

УДК 582.272:581.19:58.02

А. В. Ткач, Е. Д. Облучинская

Стерины и полифенолы фукоидов мурманского побережья Баренцева моря

Представлены результаты исследования содержания полифенолов и стерина в фукусовых водорослях акваторий мурманского побережья Баренцева моря. Обнаружены максимальные концентрации полифенолов (7,06–9,62 %) во всех фукусовых водорослях губы Лодейная, которая характеризуется наибольшим уровнем загрязнения тяжелыми металлами. При сравнении содержания полифенолов в фукоидах Мурмана установлено, что минимальные значения характерны для *Ascophyllum nodosum* (1,5–3,3 %), более высокие концентрации (в среднем выше в 1,7–2,0 раза) – для представителей видов *Fucus vesiculosus* и *Fucus serratus*. Характер изменений содержания общих полифенолов в фукусовых водорослях Мурмана, исследованный с использованием 3-факторного дисперсионного анализа MANOVA, свидетельствовал о том, что степень влияния солёности морской воды наиболее значима. Меньшее влияние оказал фактор местообитания водорослей (комплекс индивидуальных абиотических характеристик конкретной локации). Фактор сезонности оказался статистически незначимым в отношении динамики накопления полифенолов в исследуемых фукоидах. Однако при детальном изучении была выявлена сезонная зависимость содержания полифенолов: представители *Fucus vesiculosus* и *Fucus distichus* накапливали полифенолы в весенний период. Наибольшее влияние на содержание общих полифенолов в водорослях Мурмана отмечено при взаимодействии факторов местообитания, солёности, сезонности (38,75 %). Установлено, что *F. vesiculosus* является наиболее богатым по количеству фукостерина, полифенолов и экстрактивных веществ, чем другие массовые представители баренцевоморской флоры, такие как *F. serratus*, *F. distichus* и *A. nodosum*. Показано, что водоросли, произрастающие в губе Ярнышная (восточное побережье Баренцева моря), содержат в два раза больше фукостерина и полифенолов, чем те, что обитают в бухте Белокаменная, и в 13 раз больше по сравнению с водорослями Абрам-мыса.

Ключевые слова: фукусовые водоросли, полифенолы, флороглюцин, фукостерин, абиотические факторы, Баренцево море.

Введение

Фукусовые водоросли являются природными источниками биологически активных веществ (БАВ): полисахаридов, липидов, пигментов, стерина, полифенолов и др. Качественные и количественные характеристики этих БАВ водорослей изменяются в зависимости от многих факторов, таких как вид водорослей (видоспецифичность), стадии развития растений, условия их произрастания и т. д. Представители рода *Fucus* – перспективные источники получения экстрактов, обогащенных полифенолами – растительными антиоксидантами, а также фитостерина, обладающих широким спектром биологической активности. Данные соединения, выделенные из морских водорослей, используются в качестве ценного ресурса при изготовлении новых растительных лекарственных препаратов, которые ранее создавались на основе только высших наземных растений.

Полифенольные соединения фукоидов, как и других фукусовых водорослей, главным образом состоят из флоротаннинов – продуктов полимеризации флороглюцина (1,3,5-тригидроксибензола) (рис. 1, б) [1]. Почти все фенольные соединения являются активными метаболитами клеточного обмена и играют существенную роль в различных физиологических процессах (дыхании, фотосинтезе, росте, развитии и репродукции) [2]; флоротаннины участвуют в построении клеточных стенок, синтезируются в ответ на повреждения, а также экранируют солнечное УФ-излучение [3].

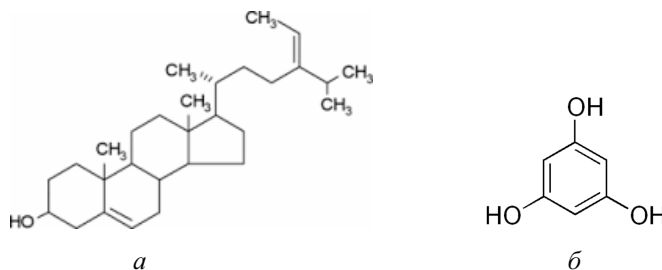


Рис. 1. Структурные формулы фукостерола (а) и флороглюцина (б)
Fig. 1. The structural formula of fucosterol (a) and phloroglucinol (b)

Стерины (стеролы) – органические спирты, относящиеся к группе стероидов, составная часть неомыляемой фракции животных и растительных липидов. Наиболее распространенным стеринам бурых водорослей является фукостерин, который содержится только в мембранах водорослей и отсутствует у высших растений [4].

Предположительно, и стерины и полифенолы участвуют в процессе адаптации растений к стрессовым условиям. Имеются данные, что растения, выращенные в условиях пониженной температуры, короткого дня или высокой засоленности почв, характеризуются измененным соотношением стерина и фосфолипидов в мембранах, а также полифенолов. Кроме того, изменения в стеринном составе приводят к нарушениям активного и пассивного транспорта через мембраны, снижают активность мембранных ферментов [5]. Содержание фитостерина и полифенолов водорослей Баренцева моря остается малоизученным.

Цель данной работы – изучение содержания фитостерина и полифенолов в фукусковых водорослях, собранных в разных биотопах мурманского побережья Баренцева моря.

Материалы и методы

Объектом исследования послужили водоросли *Fucus vesiculosus*, *F. serratus*, *F. distichus*, *Ascopyllum nodosum* как наиболее распространенные представители фукоидов в Баренцевом море.

Водоросли для исследования содержания общих фенолов были собраны в 2012–2014 гг. в течение четырех гидрологических сезонов (зима, весна, лето, осень) в экспедициях ФГБУН ММБИ КНЦ РАН на станциях в губах и заливах Кольского полуострова. Для сравнения были выбраны акватории Западного, Восточного и Центрального Мурмана (рис. 2), в разной степени подверженные антропогенному влиянию [6]. В каждой акватории станции были выбраны на основании данных литературы и собственных измерений таким образом, чтобы соленость воды имела максимальное и минимальное значения (табл. 1).

