

Состав и содержание фенольных соединений представителей рода *Spiraea* L. в условиях техногенного загрязнения г. Новосибирска

Е. А. КАРПОВА, Е. П. ХРАМОВА

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН
630090, Новосибирск, ул. Золотодолинская, 101
E-mail: karyevg@mail.ru

Статья поступила 11.06.2013

АННОТАЦИЯ

Изучены состав и содержание групп фенольных соединений (свободных агликонов флавонолов, флавонолгликозидов, свободных и связанных фенолкарбоновых кислот, оксибензойных, оксикоричных кислот) и индивидуальных компонентов (кверцетина, кемпферола, рутина, гиперозида, изокверцитрина, авикулярина, галловой, протокатеховой, ванилиновой, салициловой, хлорогеновой, *n*-кумаровой, *o*-кумаровой, коричной кислот) в листьях растений *Spiraea media* Fr. Schmidt, *S. chamaedryfolia* L. и *S. hypericifolia* L., произрастающих в районах г. Новосибирска с высоким и фоновым уровнем промышленного загрязнения.

Выявлены отличия в качественном составе и содержании фенольных соединений. Содержание суммы фенольных соединений в листьях исследованных видов в условиях загрязнения по сравнению с фоновыми условиями ниже в 1,6 (*S. hypericifolia*) и 2,4 (*S. media*, *S. chamaedryfolia*) раза. Уменьшение содержания фенольных соединений у *S. media* произошло за счет флавонолгликозидов (главным образом рутина), у *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* – за счет оксикоричных кислот.

Ключевые слова: *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, флавоноиды, кверцетин, кемпферол, фенолкарбоновые кислоты.

Кустарники рода *Spiraea* L. (сем. *Rosaceae* Juss.) обладают высокой декоративностью и экологической пластичностью, широко используются в озеленении и ландшафтном дизайне. Виды *Spiraea* представлены и в озеленении г. Новосибирска – одного из крупнейших промышленных центров Российской Федерации, экологическая обстановка в котором осложнена загрязнением пылью, диоксидом азота, аммиаком, оксидом углерода, формальдегидом, 3,4-бенз(а)пиреном [Чиндяева и др., 2007; Храмова, Высочина, 2010]. Некоторые виды *Spiraea* (*S. media*, *S. cha-*

maedryfolia) в озеленении хорошо изучены, в условиях г. Новосибирска они отличаются высокой зимостойкостью, относительной газоустойчивостью и рекомендуются для широкого использования в районах с благоприятной, неблагоприятной и критической экологической ситуацией [Пивкин, Чиндяева, 2005]. Высокая устойчивость в неблагоприятных экологических условиях крупных промышленных центров вызывает интерес к видам рода *Spiraea* как модельным объектам в изучении механизмов влияния техногенных факторов.

Показано, что одним из механизмов адаптации растений является изменение метаболизма фенольных соединений, в том числе флавоноидов и фенолкарбоновых кислот, которые выполняют широкий спектр функций, обеспечивающих жизнедеятельность, защиту от неблагоприятных абиотических факторов и иммунитет [Запрометов, 1993; Dixon, Paiva, 1995].

Свободные фенолкарбоновые кислоты и агликоны флавоноидов представляют собой физиологически наиболее активные формы фенольных соединений. Обычно они присутствуют в клетках в незначительных количествах. Исследования их содержания, определяемого систематическим положением и внешними факторами, в настоящее время пока немногочисленны [Valant-Vetschera, Brem, 2006; Fernandes-Orozco et al., 2010; Menga et al., 2010]. Актуальность изучения различных форм фенолкарбоновых кислот и флавоноидов связана с тем, что характер их превращений является индикатором уровня метаболизма фенольных соединений и физиологической активности растений.

Фенольные соединения видов *Spiraea* исследованы фрагментарно. Из листьев *S. hypericifolia* выделены *n*-оксисбензойная, кофейная, феруловая, хлорогеновая кислоты [Стороженко, 1977]. В листьях *S. chamaedryfolia* L. обнаружены гиперозид и дипентозид кверцетина [Horhammer et al., 1956], в листьях *S. hypericifolia* L. – апигенин, лютеолин и их 5-глюкозиды, изокверцитрин и авикулярин [Чумбалов и др., 1975; Стороженко, 1977]. В листьях *S. media* Schmidt найдены гликозиды кверцетина (гиперозид, авикулярин, рутин, дипентозид), астрагалин, рамноглюкозид изорамнетина [Bodalski, Cisowski, 1969]. В некоторых видах обнаружены эфиры коричной и *n*-кумаровой кислот [Hiradate et al., 2004; Choudhary et al., 2009; Hou et al., 2009], ацилированные гликозиды кверцетина и кемпферола [Yoshida et al., 2008].

Нами в гидролизатах листьев *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* обнаружен кверцетин, в гидролизатах *S. media* и *S. chamaedryfolia* – кверцетин и кемпферол, в гидролизатах *S. media* – кверцетин, кемпферол и изорамнетин. В гидролизатах всех трех видов найдены галловая, хлорогеновая и *n*-кумаровая кислоты. В гидролизате *S. cha-*

maedryfolia выявлено значительное количество (до 1 % сухой массы) коричной кислоты [Карпова, Полякова, 2012].

