 (оксикоричная кислота,  $t_r = 40.4$  мин) (1, 2), суммы галловой, хлорогеновой, кофейной и *n*-кумаровой кислот (3, 4) в листьях *Spiraea hypericifolia* (б), а также компонента 15 (оксикоричная кислота,  $t_r = 15.7$  мин) в листьях *Spiraea media* (в) в условиях фона (1, 3, 5) и загрязнения (2, 4, 6). Обозн. см. рис. 1.

увеличение содержания (+)-катехина и производных галловой кислоты. При этом изменения во фракции оксикоричных кислот были минимальными [19].

Полученные нами результаты свидетельствуют о понижении содержания большинства фенольных соединений в условиях хронического транспортно-промышленного загрязнения. В этих условиях повышение содержания выявлено только во фракции фенолкарбоновых кислот в листьях *S. media*. При этом число фенол-

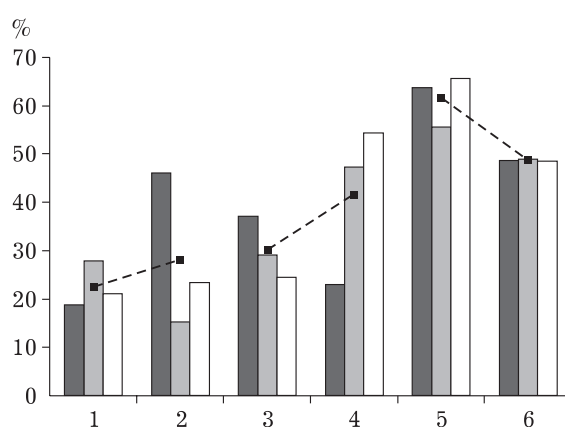


Рис. 4. Доля оксикоричных кислот в сумме фенольных соединений в листьях растений видов *Spiraea media* (1, 2), *Spiraea chamaedryfolia* (3, 4) и *Spiraea hypericifolia* (5, 6) в условиях фона (1, 3, 5) и загрязнения (2, 4, 6) Обозн. см. рис. 1.

карбоновых кислот и флавонолгликозидов было меньше, чем в ФУ. В листьях растений остальных исследованных видов и число большинства фенольных соединений, и их содержание в условиях загрязнения было ниже, чем в условиях фона. Отсутствие повышения содержания и числа фенольных соединений в листьях *Spiraea* в зоне хронического загрязнения, вероятно, связано с затуханием адаптивных реакций.

В листьях *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* наиболее чувствительными к загрязнению компонентами оказались гликозиды коричной кислоты и оксикоричные кислоты, содержание которых в условиях техногенного воздействия значительно уменьшалось. При этом в листьях *S. hypericifolia* происходило также ежегодное понижение доли оксикоричных кислот в сумме фенольных соединений в ГУ (48 %) по сравнению с ФУ (56–64 %). В листьях остальных видов определенных тенденций в изменениях относительного содержания фракций обнаружить не удалось (рис. 4).

Таким образом, выявленное нами понижение концентраций ряда фенольных соединений не вполне соответствует повышению концентраций компонентов, обнаруженному некоторыми авторами. Это позволяет сделать вывод об отсутствии универсальных закономерностей в реакции растений на хроническое загрязнение почвы и воздуха. Реакция фенольного комплекса и содержание наиболее чувствительных компонентов изменяется в зависимости от генетически закрепленного характера метаболизма фенольных соединений, метеорологических условий, техногенного воздействия, его интенсивности и др. Влияние некоторых факторов на содержание фракций фенольных соединений изучено в исследовании [19].

Результаты исследования согласуются с литературными сведениями о значительно меньшей изменчивости суммарных признаков по сравнению с изменчивостью индивидуальных соединений [7] и о снижении интенсивности реакции на условия произрастания при адаптации растений к хроническому загрязнению среды [9]. Показано, что длительное обитание популяций в условиях стресса может приводить к ослаблению их чувствительности к острым воздействиям, тогда как в интактных популяциях вклад средней компоненты при помещении образцов в контрастные условия, как правило, является определяющим [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований годичной динамики содержания фенольных соединений в листьях растений *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, произрастающих в условиях транспортно-промышленного загрязнения Новосибирска и в более благоприятных (фоновых) условиях интродукционного участка ЦСБС СО РАН, выявлены особенности воздействия загрязнения окружающей среды и климатических параметров сезонов вегетации на состав и содержание фенольных соединений.

В условиях загрязнения состав фенольных соединений наиболее значительно изменился в листьях *S. media*, где число фенолкарбоновых кислот (до 23) и флавонолгликозидов (до 14) вне зависимости от года наблюдения было ниже по сравнению с ФУ (до 31 и 17 соответственно). В листьях других исследованных видов (*S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*) число соединений в условиях загрязнения существенно не изменялось, но и не превышало фоновых значений. При этом у всех видов значительно понижалось содержание основных фенольных компонентов. Наиболее устойчивое ежегодное понижение содержания основной группы фенольных соединений (оксикоричные кислоты) и ее доли в сумме фенольных соединений у городских растений по сравнению с контролем обнаружено в листьях *S. hypericifolia* – 1.82 и 3.80 % (48.7 и 65.6 % от суммы фенольных соединений) соответственно.