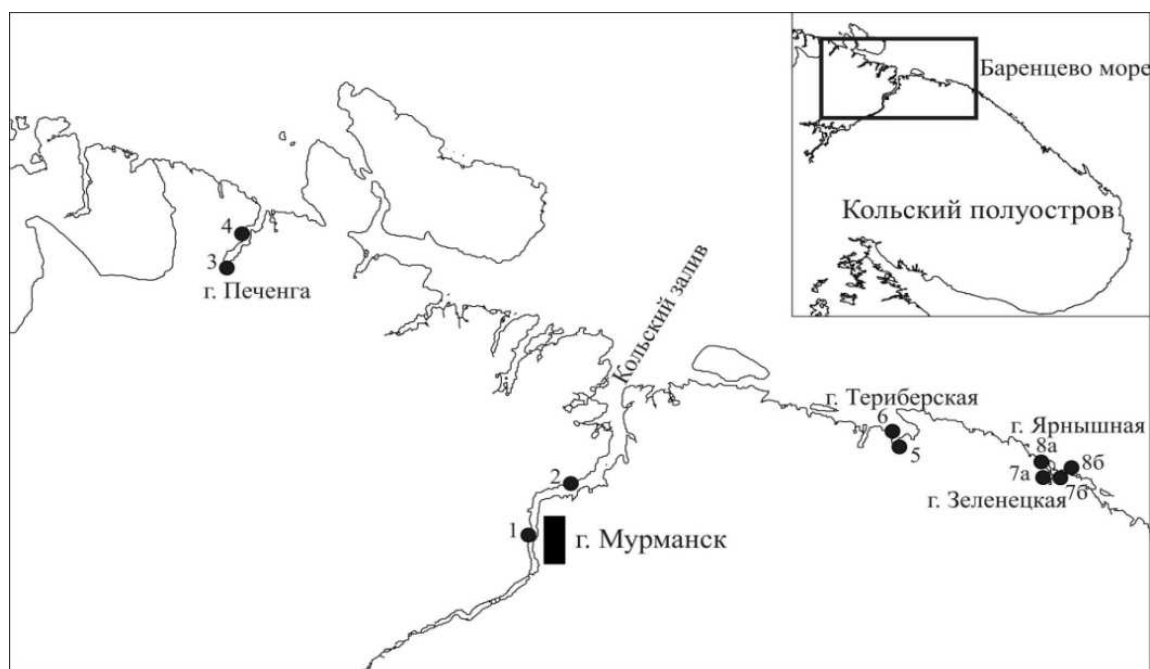


Рис. 2. Район исследований
Fig. 2. The study area

Сбор водорослей для определения стерина и полифенолов производился в июле, сентябре, а также в период с октября по декабрь 2016 г. в различных по абиотическим факторам и антропогенному влиянию биотопах мурманского побережья Баренцева моря [6]: бухте Белокаменная, губе Ярнышная (рис. 2).

Для исследования были собраны растения в возрасте 4+...7+ лет. Образцы водорослей были заморожены и хранились при температуре -30°C .

Полифенолы и стерины извлекали из замороженных измельченных слоевищ водорослей методом перколяции. В качестве экстрагента использовали 96%-й раствор этилового спирта. Экстракцию этанолом проводили при комнатной температуре.

Содержание общих полифенолов определяли по модифицированной методике с использованием реактива Фолина – Чокальтеу [1] в пересчете на флороглюцин (Merck, номер в каталоге № 203-611-2).

Для количественного определения фитостерина использовали реакцию с раствором серной кислоты (72%-й раствор H_2SO_4) и 8%-м раствором ванилина [7]. Содержание стерина определяли относительно стандартов фукостерина (Sigma, номер в каталоге № F5379), стигмастерина (Fluka, номер в каталоге № 85860), эргокальциферола (Fluka, номер в каталоге № 95220). Подобраны условия проведения реакции и концентрации реагентов для исследуемых водорослей. Измерения проводили методом спектрофотометрии.

Абсолютно сухую массу образцов определяли согласно общепринятой методике (ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа).

Определение содержания липофильных веществ проводили согласно общей фармакопейной статье (Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. ОФС.1.5.3.0006.15). В качестве растворителя использовали 96%-й этанол. Маннит из экстракта был удален.

Таблица 1. Характеристика районов сбора и среднее содержание общих фенолов в фукусовых водорослях Мурмана 2012–2014 гг.

Table 1. Characteristics of collection areas and the average content of total phenols in fucus algae of Murman, 2012–2014

Район сбора проб	Номер станции	Место сбора проб	Соленость, ‰	Степень загрязнения, МРГ [6]	Концентрации общих фенолов, % а.с.м. (n = 15)			
					<i>F. vesiculosus</i>	<i>F. distichus</i>	<i>F. serratus</i>	<i>A. nodosum</i>
Кольский залив	1	Абрам-мыс	19–25	6.6	2.24 ± 0.02	2.03 ± 0.09	–	1.59 ± 0.08
	2	Бухта Белокаменная	29–33	4.6	5.34 ± 0.50	5.36 ± 0.25	4.98 ± 0.10	2.24 ± 0.11
Губа Печенга	3	Кут губы Печенга	21–25	8.4	3.47 ± 0.07	–	–	–
	4	Бухта Девкина Заводь	30–34	6.0	5.41 ± 0.38	3.00 ± 0.17	7.63 ± 0.41	3.33 ± 0.56
Губа Териберская	5	Губа Корабельная	21–25	4.2	4.01 ± 0.13	5.29 ± 0.26	6.55 ± 0.30	1.91 ± 0.05
	6	Губа Лодейная	25–30	9.0	8.63 ± 0.88	9.62 ± 1.12	7.76 ± 0.72	7.06 ± 1.01
Губа Ярнышная	7а	Бухта Бобровая	12–15	3.0	5.85 ± 0.43	3.01 ± 0.29	3.19 ± 0.17	1.57 ± 0.09
	8а	Центральная часть губы Ярнышная	32–34	1.9	4.07 ± 0.19	3.85 ± 0.24	4.46 ± 0.12	3.36 ± 0.46
Губа Зеленецкая	7б	Губа Оскара	25–30	2.8	5.42 ± 0.34	5.16 ± 0.19	7.28 ± 0.42	4.76 ± 0.37
	8б	Бухта Прибойная	33–34	2.0	2.52 ± 0.03	1.31 ± 0.10	3.19 ± 0.22	1.76 ± 0.04

Примечание: а.с.м. – абсолютно сухая масса.