Исследованные виды *Spiraea* имеют различное систематическое положение и определенные отличия в составе фенольных соединений. Виды *S. chamaedryfolia* и *S. media* большинством систематиков отнесены к различным рядам секции *Chamaedryon* Ser. Вид *S. hypericifolia* не имеет определенного систематического положения и рассматривается или в составе секции *Chamaedryon* [Пояркова, 1939], или в составе секции *Glomerati* Nakai [Шульгина, 1954; Yu, Kuan, 1963].

Цель исследования – сравнительное изучение содержания фенольных соединений в экстрактах и гидролизатах листьев растений *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, произрастающих в условиях техногенного загрязнения и в относительно благоприятных (фоновых) экологических условиях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для исследования взяты листья растений *S. media*, *S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia*, произрастающих в Ленинском районе г. Новосибирска, и растений с интродукционного участка ЦСБС СО РАН, расположенного среди лесного массива в относительно благоприятных экологических условиях (Советский район, Академгородок), принятого за контроль [Храмова, Высочина, 2010].

С каждого растения равномерно по всей кроне отбирали по 5–10 годичных побегов. Сильно отличающиеся по размеру или имеющие повреждения листья выбраковывались. Растения находились в фазе плодоношения. Объем выборки на каждом участке составлял 3–10 особей возраста 25–30 лет.

Состав и содержание фенольных соединений водно-спиртовых экстрактов листьев изучали до и после гидролиза методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В течение одного дня (24.07.2012) отбирали средние пробы каждого вида из городских условий и интродукционного участка ЦСБС. Точную навеску воздушно-сухого растительного материала (0,1 г) исчерпывающе экстрагировали 70%-м этанолом на водяной бане при температуре 60–70 °С. Экс-

тракт отфильтровывали, в мерной колбе доводили до объема 50 мл и использовали для хроматографического анализа. В экстракте определяли содержание свободных фенолкарбоновых кислот, гликозидов флавоноидов и свободных агликонов флавоноидов.

Гидролиз экстракта проводили 2 N соляной кислотой в течение 2 ч на кипящей водяной бане. В гидролизате определяли содержание гликозидированных (связанных) форм флавоноидов и фенолкарбоновых кислот.

Состав и содержание фенольных соединений определяли на аналитической ВЭЖХ-системе, состоящей из жидкостного хроматографа "Agilent 1200" с диодноматричным детектором и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Разделение проводили на колонке Zorbax SB-C18, размером 4,6 × 150 мм, с диаметром частиц 5 мкм при градиентном режиме метанола, подкисленного 0,1%-м водным раствором ортофосфорной кислоты: для экстрактов – от 32 % до 100 % метанола за 54 мин, для гидролизатов – от 50 % до 100 % метанола за 17 мин. Температура колонки 26 °С. Объем инъекции 5 мкл.

Скорость подачи элюента 1 мл/мин. Перед использованием подвижную фазу фильтровали через мембранный фильтр с диамет-

ром пор 0,45 мкм. Детектирование осуществляли при 255 нм, 270, 290, 325, 340, 360 и 370 нм. Идентификацию известных соединений осуществляли сравнением со стандартными образцами кверцетина, кемпферола, хлорогеновой кислоты (Sigma), гиперозида, рутина, изокверцитрина, авикулярина (Fluka), галловой, протокатеховой, *n*-оксибензойной, салициловой, ванилиновой, *n*-кумаровой, *o*-кумаровой, кофейной, коричной кислот (Serva), метилсалициловой кислоты (фармакологический препарат Janssen-Cilag). Стандартные образцы готовили в концентрации 10 мкг/мл в метаноле. Расчет содержания неидентифицированных компонентов производили по стандартным площадям пиков галловой кислоты (для фенолкарбоновых кислот), гиперозида (для флавоногликозидов) и кверцетина (для агликонов флавонолов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В гидролизатах *S. media* обнаружено 15 соединений, которые в соответствии со спектральными и хроматографическими характеристиками были отнесены к оксибензойным кислотам, оксикоричным кислотам и агликонам флавонолов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Содержание фенольных соединений в гидролизатах листьев *S. media*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
1	Кислота галловая	1,60	272	0,16	0,15
2	Кислота хлорогеновая	1,67	240, 325	0,24	0,21
3	Кислота протокатеховая	1,73	258, 295	0,54	0,39
4	Кислота оксикоричная АМ-4	1,80	290	0,36	0,0
5	Кислота <i>n</i> -гидроксибензойная	2,00	254	0,21	0,08
6	Кислота кофейная	2,05	242, 328	0,14	0,15
7	Кислота оксикоричная АМ-7	2,56	330	0,09	0,04
8	Кислота <i>n</i> -кумаровая	2,71	310	0,16	0,34
9	Кислота оксикоричная АМ-9	3,53	290	0,16	0,0
10	Кислота <i>o</i> -кумаровая	3,85	273, 325	0,04	0,16
11	Кислота оксикоричная АМ-11	4,23	290	0,04	0,06
12	Кислота оксикоричная АМ-12	4,56	290	0,03	0,0
13	Кверцетин	6,45	254, 371	1,17	0,23
14	Кислота коричная	7,39	264	0,007	0,01
15	Кемпферол	10,98	267, 365	0,06	0,11
	Сумма			3,69	2,22