Изменения затрагивали не только показатели состава и содержания, но и уровень их годичной изменчивости, который был очень значительным в обоих вариантах условий. Уровень изменчивости числа агликоновых и нативных компонентов в условиях загрязнения увеличивался (*S. media* и *S. chamaedryfolia*) либо существенно не изменялся (*S. hypericifolia*) по сравнению с ФУ, а УИ содержания большинства соединений уменьшался.

Характер годичной динамики свидетельствует об определенном воздействии климатических параметров периодов вегетации на содержание большинства фенольных соединений. В листьях *S. media* и *S. chamaedryfolia* у городских растений снижение содержания фенольных соединений было менее выраженным, а в листьях *S. hypericifolia* – более выраженным в 2013 г., чем в условиях 2012 и 2014 гг.

Работа выполнена в рамках государственного задания Центрального сибирского ботанического сада СО РАН “Оценка морфогенетического потенциала популяций растений Северной Азии экспериментальными методами”. При подготовке публикации использовались материалы биоресурсной научной коллекции ЦСБС СО РАН “Коллекции живых растений в открытом и закрытом грунте”, УНУ № USU 440534.

Выражаем искреннюю признательность сотрудникам лаборатории дендрологии ЦСБС СО РАН Л. Н. Чиндяевой и Н. П. Лаптевой за предоставленные образцы растений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Карпова Е. А., Лаптева Н. П. // *Turczaninowia*. 2014. Т. 17, № 1. С. 42–56.
- 2 Gould K. S., Lister C. Flavonoid Functions in Plants. In: *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry, and Applications* / Ed. by Ø. M. Andersen, K. R. Markham. New York etc.: Taylor & Francis Group, 2006. P. 397–442.
- 3 Fini A., Brunetti C., Di Ferdinando M., Ferrini F., Tattini M. // *Plant Signaling & Behavior*. 2011. Vol. 6, No. 5. P. 709–711.
- 4 Márquez-García B., Fernández-Recamales M., Córdoba F. // *J. Botany*. 2012. Vol. 2012. ID 936950, 6 p.
- 5 Немерешина О. Н., Гусев Н. Ф. // *Вестн. Оренбург. гос. ун-та*. 2004. № 10. С. 123–126.
- 6 Nikolova M. T., Ivancheva S. V. // *Acta Biologica Szegediensis*. 2005. Vol. 49 (3–4). P. 29–32.
- 7 Храмова Е. П., Тарасов О. В., Крылова Е. И. // *Раст. мир Азиат. России*. 2009. № 2(4). С. 72–78.
- 8 Щербakov А. В., Рахматуллина С. Р., Чистякова-Мавлетова М. В., Усманов И. Ю. // *Вестн. Башкир. ун-та*. 2013. Т. 18, № 4. С. 1081–1084.
- 9 Безель В. С., Позолотина В. Н., Бельский Е. А., Жуйкова Т. В. // *Экология*. 2001. № 6. С. 447–453.
- 10 Карпова Е. А., Храмова Е. П. // *Сиб. экол. журн.* 2014. № 2. С. 283–293.
- 11 Обзор состояния окружающей среды в городе Новосибирске за 2014 год / Мэрия г. Новосибирска, Департамент энергетики, жилищного и коммунального хоз-ва, Новосибирского городского комитета охраны окружающей среды и природных ресурсов / под ред. М. И. Яцкова. Новосибирск. 2015. 124 с.
- 12 Климатический справочник населенных пунктов России. [Электронный ресурс] URL: [http://www.atlas-yakutia.ru/weather/stat\\_weather\\_296340.php](http://www.atlas-yakutia.ru/weather/stat_weather_296340.php) (дата обращения 16.11.2018).
- 13 Каракулов А. В., Карпова Е. А., Васильев В. Г. // *Turczaninowia*. 2018. Т. 21, № 2. С. 133–144.
- 14 Мамаев С. А. *Формы внутривидовой изменчивости древесных растений*. М.: Наука. 1973. 284 с.
- 15 Liu W., Yin D., Li N., Hou X., Wang D., Li D., Liu J. // *Sci Rep*. 2016. 6:28591. URL: <https://www.nature.com/articles/srep28591> (дата обращения 16.11.2018).
- 16 Зорикова С. П. Рейнутрия японская (*Reynoutria japonica* Houtt.) в Приморском крае (биология развития, флавоно-

- идный состав, биологическая активность): Дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2011. 135 с.
- 17 Sharma M., Pandey A. C. // *Int. Res. J. Environ. Sci.* 2012. Vol. 1(5). P. 58–61.
- 18 Loponen J., Ossipov V., Lempa K., Haukioja E., Pihlaja K. // *Chemosphere.* 1998. Vol. 37. P. 1445–1456.
- 19 Loponen J., Lempa K., Ossipov V., Kozlov M. V., Girs A., Hangasmaa K., Haukioja E., Pihlaja K. // *Chemosphere.* 2001. Vol. 45. P. 291–301.
- 20 Удалова А. А., Гераськин С. А. // *Журн. общей биологии.* 2011. Т. 72, № 6. С. 455–471.