Определение содержания полифенолов и фитостерина проводили в трехкратной повторности.

Полученные данные были обработаны с использованием программы Microsoft Excel, включающей математические и статистические формулы.

Трехфакторный дисперсионный анализ (MANOVA) был использован для изучения влияния факторов сезонности, места обитания, солености (и их взаимодействий) на содержание общих полифенолов фукусовых водорослей Мурмана; в процессе анализа применяли программу NCSS Statistical and Data Analysis v2005.

Результаты и обсуждение

Исследование содержания общих фенолов в акватории Западного, Восточного и Центрального Мурмана в 2012–2014 гг.

Полученные результаты исследования среднего содержания общих полифенолов в фукоидах акваторий мурманского побережья Баренцева моря заметно различаются (табл. 1). Во всех фукусовых водорослях обнаружены максимальные концентрации полифенолов (7,06–9,62 %) в губе Лодейная, которая характеризуется наибольшим уровнем загрязнения тяжелыми металлами по сравнению с указанными районами [6], что подтверждается и другими исследованиями. Так, в работе Å. Forsberg et al. есть данные о том, что большие количества тяжелых металлов способствуют накоплению полифенолов в *F. vesiculosus* Балтийского моря [8]. При сравнении фукоидов Мурмана по содержанию полифенолов установлено, что минимальные значения характерны для *A. nodosum* (1,5–3,3 %), а у представителей *F. vesiculosus* и *F. serratus* обнаружены более высокие концентрации (в среднем выше в 1,7–2,0 раза).

Известно, что основными факторами, влияющими на биохимический состав водорослей-макрофитов, являются температура, соленость, химический состав морской воды, интенсивность движения воды, длина светового дня и другие абиотические факторы [9]. Макроводоросли отличаются от высших растений по многим показателям, в частности формированием и функционированием клеточных органоидов. Являясь водными организмами, водоросли постоянно контактируют с водной средой, реагируя на изменение внешних условий

на биохимическом уровне. Фитохимический состав макроводорослей характеризуется видоспецифичностью и меняется в зависимости от местообитания (комплекса факторов), сезона сбора и т. п.

В работе К. Kyung-Gae (2012) [10] показано, что собранные в Канаде *F. vesiculosus* и *A. nodosum* содержат малое количество полифенолов в период с весны до раннего лета, после чего наблюдалось повышение уровня полифенолов вплоть до сентября. У *A. nodosum* в сентябре количество полифенолов было выше, чем в мае и июне, однако у *F. vesiculosus* наблюдалось увеличение количества полифенолов с августа и достигало максимальных значений в октябре – ноябре. Если сравнивать эти виды в июле, то в этот период *A. nodosum* содержит вдвое больше полифенолов, чем *F. vesiculosus*. Сентябрь и октябрь являются наиболее оптимальными месяцами для сбора канадских водорослей с целью выделения фенолов.

Согласно данным М. А. Ragan (1978) [11] по Норвежскому морю, высокие значения полифенолов у *A. nodosum* отмечены с октября по конец февраля. Минимальные количества этих соединений наблюдались с апреля по май, затем уровень начинал возрастать, достигая высоких зимних значений в августе – сентябре. У *F. vesiculosus* максимум наблюдался зимой, затем в марте начинался спад и минимум отмечался с мая по июнь. Затем высокие зимние значения вновь достигались в сентябре – октябре.

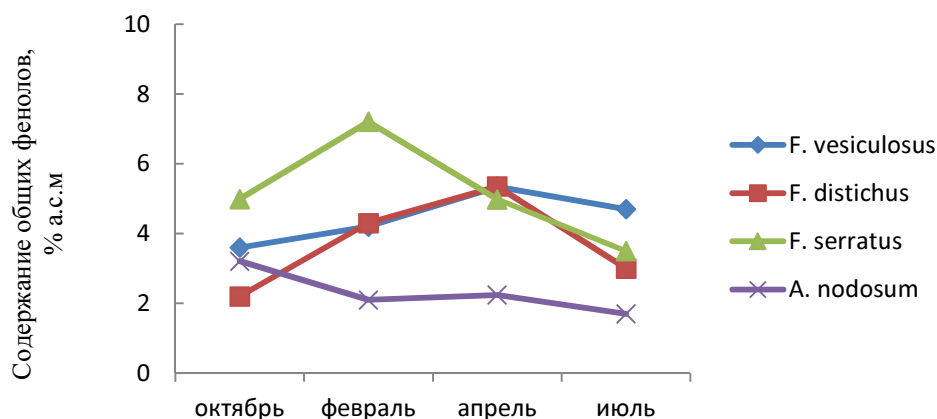


Рис. 3. Сезонные изменения содержания общих фенолов, % а.с.м., в фукусовых водорослях бухты Белокаменная в 2013–2014 гг.
Fig. 3. Seasonal changes in the content of total phenols, % a.d.w. in fucus algae from the Belokamennaya Bay in 2013–2014

При исследовании сезонных изменений содержания полифенолов в четырех видах фукусовых водорослей (рис. 3) нами не выявлено единой тенденции. Водоросли *F. vesiculosus* и *F. distichus* накапливали полифенолы в весенний период, у *F. serratus* максимум полифенолов обнаружен в феврале, у *A. nodosum* – осенью. Эти данные касались водорослей, обитающих в районе бухты Белокаменная в 2013–2014 гг. Для других исследуемых акваторий сезонные изменения в накоплении полифенолов различны, невозможно выделить единой зависимости. Другими исследователями было показано, что для фукуса пузырчатого, обитающего в районе Абрам-мыса (Кольский залив), максимальное содержание полифенолов отмечается в весенний период, когда активизируются физиологические процессы [12]. В соответствии с результатами нашего исследования можно подтвердить данную закономерность для вида *F. vesiculosus*, обитающего в Кольском заливе.