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

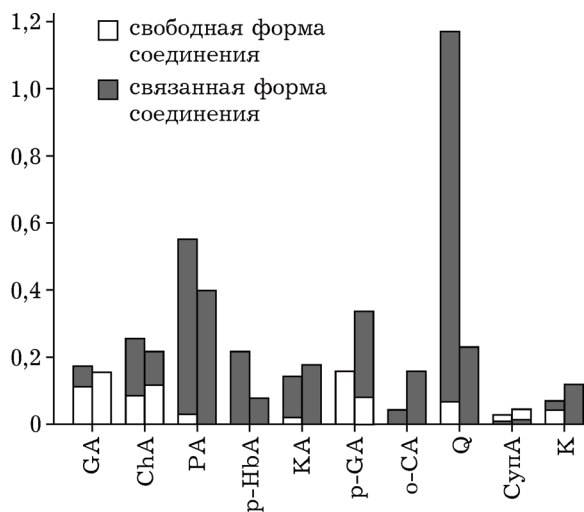


Рис. 1. Содержание основных компонентов гидролизатов листьев *S. media* (% от абсолютно сухой массы).

Правая колонка – образец из фоновых условий, левая колонка – образец из городских условий; GA – галловая кислота; ChA – хлорогеновая кислота; PA – протокатеховая кислота; p-HbA – *p*-гидроксibenзойная кислота; KA – кофейная кислота; p-SA – *p*-кумаровая кислота; o-SA – *o*-кумаровая кислота; Q – кверцетин, СупА – коричневая кислота, K – кемпферол

Доминирующим компонентом гидролизатов листьев *S. media*, произрастающей в фоновых условиях, является кверцетин (1,17 %). В образце *S. media* из городской посадки его содержание незначительно, в относительно высоком количестве выявлены протокатеховая (0,39 %) и *n*-кумаровая (0,34 %) кислоты (рис. 1).

В образце *S. media* из городских условий значительно ниже содержание протокатехо-

вой и *n*-оксибензойной кислот. Неидентифицированные оксикоричные кислоты AM-4, AM-9 и AM-12 обнаружены только в образце из коллекции ЦСБС. Значительно выше в образце *S. media* из городской посадки по сравнению с контрольным образцом содержание *n*-кумаровой и *o*-кумаровой кислот. Сумма фенольных соединений в гидролизате листьев из городских условий ниже по сравнению с фоновыми на 40 %.

В экстрактах *S. media* найдено 37 соединений, в составе которых преобладали флавонолгликозиды. Обнаружены также свободные фенолкарбоновые кислоты (галловая, хлорогеновая, кофейная, *n*-кумаровая и коричневая) и свободные агликоны флавонолов (кверцетин и кемпферол).

В экстракте листьев *S. media* из фоновых условий *n*-кумаровая кислота находилась в свободной форме, а в экстракте листьев образца из городских условий – преимущественно в связанной форме. Содержание суммы свободных фенолкарбоновых кислот в образце из городских условий (0,6 %) значительно превышало фоновое значение (0,4 %).

Кверцетин и кемпферол в свободном состоянии обнаружены только в экстракте *S. media*, произрастающей в фоновых условиях (0,06 % и 0,05 % соответственно).

Флавонолгликозиды (6,6 %) в фоновых условиях представлены главным образом рутином (2,9 %) и неидентифицированным флавонолгликозидом GM-30 (1,3 %) (табл. 2). Содержание флавонолгликозидов в экстракте

Т а б л и ц а 2

Содержание флавонолгликозидов в экстрактах листьев *S. media*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
15	Флавонолгликозид GM-11	10,9	255, 360	0,19	0,59
18	Флавонолгликозид GM-14	15,3	255, 360	0,35	0,0
19	Гиперозид	18,4	255, 360	0,66	0,12
24	Рутин	20,0	258, 360	2,88	0,0
25	Флавонолгликозид GM-17	23,5	255, 350	0,14	0,05
26	Флавонолгликозид GM-18	24,6	255, 350	0,07	0,0
28	Флавонолгликозид GM-19	27,2	266, 346	0,09	0,05
30	Флавонолгликозид GM-21	33,4	250, 360	0,12	0,0
21	Флавонолгликозид GM-22	35,4	268, 358	0,11	0,0
34	Флавонолгликозид GM-25	38,5	255, 360	0,63	0,07
38	Флавонолгликозид GM-30	42,1	255, 360	1,34	0,14
	Сумма			6,58	1,02

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

Содержание фенольных соединений в гидролизатах листьев *S. chamaedryfolia*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
1	Кислота галловая	1,6	272	0,12	0,08
2	Кислота хлорогеновая	1,67	240, 325	0,35	0,17
3	Кислота протокатеховая	1,73	258,295	0,23	0,32
4	Кислота оксикоричная АС-4	1,80	290	0,37	0,32
5	Кислота <i>n</i> -гидроксibenзойная	2,00	254	0,17	0,14
6	Кислота кофейная	2,05	242, 328	0,48	0,26
7	Кислота ванилиновая	2,33	258, 290	0,27	0,06
8	Кислота оксикоричная АС-8	2,56	330	0,10	0,05
9	Кислота <i>n</i> -кумаровая	2,71	310	0,48	0,26
10	Кислота оксикоричная АС-10	2,80	290	0,53	0,21
11	Кислота оксикоричная АС-11	3,28	255, 290	0,13	0,04
12	Кислота <i>o</i> -кумаровая	3,85	273, 325	0,07	0,10
13	Кислота оксикоричная АС-13	4,23	290	0,03	0,11
14	Кислота оксикоричная АС-14	4,56	290	0,04	0,0
15	Кислота оксикоричная АС-15	4,87	325	0,08	0,03
16	Кислота оксикоричная АС-16	5,34	325	0,10	0,04
17	Кислота оксикоричная АС-17	6,09	290	0,03	0,06
18	Кислота оксикоричная АС-18	6,32	325	0,09	0,03
19	Кверцетин	6,45	254, 371	0,18	0,14
20	Кислота коричная	7,39	264	0,91	1,17
21	Кислота оксibenзойная АС-21	9,61	270	0,07	0,06
22	Кислота оксикоричная АС-22	10,89	325	0,24	0,11
23	Кемпферол	10,98	267, 365	0,01	0,10
	Сумма			5,34	4,04