Важным фактором, который выделяют исследователи биохимического состава водорослей, является соленость морской воды. Растения, обитающие в условиях пониженной солености, обладают меньшей "восстановительной способностью", чем те, что растут в условиях нормальной солености (около 35 ‰). Однако I. Munda (1960) [13] показал, что пересадка *A. nodosum* и *F. vesiculosus* из Норвежского моря в районы с другой (низкой или высокой) соленостью в большинстве случаев не имела эффекта. Вымыванию полифенолов способствовало распреснение [14] и умеренное [11] или интенсивное [14] освещение, а также увеличение солености [15]. В литературе не найдено фактов очевидной корреляции между соленостью, освещенностью и содержанием фенолов. Так, содержание полифенолов в *A. nodosum* неуклонно снижалось после февраля, в то время как количество солнечного света увеличивалось с марта по май. Однако уровень содержания полифенолов возрастал после этого периода несмотря на достаточное освещение с июля по август. Аналогичное уменьшение количества полифенолов наблюдалось задолго до каких-либо значительных изменений солености, температуры воды, уровня нитратов, и это количество увеличивалось вновь, хотя соленость была все еще низкой, температура воды была далека от максимальной и количество нитратов было минимальным [11].

Для выявления характера изменений содержания общих полифенолов в фукусовых водорослях Мурмана был проведен 3-факторный дисперсионный анализ MANOVA (табл. 2), который показал, что наибольшее влияние оказала соленость (11,25 %). Меньшее, но все же достоверное влияние имел фактор местообитания водорослей (6,09 %), включающий комплекс индивидуальных абиотических характеристик конкретной локации. Фактор сезонности оказался незначительным в нашем исследовании. Наибольшее влияние на содержание общих фенолов водорослей Мурмана оказало совместное взаимодействие факторов местообитания, солености, сезонности – 38,75 %. По критерию Фишера, статистическая модель достоверна ($p < 0,05$).

Таблица 2. Результаты 3-факторного дисперсионного анализа содержания общих полифенолов на примере *F. vesiculosus*
Table 2. Results of three-way multivariate analyses of variance (MANOVA) in the content of total polyphenols, for example, *F. vesiculosus*

Фактор	<i>df</i>	<i>F</i> -test	<i>FstP</i> ($<0,05$)	η^2 , %
Местообитание	2	1 330,89	3,26	6,09
Соленость	1	4 917,34	4,11	11,25
Сезон	2	190,48	3,26	0,87
Местообитание + соленость	2	636,94	3,26	2,92
Местообитание + сезон	4	3 216,80	2,63	29,44
Соленость + сезон	2	2 314,10	3,26	10,60
Местообитание + соленость + сезон	4	4 234,63	2,63	38,75

Исследование содержания фитостеринов и полифенолов в биотопах мурманского побережья Баренцева моря в 2016 г.

Результаты исследований, полученные в 2016 г., подтверждают тот факт, что *F. vesiculosus* является одним из наиболее богатых по количественному составу БАВ видом бурых водорослей Баренцева моря [16]. В них содержится наибольшее количество экстрактивных веществ липофильной природы, а также фитостеринов и полифенолов в сравнении с другими изученными видами (*F. distichus*, *Ascopyllum nodosum*). Причем данная закономерность справедлива для обеих исследованных локаций (бухты Белокаменная и губы Ярнышная), где были собраны разные виды бурых водорослей. Так, *A. nodosum*, содержащий наименьшее количество экстрактивных веществ, уступает фукусу пузырчатому по количеству фукостерина в среднем в 5,4 раза, полифенолов – в 4,3 раза, *F. serratus* и *F. distichus* – в 1,7–2,0 раза по содержанию как фукостерина, так и полифенолов (рис. 4, 5).

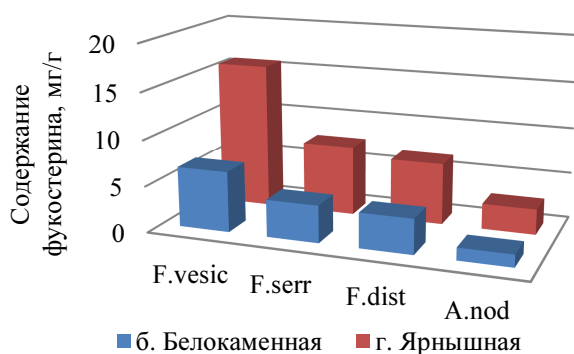


Рис. 4. Содержание фукостерина, мг/г
Fig. 4. The fucosterol content, mg/g

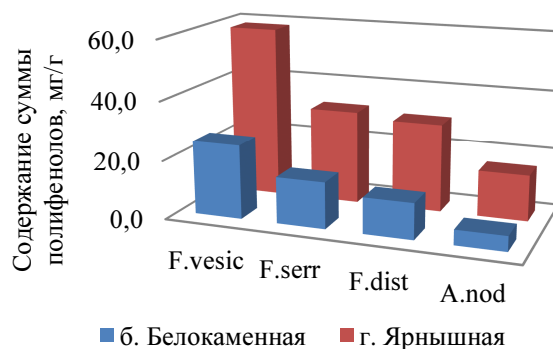


Рис. 5. Содержание суммы полифенолов, мг/г
Fig. 5. The content of total polyphenols, mg/g

Губа Ярнышная считается экологически чистым участком. Воды Кольского залива, особенно его южной части, характеризуются высоким уровнем загрязнения (начиная с 2004 г. оцениваются как грязные). Температурный режим районов сбора примерно одинаков в летне-осенний период [17].