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

S. media из городской посадки незначительное. В достаточном количестве содержатся флавонолгликозиды GM-11, GM-30 и гиперозид.

В гидролизатах *S. chamaedryfolia* обнаружено 23 соединения, 14 из которых идентичны соединениям, обнаруженным в гидролизатах *S. media*. Большую часть компонентов составляют оксикоричные кислоты (табл. 3).

Доминирующим компонентом гидролизатов *S. chamaedryfolia* является коричная кислота. В образце из городских условий ее количество несколько выше (1,17 %) по сравнению с образцом из фоновых условий (0,9 %). В образце *S. chamaedryfolia* из городской посадки значительно снижено содержание хлорогеновой, кофейной, ванилиновой и *n*-кумаровой кислот. Сумма фенольных соединений в гидролизате листьев из городских условий ниже по сравнению с фоновыми на 25 %.

В экстрактах листьев *S. chamaedryfolia* обнаружено 32 соединения, основную часть которых составляют оксикоричные кислоты. В свободном виде, так же как и в экстрактах *S. media*, выявлены галловая, хлорогеновая, кофейная, *n*-кумаровая и коричная кислоты. Содержание свободной кофейной кислоты в экстрактах *S. chamaedryfolia* значительно выше, чем у *S. media*. Галловая кислота найдена почти исключительно в свободной форме. Относительное содержание свободной коричной кислоты, напротив, незначительно (рис. 2).

Содержание суммы свободных фенолкарбоновых кислот в образце из городских условий (0,45 %) по сравнению с фоновым значением (0,89 %) у *S. chamaedryfolia* в 2 раза ниже.

Агликоны флавонолов в свободном состоянии в экстракте *S. chamaedryfolia* не обна-

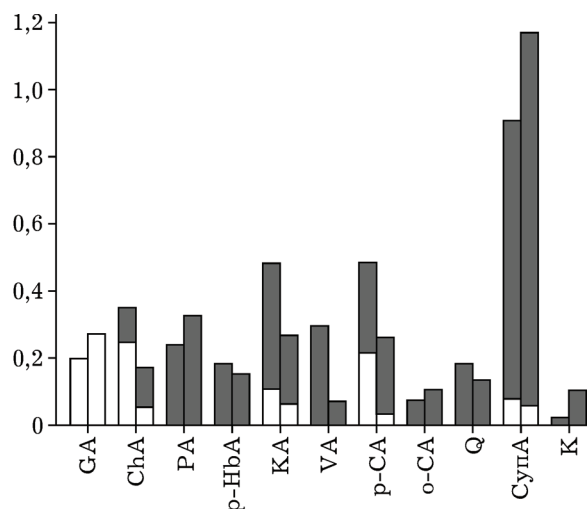


Рис. 2. Содержание основных компонентов гидролизатов листьев *S. chamaedryfolia* (% от абсолютно сухой массы).

Усл. обозн. см. рис. 1, VA – ванилиновая кислота

ружены, флавонолгликозиды найдены в незначительном количестве. В экстракте из фоновых условий они представлены, главным образом гиперозидом и флавонолгликозидами GC-14 и GC-18 (табл. 4).

В экстракте *S. chamaedryfolia* из городских условий обнаружены также изокверцитрин и флавонолгликозид GC-17. Содержание гиперозида значительно ниже по сравнению с фоновым значением, а общее содержание флавонолгликозидов – в 1,5 раза выше. Таким образом, экстракт *S. chamaedryfolia* из городских условий превосходит экстракт из фоновых условий и по количеству флавонолгликозидов, и по их суммарному содержанию.

В гидролизатах *S. hypericifolia* обнаружено 24 соединения, два из которых не выяв-

лены в гидролизатах *S. media* и *S. chamaedryfolia* (салициловая кислота и оксикоричная кислота АН-22) (табл. 5).

Доминирующим компонентом гидролизатов *S. hypericifolia*, так же как и у *S. media* из фоновых условий, является кверцетин (1,1 %). При этом, в отличие от *S. media*, кверцетин преобладает в гидролизатах листьев *S. hypericifolia* как в городских, так и в фоновых условиях. Разница в содержании кверцетина в гидролизатах листьев *S. hypericifolia* из городских и фоновых условий не настолько велика, как в образцах *S. media*.

В относительно большом количестве в гидролизатах *S. hypericifolia* из городских условий обнаружены также хлорогеновая кислота и оксикоричная кислота АН-11, в гидролизатах из фоновых условий – также *n*-кумаровая, кофейная кислоты и оксикоричные кислоты АН-16, АН-19 и АН-10. В образце *S. hypericifolia* из городской посадки по сравнению с контрольным образцом содержание большинства компонентов значительно снижено, повышено содержание только протокатеховой кислоты (рис. 3).

Общая сумма фенольных соединений в гидролизате листьев в условиях города ниже чем в фоновых условиях более чем в два раза (см. табл. 5).

В экстрактах *S. hypericifolia* обнаружено 32 соединения, представленные главным образом оксикоричными кислотами и флавонолгликозидами. Агликоны флавонолов в свободном состоянии не обнаружены. Состав гликозидов экстрактов образцов из городских и фоновых условий одинаков. В нем доминируют гиперозид, изокверцитрин и авикулярин.

Т а б л и ц а 4

Содержание флавонолгликозидов в экстрактах листьев *S. chamaedryfolia*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
19	Гиперозид	18,4	255, 360	0,33	0,13
20	Флавонолгликозид GC-14	18,7	265, 342	0,11	0,09
21	Изокверцитрин	19,7	258, 360	0,0	0,34
27	Флавонолгликозид GC-17	27,0	255, 360	0,0	0,23
28	Флавонолгликозид GC-18	33,3	260, 340	0,16	0,16
	Сумма			0,60	0,95

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

Содержание фенольных соединений в гидролизатах листьев *S. hypericifolia*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
1	Кислота галловая	1,60	272	0,04	0,06
2	Кислота хлорогеновая	1,67	240, 325	0,40	0,24
3	Кислота протокатеховая	1,73	258, 295	0,06	0,16
4	Кислота оксикоричная АН-4	1,80	290	0,17	0,16
5	Кислота <i>n</i> -гидроксibenзойная	2,00	254	0,23	0,03
6	Кислота кофейная	2,05	242, 328	0,32	0,15
7	Кислота ванилиновая	2,33	258, 290	0,18	0,03
8	Кислота оксикоричная АН-8	2,56	330	0,28	0,10
9	Кислота <i>n</i> -кумаровая	2,71	310	0,51	0,20
10	Кислота оксикоричная АН-10	3,28	255, 290	0,41	0,11
11	Кислота оксикоричная АН-11	3,53	290	0,47	0,29
12	Кислота <i>o</i> -кумаровая	3,85	273, 325	0,03	0,04
13	Кислота оксикоричная АН-13	4,23	290	0,09	0,15
14	Кислота оксикоричная АН-14	4,56	290	0,18	0,06
15	Кислота оксикоричная АН-15	4,87	325	0,40	0,10
16	Кислота оксикоричная АН-16	5,34	325	0,65	0,12
17	Кислота салициловая	5,68	236, 305	0,32	0,15
18	Кислота оксикоричная АН-18	6,09	290	0,02	0,0
19	Кислота оксикоричная АН-19	6,32	325	0,53	0,09
20	Кверцетин	6,45	254, 371	1,09	0,76
21	Кислота коричная	7,39	264	0,05	0,03
22	Кислота оксикоричная АН-22	8,70	290	0,05	0,002
23	Кислота оксibenзойная АН-23	9, 61	270	0,04	0,005
24	Кислота оксикоричная АН-24	10,89	325	0,17	0,03
	Сумма			6,76	3,13

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

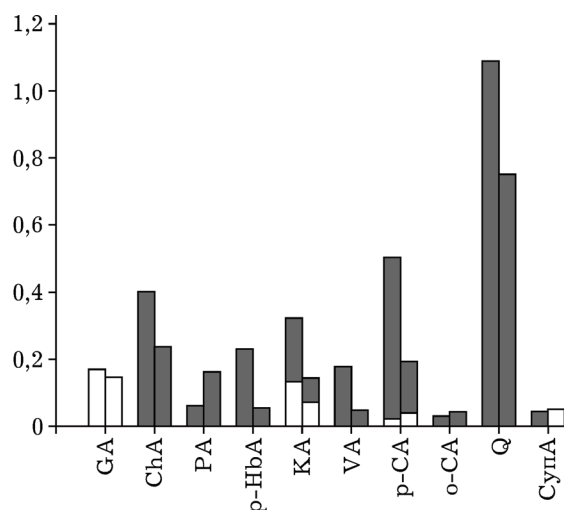


Рис. 3. Содержание основных компонентов гидролизатов листьев *S. hypericifolia* (% от абсолютно сухой массы).

Усл. обозн. см. рис. 1, 2

Содержание гиперозида в образце из города по сравнению с контрольным образцом на 40 % ниже, содержание минорных гликозидов существенно не отличается. Содержание суммы флавонолгликозидов в образце из города по сравнению с фоновым значением ниже на 30 % (табл. 6).