Также установлено, что содержание фитостеринов и полифенолов в летне-осенний период выше в водорослях, собранных в губе Ярнышная, где сочетаются относительно мягкие климатические условия, хороший водообмен, узкий диапазон сезонной изменчивости среднемесячных и экстремальных значений температуры и солености воды [18]. Фитохимические показатели для водорослей данной местности по сравнению с обитающими в бухте Белокаменная выше в среднем в 1,8–3 раза. Важным фактором является степень антропогенной нагрузки в биотопах. Так, для губы Ярнышная она минимальна, а в бухте

Белокаменная отмечены нефтяные разливы, связанные с деятельностью пришвартованного вблизи залива рейдового перевалочного комплекса "Белокаменка". Выше в 2,4 раза и индекс загрязнения тяжелыми металлами по сравнению с губой Ярнышная. Учитывая тот факт, что в талломах водорослей, произрастающих в неблагоприятных условиях бухты Белокаменная, не накапливается большого количества стеринов и полифенолов, нельзя делать однозначные выводы об участии данных веществ в адаптации водорослей к окружающим условиям [3; 5].

В литературе есть данные о том, что фукостерин может накапливаться в мембранах клеток водорослей в период низких температур и низкого уровня освещения, что, возможно, является ответом на условия окружающей среды с целью сохранения целостности клеточных мембран [19]. Согласно литературным источникам температурный и световой факторы совместно влияют на количество фукостерола. По нашим ранее полученным результатам, наибольшее влияние на содержание полифенолов в фукоидах Баренцева моря оказывает солёностный режим вод биотопа, что нашло подтверждение и в данной работе.

В рамках настоящего исследования также было изучено содержание фукостерина и полифенольных соединений в *F. vesiculosus* Абрам-мыса в период с октября по декабрь 2016 г. Результаты, представленные на диаграмме (рис. 6), показали, что сумма экстрактивных веществ в талломе фукуса пузырчатого увеличивается к декабрю, а количество стеринов и полифенолов, наоборот, снижается. В декабре освещённость в течение дня была наименьшей в связи с наступлением периода полярной ночи; в этот месяц количество как фукостерина, так и полифенолов наименьшее. В октябре – ноябре количество полифенолов было выше в 1,4–1,5 раз, фукостерина – в 1,3–1,4 раза.

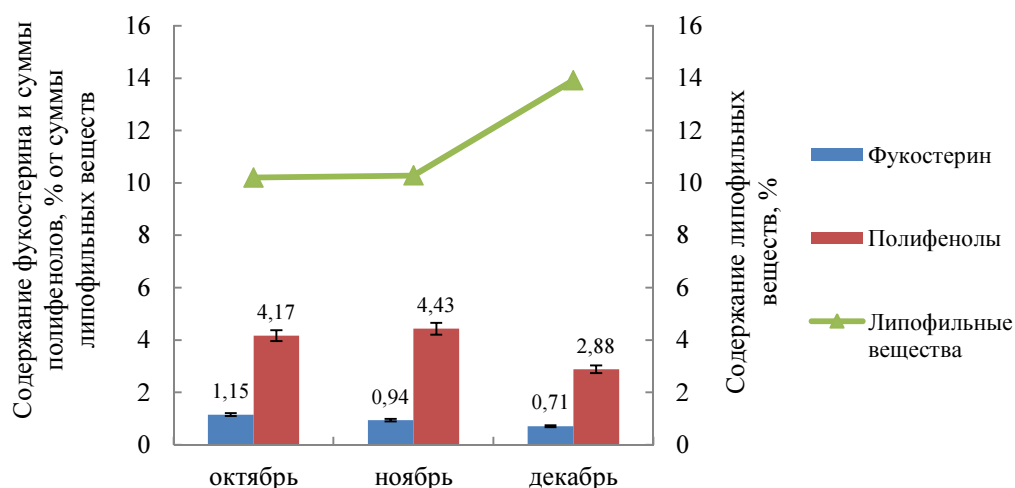


Рис. 6. Содержание фукостерина и суммы полифенолов в водорослях *F. Vesiculosus* Абрам-мыса, % от суммы липофильных веществ
Fig. 6. The content of fucosterol and total polyphenols from *F. vesiculosus* from the cape Abram-Mys, % of the amount of lipophilic substances

Согласно литературным источникам в водоросли *Sargassum horneri* в октябре содержание фукостерола составляло 19,0 % от общих липидов, ноябре – 16,2, декабре – 14,7 %, максимальное количество данного соединения наблюдалось в мае (19,8 %), минимальное – в марте (10 %). Температура и длина светового дня снижались с октября по декабрь [19]. В другом исследовании, проводившемся с новозеландскими водорослями *Undaria pinnatifida*, установлено, что наибольшее количество неомыляемых липидов, а именно фукостерола и 24-метилхлестерола, наблюдалось в зимний период, летом эти показатели значительно уменьшались [20]. В работе Нонуа et al. (1994) [21] говорится о том, что количество фукостерола и токоферола в бурой водоросли *Laminaria japonica*, обитающей в Японском море, достигает максимального значения зимой и быстро снижается осенью. Согласно данным S. S. Popov et al. (1985) [22] большое влияние на биосинтез, накопление и соотношение стеринов в водорослях Черного моря оказывает температура воды.

Сравнивая представленные в работе данные, полученные в 2016 г., можно сделать вывод о том, что количество фукостерина и полифенолов в водорослях *F. vesiculosus*, произрастающих в районе Абрам-мыса, в 5–13 раз меньше, чем у тех, что произрастают в губе Ярнышная и бухте Белокаменная (рис. 7). При сопоставлении данных о содержании полифенолов в *F. vesiculosus*, собранных на Абрам-мысе, со средними значениями результатов, полученных в период 2012–2014 гг. (табл. 1), выявлено существенное снижение содержания этих веществ (с 2,2 до 0,4 %) в осенне-зимний период 2016 г., что, вероятно, связано с меняющимся в течение года физиологическим состоянием водорослей, абиотическими условиями, а также уровнем загрязнения в данном районе. Следует отметить, что проведенное исследование содержания

фукостерина в фукусовых водорослях Мурмана является началом комплексного исследования БАВ и выводы носят предварительный характер.

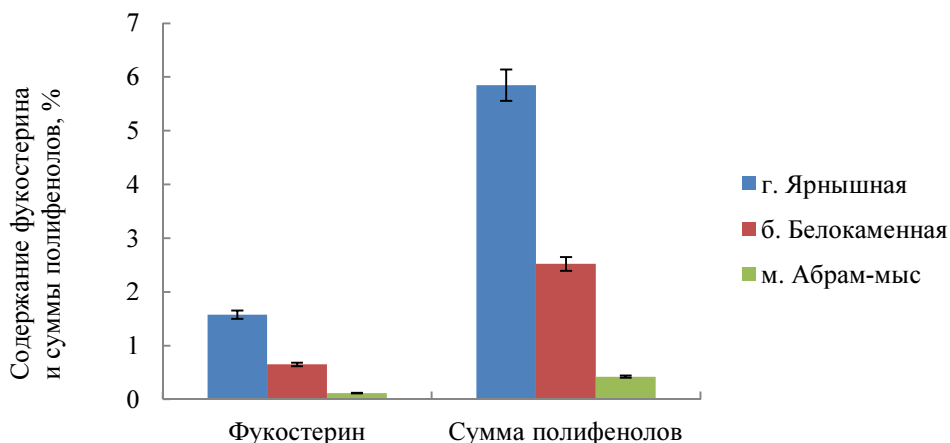


Рис. 7. Содержание фукостерина и суммы полифенолов в водорослях *Fucus vesiculosus*, собранных в разных районах, % от абсолютно сухой массы

Fig. 7. The content of fucosterol and total polyphenols in seaweeds *Fucus vesiculosus* from different areas, % a.d.w.

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Обнаружены максимальные концентрации полифенолов (7,06–9,62 %) во всех фукусовых водорослях губы Лодейная, которая характеризуется наибольшим уровнем загрязнения тяжелыми металлами. При сравнении содержания полифенолов в фукоидах Мурмана установлено, что минимальные значения характерны для *Ascophyllum nodosum* (1,5–3,3 %), более высокие концентрации (в среднем выше в 1,7–2,0 раза) – для представителей *Fucus vesiculosus* и *Fucus serratus*.

2. Характер изменений содержания общих полифенолов в фукусовых водорослях Мурмана, исследованный с использованием 3-факторного дисперсионного анализа MANOVA, свидетельствует о том, что степень влияния солености морской воды наиболее значима. Меньшее влияние оказывает фактор местообитания водорослей (комплекс индивидуальных абиотических характеристик конкретной локации). Фактор сезонности оказался статистически незначимым в отношении динамики накопления полифенолов в исследуемых фукоидах. Однако при детальном изучении выявлена сезонная зависимость содержания полифенолов: представители *Fucus vesiculosus* и *Fucus distichus* накапливали полифенолы в весенний период. Наибольшее влияние на содержание общих полифенолов в водорослях Мурмана отмечено при взаимодействии факторов местообитания, солености, сезонности (38,75 %).

3. Водоросли *Fucus vesiculosus* являются наиболее богатыми по количеству фукостерина, полифенолов и экстрактивных веществ при сопоставлении их с другими массовыми представителями баренцевоморской флоры, такими как *F. serratus*, *F. distichus* и *A. nodosum*. Фукоиды, произрастающие в губе Ярнышная (восточное побережье Баренцева моря), содержат в два раза больше фукостерина и полифенолов, чем те, что обитают в бухте Белокаменная, и в 13 раз больше по сравнению с водорослями Абрам-мыса.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания ММБИ КНЦ РАН на 2017 г. (базовое финансирование ФАНО) по теме "Научные основы инновационных технологий БАВ водорослей Баренцева моря", № в ГЗ 0228-2014-0015.

Библиографический список

1. Van Alstyne K. L. Comparison of three methods for quantifying brown algal polyphenolic compounds // Journal of Chemical Ecology. 1995. V. 21, Iss. 1. P. 45–58.
2. Bhakuni D. S., Rawat D. S. Bioactive marine natural products. New York : Springer, 2005. 400 p.
3. Pavia H., Cervin G., Lindgren A., Åberg P. Effects of UV-B radiation and simulated herbivory on phlorotannins in the brown alga *Ascophyllum nodosum* // Marine ecology progress series. 1997. V. 157. P. 139–146.
4. Simonsen A. C., Bagatolli L. A., Duelund L. [et al.]. Effects of seaweed sterols fucosterol and desmosterol on lipid membranes // Biophysical Journal. 2009. V. 96, Iss. 3. Supplement 1. P. 606a.
5. Лутова Л. А., Шумилина Г. М. Метаболиты растений и их роль в устойчивости к фитопатогенам // Экологическая генетика. 2003. Т. 1, № 0. С. 47–58.