В отличие от двух предыдущих видов, свободная хлорогеновая кислота в экстрактах *S. hypericifolia* не обнаружена, а свободная *n*-кумаровая кислота найдена в незначительном количестве. Основное количество коричной кислоты в образце из фоновых условий находилось в связанной форме, а в образце из города – в свободной форме. Галловая кислота, как и у остальных исследованных видов, находилась почти исключительно в свободной форме (см. рис. 3). Содержание суммы свободных фенолкарбоновых кислот в образце из городских условий по сравнению с

Содержание флавонолгликозидов в экстрактах листьев *S. hypericifolia*

Номер пика	Компонент	Время удерживания, мин	λ_{\max} , нм	Содержание, % от абсолютно сухой массы	
				1	2
15	Гиперозид	18,4	255, 360	1,37	0,87
16	Изокверцитрин	19,7	255, 360	0,79	0,55
24	Авикулярин	28,9	259, 360	0,30	0,45
	Сумма			2,46	1,87

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

фоновым значением у *S. hypericifolia* не изменилось (0,33 и 0,32 % соответственно).

Экстракты исследованных видов значительно различаются по составу фенольных соединений. В экстрактах *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* обнаружено значительное количество неидентифицированных соединений, которые в соответствии с максимумом УФ-спектра (в области 290–325 нм), отнесены к оксикоричным кислотам [Бандюкова, 1983] (рис. 4).

Содержание оксикоричных кислот в экстрактах образцов *S. chamaedryfolia* и *S. hyper-*

ricifolia из фоновых условий превышало этот показатель в городских условиях почти в 3 раза (табл. 7).

Таким образом, содержание фенольных соединений в экстрактах всех исследованных видов *Spiraea* значительно различалось в зависимости от условий их произрастания. В образцах из городских условий содержание суммы фенольных соединений почти в 2 раза ниже, чем в образцах из фоновых условий.

Изменился и качественный состав фенольных соединений листьев у всех видов, наиболее значительно у *S. media*. В гидролиза-

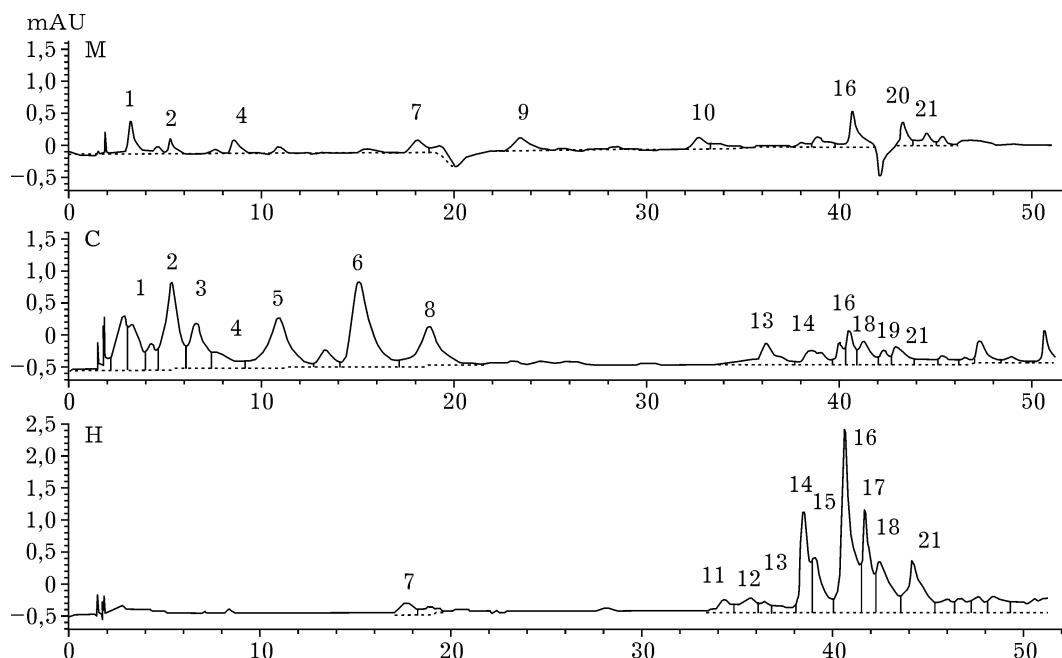


Рис. 4. Хроматограммы экстрактов листьев *S. media* (М), *S. chamaedryfolia* (С) и *S. hypericifolia* (Н), произрастающих в фоновых условиях, детекция при 325 нм.

1 – хлорогеновая кислота ($t_r = 3,2$ мин); 4 – *n*-кумаровая кислота ($t_r = 8,4$ мин); 8 – флавонолгликозид GC-14 ($t_r = 18,7$ мин); 9, 10 – флавонолгликозиды GM-17 ($t_r = 23,5$ мин) и GM-21 ($t_r = 33,4$ мин); 17 – метиловый эфир салициловой кислоты ($t_r = 41,9$ мин); 2, 3, 5, 6, 11–16, 18–21 – оксикоричные кислоты

Содержание групп фенольных соединений в экстрактах листьев растений рода *Spiraea* (% от абсолютно сухой массы)

Вид	Свободные агликоны		Флавонол-гликозиды		Оксикоричные кислоты		Оксибензойные кислоты		Сумма	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	<i>S. media</i>	0,11	0,0	6,87	1,33	1,00	1,38	0,29	0,70	8,28
<i>S. chamaedryfolia</i>	0,0	0,0	0,60	0,95	10,51	3,19	0,71	0,86	11,82	5,00
<i>S. hypericifolia</i>	0,0	0,0	3,35	3,04	5,09	1,89	0,77	0,76	9,21	5,69

П р и м е ч а н и е. 1 – образец из коллекции ЦСБС, 2 – образец из Ленинского р-на г. Новосибирска.