6. Облучинская Е. Д., Алешина Е. Г., Матишов Д. Г. Сравнительная оценка загрязнения металлами губ и заливов Мурманского архипелага по индексу MPI (Metal pollution index) // Доклады академии наук. 2013. Т. 448, № 5. С. 588–591.
7. Минина С. А., Легостева А. Б. Способ количественного определения действующих веществ в сырье и лекарственных формах женьшеня // Бюллетень изобретений. 1989. № 18. А. с. 1480568 (СССР).
8. Forsberg Å., Söderlund S., Frank A., Petersson L. R., Pedersén M. Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockholm // Environmental Pollution. 1998. V. 49. P. 245–263.
9. Облучинская Е. Д. Влияние факторов внешней среды на содержание полисахаридов фукуса пузырчатого *Fucus vesiculosus* L. // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 47–51.
10. Kyung-Tae K. Seasonal variation of seaweed components and novel biological function of fucoidan extracted from brown algae in Quebec : doctoral dissertation. Université Laval, 2012. 142 p.
11. Ragan M. A., Jensen A. Quantitative studies on brown algal phenols. II. Seasonal variation in polyphenol content of *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. and *Fucus vesiculosus* (L.) // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1978. V. 34. P. 245–258.
12. Рыжик И. В. Содержание растворимых флоротаннинов у *Fucus vesiculosus* L. Кольского залива // Современные проблемы экологии и природопользования : сб. материалов региональной науч.-практ. конф. Мурманск : МГТУ, 2014. С. 192–195.
13. Munda I. Der Einfluss von Chlorinität auf die chemische Zusammensetzung, Wachstum und Fruktifizierungstätigkeit von einigen Fucacien. Norsk Inst. for Tang-og Tareforsk. Forelobige Rapp. 1960. N 111. P. 87.
14. Sieburth J. McN. Studies on algal substances in the sea. III. The production of extracellular organic matter by littoral marine algae // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1969. V. 3. P. 290–309.
15. Sieburth J. McN., Jensen A. Studies on algal substances in the sea. II. The formation of geldstoff (humic material) by exudates of Phaeophyta // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1969. V. 3. P. 275–289.
16. Клиндух М. П., Облучинская Е. Д. Сравнительное исследование химического состава бурых водорослей *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum* // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, № 3. С. 466–471.
17. Малавенда С. В., Комракова Д. Г., Малавенда С. С. Изменения структуры литоральных фитоценозов Мурманского архипелага при антропогенном воздействии // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, № 3. С. 486–492.
18. Ильин Г. В., Моисеев Д. В., Широколов Д. В., Дерябин А. А., Павлова Л. Г. Гидрологический режим губы Зеленецкая, Восточный Мурман // Вестник МГТУ. 2016. Т. 19, № 1/2. С. 268–277.
19. Masaru Terasaki, Chikara Kawagoe, Atsushi Itoet [et al.]. Spatial and seasonal variations in the biofunctional lipid substances (fucoxanthin and fucosterol) of the laboratory-grown edible Japanese seaweed (*Sargassum horneri* Turner) cultured in the open sea. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X16000115>.
20. Boulom S., Robertson J., Hamid N., Ma Q., Lu J. Seasonal changes in lipid, fatty acid, α -tocopherol and phytosterol contents of seaweed, *Undaria pinnatifida*, in the Marlborough Sounds, New Zealand // Food Chemistry. 2014. V. 161, N 15. P. 261–269.
21. Honya M., Kinoshita T., Ishikawa M., Mori H., Nisizawa K. Seasonal variation in the lipid content of cultured *Laminaria japonica*: Fatty acids, sterols, b-carotene and tocopherol // Journal of Applied Phycology. 1994. V. 6. P. 25–29.
22. Popov S. S., Marekov N. L., Konaklieva M. I., Panayotova M. I., Dimitrova-Konaklieva S. Sterols from some Black Sea *Ulvaceae* // Phytochemistry. 1985. V. 24, N 9. P. 1987–1990.

References

1. Van Alstyne K. L. Comparison of three methods for quantifying brown algal polyphenolic compounds // Journal of Chemical Ecology. 1995. V. 21, Iss. 1. P. 45–58.
2. Bhakuni D. S., Rawat D. S. Bioactive marine natural products. New York : Springer, 2005. 400 p.
3. Pavia H., Cervin G., Lindgren A., Åberg P. Effects of UV-B radiation and simulated herbivory on phlorotannins in the brown alga *Ascophyllum nodosum* // Marine ecology progress series. 1997. V. 157. P. 139–146.
4. Simonsen A. C., Bagatolli L. A., Duellund L. [et al.]. Effects of seaweed sterols fucosterol and desmosterol on lipid membranes // Biophysical Journal. 2009. V. 96, Iss. 3, Supplement 1. P. 606a.
5. Lutova L. A., Shumilina G. M. Metabolity rasteniy i ih rol v ustoychivosti k fitopatogenam [Plant metabolites and their role in resistance to phytopathogens] // Ekologicheskaya genetika. 2003. V. 1, N 0. P. 47–58.
6. Obluchinskaya E. D., Aleshina E. G., Matishov D. G. Sravnitel'naya otsenka zagryazneniya metallami gub i zalivov Murmana po indeksu MPI (Metal pollution index) [Comparative assessment of metal contamination of lips and bays of Murman due to MPI index (Metal pollution index)] // Doklady akademii nauk. 2013. V. 448, N 5. P. 588–591.

7. Minina S. A., Legosteva A. B. Spособ kolichestvennogo opredeleniya deystvuyuschih veshchestv v syr'e i lekarstvennyh formah zhenshenya [The method for the quantitative determination of active substances in raw materials and dosage forms of ginseng] // Byulleten izobreteniy. 1989. N 18. A. s. 1480568 (SSSR).

8. Forsberg Å., Söderlund S., Frank A., Petersson L. R., Pedersén M. Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockholm // Environmental Pollution. 1998. V. 49. P. 245–263.

9. Obluchinskaya E. D. Vliyanie faktorov vneshney sredy na sodержanie polisaharidov fukusa puzyrchatogo *Fucus vesiculosus* L. [Influence of environmental factors on the content of polysaccharides of *Fucus vesiculosus* L.] // Himiya rastitelnogo syr'ya. 2011. N 3. P. 47–51.

10. Kyung-Tae K. Seasonal variation of seaweed components and novel biological function of fucoidan extracted from brown algae in Quebec : doctoral dissertation. Université Laval, 2012. 142 p.

11. Ragan M. A., Jensen A. Quantitative studies on brown algal phenols. II. Seasonal variation in polyphenol content of *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. and *Fucus vesiculosus* (L.) // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1978. V. 34. P. 245–258.

12. Ryzhik I. V. Soderzhanie rastvorimyyh florotanninov u *Fucus vesiculosus* L. Kolskogo zaliva [Content of soluble florotannins in *Fucus vesiculosus* L. of the Kola Bay] // Sovremennyye problemy ekologii i prirodopolzovaniya : sb. materialov regionalnoy nauch.-prakt. konf. Murmansk : MGTU, 2014. P. 192–195.

13. Munda I. Der Einfluss von Chlorinität auf die chemische Zusammensetzung, Wachstum und Fruktifizierungstätigkeit von einigen Fucaccen. Norsk Inst. for Tang-og Tareforsk. Forelobige Rapp. 1960. N 111. P. 87.

14. Sieburth J. McN. Studies on algal substances in the sea. III. The production of extracellular organic matter by littoral marine algae // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1969. V. 3. P. 290–309.

15. Sieburth J. McN., Jensen A. Studies on algal substances in the sea. II. The formation of geldstoff (humic material) by exudates of Phaeophyta // Journal of Experimental Marine Biology and Ecology. 1969. V. 3. P. 275–289.

16. Klinduh M. P., Obluchinskaya E. D. Sravnitelnoe issledovanie himicheskogo sostava buryh vodorosley *Fucus vesiculosus* i *Ascophyllum nodosum* [Comparative study of the chemical composition of brown algae *Fucus vesiculosus* and *Ascophyllum nodosum*] // Vestnik MGTU. 2013. V. 16, N 3. P. 466–471.

17. Malavenda S. V., Komrakova D. G., Malavenda S. S. Izmeneniya struktury litoralnyh fitotsenozov Murmana pri antropogennom vozdeystvii [Changes of structure of littoral phytocenoses of the Kola Bay caused by anthropogenic influence] // Vestnik MGTU. 2013. V. 16, N 3. P. 486–492.

18. Il'in G. V., Moiseev D. V., Shirokolobov D. V., Deryabin A. A., Pavlova L. G. Gidrologicheskiy rezhim guby Zelenetskaya, Vostochnyi Murman [Long-term dynamics of hydrological conditions of the Zelenetskaya Bay, East Murman] // Vestnik MGTU. 2016. V. 19, N 1/2. P. 268–277.

19. Masaru Terasaki, Chikara Kawagoe, Atsushi Itoet [et al.]. Spatial and seasonal variations in the biofunctional lipid substances (fucoxanthin and fucosterol) of the laboratory-grown edible Japanese seaweed (*Sargassum horneri* Turner) cultured in the open sea. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319562X16000115>.

20. Boulom S., Robertson J., Hamid N., Ma Q., Lu J. Seasonal changes in lipid, fatty acid, α -tocopherol and phytosterol contents of seaweed, *Undaria pinnatifida*, in the Marlborough Sounds, New Zealand // Food Chemistry. 2014. V. 161, N 15. P. 261–269.

21. Honya M., Kinoshita T., Ishikawa M., Mori H., Nisizawa K. Seasonal variation in the lipid content of cultured *Laminaria japonica*: Fatty acids, sterols, b-carotene and tocopherol // Journal of Applied Phycology. 1994. V. 6. P. 25–29.

22. Popov S. S., Marekov N. L., Konaklieva M. I., Panayotova M. I., Dimitrova-Konaklieva S. Sterols from some Black Sea *Ulvaceae* // Phytochemistry. 1985. V. 24, N 9. P. 1987–1990.

Сведения об авторах

Ткач Анна Васильевна – ул. Владимирская, 17, г. Мурманск, Россия, 183010; Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, стажер-исследователь; e-mail: tav.mmbi@yandex.ru

Ткач А. В. – 17, Vladimirskaia Str., Murmansk, Russia, 183010; Murmansk Marine Biological Institute KSC RAS, Research Assistant; e-mail: tav.mmbi@yandex.ru

Облучинская Екатерина Дмитриевна – ул. Владимирская, 17, г. Мурманск, Россия, 183010; Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, канд. фарм. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: okaterine@yandex.ru

Obluchinskaya E. D. – 17, Vladimirskaia Str., Murmansk, Russia, 183010; Murmansk Marine Biological Institute KSC RAS, Cand. of Pharm. Sci., Leading Researcher; e-mail: okaterine@yandex.ru

A. V. Tkach, E. D. Obluchinskaya

Sterols and polyphenols of fucoïds from the Murmansk coast of the Barents Sea

The results of polyphenols and sterols content in fucus algae from the Murmansk coast of the Barents Sea have been presented. Maximum concentrations of polyphenols (7.06–9.62 %) have been found in all of fucus algae from the Lodeynaya Bay characterized by the highest levels of heavy metal contamination. While comparing Fucoïds of Murman by content of polyphenols it has been shown that the minimum values are typical for *A. nodosum* (1.5–3.3 %), higher concentrations (an average of 1.7–2.0 times higher) – for representatives of *F. vesiculosus* and *F. serratus*. The character of changes in the content of total polyphenols in fucus algae of Murman has been studied by three-way multivariate analyses of variance (MANOVA). It has been shown that the degree of salinity of sea water is most significant. The factor of the habitat of algae (the complex of individual abiotic characteristics of the specific location) has had a smaller influence. Seasonal factor has turned out to be insignificant in relation to the dynamics of accumulation of polyphenols for all investigated Fucoïds. However, the detailed study of each species of algae has revealed a seasonal dependence of the polyphenols content for the two species from the Kola Bay, namely representatives of *Fucus vesiculosus* and *Fucus distichus* accumulate polyphenols in spring. The most significant influence on the total polyphenols content of algae from Murman has interaction of habitat factors, salinity and season (38.75 %). It has been established that *Fucus vesiculosus* has the most quantities of fucosterol, total polyphenols and the amount of extractive substances in comparison with other species of the Barents Sea flora, such as *F. serratus*, *F. distichus* and *A. nodosum*. It has been shown that the algae growing in the Yarnyshnaya Bay (Eastern coast of the Barents Sea) contain two times more fucosterol and polyphenols than those living in the Belokamennaya Bay, 13 times more than the algae from the cape Abram-Mys.

Key words: fucus algae, polyphenols, phloroglucinol, fucosterol, abiotic factors, Barents Sea.