те листьев этого вида, собранных в городе, отсутствуют три компонента, обнаруженные в гидролизате листьев из фоновых условий. В экстракте листьев городских растений отсутствуют свободные кверцетин, кемпферол и содержится только половина флавонолгликозидов, обнаруженных в контрольном образце. В образце из фоновых условий флавонолгликозиды доминировали в сумме фенольных соединений. В образце из городских условий при понижении содержания флавонолгликозидов содержание фенолкарбоновых кислот незначительно повысилось таким образом, что фенолкарбоновые кислоты стали доминировать в комплексе фенольных соединений.

В экстрактах листьев *S. chamaedryfolia*, собранных в городских условиях, количество флавонолгликозидов было выше, чем в фоновых. Понижение уровня фенольных соединений в образце из города произошло за счет понижения содержания доминирующей фракции оксикоричных кислот, в то время как доля этой фракции в сумме фенольных соединений значительно понизилась (с 90 до 60 %).

В экстрактах *S. hypericifolia* в сумме фенольных соединений хорошо представлены и флавонолгликозиды, и оксикоричные кислоты, преобладают последние. Снижение содержания суммы фенольных соединений в городских условиях, как и у *S. chamaedryfolia*, связано с фракцией оксикоричных кислот, содержание которых уменьшилось более чем в 3 раза. Содержание флавонолгликозидов существенно не изменилось, и эта группа соединений стала преобладающей в экстракте листьев образца из городских условий.

Следует отметить, что в городской посадке изменилось и содержание индивидуаль-

ных гликозидов: содержание гиперозида в экстрактах всех видов уменьшилось, содержание изокверцитрина у *S. hypericifolia* значительно снизилось, а у *S. chamaedryfolia* – напротив, увеличилось. Содержание авикулярина в экстракте *S. hypericifolia* также возросло. Это согласуется с данными Е. П. Храмовой и Г. И. Высочинной [2010] о разных типах реакции индивидуальных флавоноидов на воздействие техногенного загрязнения и значительном понижении уровня гиперозида в листьях *Potentilla fruticosa* L. при культивировании в условиях Железнодорожного района г. Новосибирска.

Содержание оксибензойных кислот и их эфиров в условиях города по сравнению с фоновыми условиями существенно не изменилось (*S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia*) либо повысилось (*S. media*), а доля этой фракции в сумме фенольных соединений у всех исследованных видов возросла. В образцах из фоновых условий она составляла 3–8 %, а в образцах из города возросла до 15–20 % (см. табл. 7).

Изменение содержания свободных фенолкарбоновых кислот в условиях города имело характер обратной зависимости от изменения содержания флавонолгликозидов. Уменьшение содержания флавонолгликозидов у *S. media* сопровождалось возрастанием содержания свободных фенолкарбоновых кислот. В листьях *S. chamaedryfolia* отмечена обратная картина. В листьях *S. hypericifolia* обе величины существенно не изменились. Вероятно, это свидетельствует о большем адаптивном потенциале видов *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, так как они в значительной степени проявили тенденцию к торможению активности метаболических процессов в

клетках, что обеспечивает сохранение функциональной целостности в стрессовых условиях [Шакирова, 2001].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлен состав фенолкарбоновых кислот и флавоноидов в экстрактах листьев *S. media*, *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia*, произрастающих в условиях города Новосибирска и на интродукционном участке Центрального сибирского ботанического сада СО РАН.

Выявлены изменения качественного состава и содержания фенольных соединений в условиях техногенного загрязнения г. Новосибирска по сравнению с фоновыми условиями.

Содержание суммы фенольных соединений в листьях в условиях загрязнения по сравнению с фоновыми условиями уменьшилось приблизительно в 2 раза. Уменьшение содержания фенольных соединений у *S. media* произошло за счет флавонолгликозидов (главным образом рутина), у *S. chamaedryfolia* и *S. hypericifolia* – за счет оксикоричных кислот.

Характер отличий в концентрации индивидуальных гликозидов в условиях города различался в зависимости от вида растения и компонента. Содержание гиперозида в листьях всех исследованных видов, рутина в листьях *S. media* и изокверцитрина в листьях *S. hypericifolia* было значительно ниже. Содержание изокверцитрина в листьях *S. chamaedryfolia* – выше.

Содержание оксibenзойных кислот и их эфиров в условиях города по сравнению с фоновыми условиями было выше (*S. media*) либо существенно не различалось (*S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia*).

Выражаем искреннюю признательность старшему научному сотруднику лаб. дендрологии ЦСБС СО РАН Л. Н. Чиндяевой и главному специалисту лаборатории дендрологии ЦСБС СО РАН Т. И. Киселевой за предоставленные образцы растений.

ЛИТЕРАТУРА

Бандюкова В. А. Фенолокислоты растений, их эфиры и гликозиды // ХПС. 1983. № 3. С. 263–273.

Запрометов М. Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.

Карпова Е. А., Полякова Т. А. Фенольные соединения *Spiraea* L. из природных и интродукционных популяций Азиатской России // Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: материалы докл. VIII Междунар. симп. М., 2012. С. 304–309.

Пивкин В. М., Чиндяева Л. Н. Экологическая инфраструктура сибирского города (на примере Новосибирской агломерации). Новосибирск: Сибпринт, 2005. 194 с.

Пояркова А. И. Род Таволга – *Spiraea* L. Флора СССР / под ред. В. Л. Комарова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939. Т. 9. С. 283–305.

Стороженко Н. Д. Полифенольные соединения таволги зверобоелистной (*S. hypericifolia* L.): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 1977.

Храмова Е. П., Высочина Г. И. Состав и содержание флавоноидов в *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) в условиях техногенного загрязнения в г. Новосибирске // Раст. ресурсы. 2010. Вып. 2. С. 74–86.

Чиндяева Л. Н., Банаев Е. В., Потемкин О. Н. Анализ арборифлоры урбанизированных районов Сибири // Сиб. экол. журн. 2007. Т. 14, № 3. С. 401–409. [Chindyaeva L. N., Banaev E. V., Potemkin O. N. Analysis of Arboriflora of the Urbanized Regions of Siberia // Contemporary problems of ecology. 2007. Vol. 14, N 3. P. 401–408.]

Чумбалов Т. К., Пашинина Л. Т., Стороженко Н. Д. Флавоны и их 5-гликозиды из *Spiraea hypericifolia* // ХПС. 1975. № 3. С. 425–426.

Шакирова Ф. М. Неспецифическая устойчивость растений к стрессовым факторам и ее регуляция. Уфа: Гилем, 2001. 160 с.

Шульгина В. В. Род Таволга – *Spiraea* L. Деревья и кустарники СССР / под ред. С. Я. Соколова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 3. С. 286–332.

Bodalski T., Cisowski W. Flavonoids in the inflorescences of *Spiraea media* Schm. Dissertationes Pharmaceuticae et Pharmacologicae // PAN. 1969. T. 21, N 5. P. 443–447.

Choudhary M., Naheed N., Abbaskhan A., Ali S., Attar-Rahman Hemiterpene glucosides and other constituents from *Spiraea canescens* // Phytochem. 2009. Vol. 70. P. 1467–1473.

Dixon R. A., Paiva N. L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism // The plant cell. 1995. Vol. 7. P. 1085–1097.

Fernandez-Orozco R., Li L., Harflett C., Shewry P., Ward J. L. Effects of environment and genotype on phenolic acids in wheat in the HEALTHGRAIN diversity screen // J. Agric. Food. Chem. 2010. Vol. 58, N 17. P. 9341–52.

Hiradate S., Morita S., Sugie H., Fujii Y., Harada J. Phytotoxicis-cinnamoyl glucosides from *Spiraea thunbergii* // Phytochem. 2004. Vol. 65. P. 731–739.

Hörhammer L., Hansel R., Endress W. Über die Flavonolglycoside der Gattungen *Filipendula* und *Spiraea* // Arch. Pharmaz. 1956. Bd. 289. H. 3. S. 133–140.

Hou T., Teng Y., Sun Q., Yu Z. A new fungitoxic metabolite from *Spiraea alpina* Pall. // Fitoterapia. 2009. Vol. 80. P. 237–240.

Menga V., Fares C., Troccoli A., Cattivelli L., Baiano A. Effects of genotype, location and baking on the phenolic

- content and some antioxidant properties of cereal species // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2010. Vol. 45. P. 7–16.
- Valant-Vetschera K., Brem B. Chemodiversity of exudates flavonoids, as highlighted by selected publications of Eckhard Wollenweber // *Nat. Prod. Com.* 2006. Vol. 1, N 11. P. 921–926.
- Yoshida K., Hishida A. Iida O., Hosokawa K., Kawabata J. Flavonol caffeoylglycosides as alpha-glucosidase inhibitors from *Spiraea cantoniensis* flower // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56, N 12. P. 4367–71.
- Yu T. T., Kuan K. C. // *Acta Phytotax. Sinica.* 1963. Vol. 8, N 3. P. 214–215.

Phenolic Composition and Content of Representatives of the Genus *Spiraea* L. Under the Conditions of Industrial Pollution in Novosibirsk

E. A. KARPOVA, E. P. KHRAMOVA

Central Siberian Botanical Garden SB RAS
630090, Novosibirsk, Zolotodolinskaya str., 101
E-mail: karyevg@mail.ru

The composition and content of groups of phenolic compounds (free flavonol aglycones, flavonol glycosides, free and bound phenolic acids, hydroxycinnamic acids and their esters) and individual components (quercetin, kaempferol, rutin, hyperoside, isoquercitrin, avicularin, gallic, protocatechuic, chlorogenic, p-coumaric, o-coumaric and cinnamic acids) in the leaves of *Spiraea media* Fr. Schmidt, *S. chamaedryfolia* L. and *S. hypericifolia* L. growing in Novosibirsk in the areas with high and background levels of industrial pollution were studied.

The differences in the phenolic composition and content were revealed. Total phenolic content in the leaves of the studied species in polluted areas was 1,6 (*S. hypericifolia*) and 2,4 (*S. media*, *S. chamaedryfolia*) times lower compared to the plants studied under baseline conditions. Decrease in the phenolic content of *S. media* was due to flavonol glycosides (mostly rutin). As for *S. chamaedryfolia* and *S. hypericifolia*, decrease was due to hydroxycinnamic acids and their esters.

Key words: *Spiraea media*, *S. chamaedryfolia*, *S. hypericifolia*, flavonoids, quercetin, kaempferol, phenolic acids.

