

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ceratophyllum demersum L.

ВО ВРЕМЯ ПЛОДОНОШЕНИЯ

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла водного растения *Ceratophyllum demersum* (или роголистника темно-зеленого) произрастающего на территории России. Выявлено 121 и идентифицировано 114 летучих низкомолекулярных органических веществ, относящихся к разным группам химических соединений, среди которых преобладали альдегиды (26,2 %), эфиры (24,9 %), спирты (19,4 %) и кетоны (14 %). Особое внимание уделено обсуждению указанных веществ с выраженной биологической и экологической функцией.



Введение

На современном этапе развития водной экологии стал очевидным тот факт, что летучие низкомолекулярные органические вещества (**ЛНОВ**), синтезируемые водными растениями (макрофиты и водоросли), участвуют в регуляции разнообразных процессов взаимодействия между водными организмами [1-3]. Функциональная роль ЛНОВ, продуцируемых макрофитами, чрезвычайно разнообразна: 1) защитная роль; 2) привлечение; 3) роль информационных медиаторов; 4) питательная среда и стимуляция деятельности микроорганизмов, обитающих на поверхности растений и в воде; 5) аллелопатическая роль; 6) антимикробная активность и подавление патогенных организмов [4, 5]. К сожалению, изучению ЛНОВ макрофитов и их роли в водных экосистемах в России в настоящее время уделяется крайне мало внимания. Между тем, в мире эта область исследований активно развивается [4, 6, 7]. Многие ЛНОВ, выделяемые из растений в составе эфирного

Е.А. Курашов*,
доктор биологических наук, доцент, заведующий лабораторией гидробиологии, ФГБУН Институт озераведения Российской академии наук, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

масла, широко используются в фармакологии, медицине, косметологии, так как обладают выраженными антибактериальными, антифунгальными, иммуностимулирующими и другими полезными свойствами. В основном, биологически активные эфирные масла получают из наземных растений, водные макрофиты в этом отношении исследованы слабо. *Ceratophyllum demersum* L. (роголистник темно-зеленый) – многолетнее водное растение без корней, закрепляющееся в грунте с помощью нижних мутовок листьев [8]. Этот вид широко распространен, часто формирует плотные заросли, являясь доминирующим видом макрофитных ассоциаций в разнообразных водоемах. *C. demersum* содержит до 17 % белков, является естественным кормом для водных промысловых грызунов и водоплавающей птицы. В смеси с мучной пылью он может служить пищей для домашних уток и гусей [9].

* Адрес для корреспонденции: evgeny_kurashov@mail.ru

Литературных данных о компонентном составе ЛНОВ роголистника темно-зеленого крайне мало, имеется лишь публикация о компонентном составе эфирного масла *S. demersum*, произрастающего на территории Китая [10]. Авторы изучили аллелопатическую активность эфирного масла *S. demersum* в отношении *Microcystis aeruginosa* (Kützing) Kützing [11]. Сообщается также о медицинском значении этого растения, т.к. оно используется в традиционной китайской и индийской медицине [10].

Цель работы – исследование компонентного состава ЛНОВ роголистника темно-зеленого, произрастающего в Северо-Западном регионе России. Сведения о компонентном составе ЛНОВ *S. demersum* будут способствовать пониманию экологической роли данного вида в водных экосистемах, а также его многоплановому практическому использованию.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – роголистник темно-зеленый, произрастающий на территории России в Северо-Западном регионе (г. Санкт-Петербург, пруды Парка Победы). Сбор растений (только вегетативные части) производился в конце июля 2011 г. в фазу плодоношения.

Собранные и промытые растения сушили в затемненном помещении без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния.

ЛНОВ в составе эфирного масла из высушенных растений получали стандартным методом Клевенджера путем перегонки растительного материала (40 г) с водяным паром [12] в течение 6 ч. Перед перегонкой высушенный растительный материал измельчался в блендере Waring BB-25ES до порошкообразного состояния. Полученный

Ю.В. Крылова,
кандидат географических наук, доцент кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

Г.Г. Митрукова,
аспирант, ФГБУН Институт озераведения Российской академии наук

дистиллят экстрагировали гексаном и хранили в морозильной камере.

Состав эфирных масел изученного вида макрофита выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку Thermo TR-5ms SQC 15 м × 0,25 мм с фазой ID 0,25 мкм. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30-580 m/z) в программированном режиме температур (35 °С – 3 мин, 2 °/мин до 60 °С – 3 мин, 2 °/мин до 80 °С – 3 мин, 4 °/мин до 120 °С – 3 мин, 5 °/мин до 150 °С – 3 мин, 15 °/мин до 240 °С – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием библиотек масс-спектров «NIST-2005» и «Wiley». Количественный анализ выполняли с использованием внутренних стандартов (декафлуоробензофенона, бензофенона и метилстеарата).

Результаты и их обсуждение

Исследование качественного и количественного состава ЛНОВ *S. demersum* (табл. 1) показало, что его эфирное масло содержит 121 компонент, из которых было идентифицировано 114 веществ (98,67% от общего количества эфирного масла). Для *S. demersum*, произрастающего на территории Китая, было идентифицировано 56 соединений (всего обнаружено 57 веществ), которые в сумме составляли 89,5% от общего количества эфирного масла [10]. Учитывая эти результаты, можно сделать вывод, что вне зависимости от места произрастания макрофитов в компонентном составе эфирного масла имеются общие вещества (28 соединений) (табл. 1), но их количественное



содержание варьирует. Так, например, содержание гексаналя (5,4 %) и 6,10-диметил-2-ундеканола (0,6 %) в образцах *C. demersum*, произрастающих на территории России и Китая, оказалось одинаковым, а диизобутилфталата (4,4 % и 5 %) и гептаналя (1,2 % и 1,7 %) близким. В то же время, доли в эфирном масле таких наиболее обильных веществ как пентадеканаль (11,1 % и 3,3 %, соответственно), дибутилфталат (9,2 % и 1 %), 2-пентадеканон, 6,10,14-триметил (6,3 % и 2,8 %), дигидроактинидиолид (0,6 % и 3,7 %) отличались значительно. Отличия прослеживаются и в относительном содержании других веществ (табл. 1).

Причиной обнаружения значительно большего количества веществ в нашем образце могут быть как методические отличия в выделении соединений (для экстракции мы использовали гексан, а не диэтиловый эфир), так и тот факт, что в различных условиях окружающей среды, в том числе в зависимости от определенного биотического окружения, растения способны синтезировать различное число органических соединений, выполняющих необходимые в данный момент функции [1-4]. Не исключено также, что сравниваемые растения находились в различных фазах индивидуального развития, т.к. в цитируемой статье [10] нет указания на соответствующую фазу вегетации *C. demersum*.

Сравнивая содержание основных групп органических веществ в образцах *C. demersum*, произрастающего на территории России и Китая [10] (табл. 2), можно отметить, что в российском образце преобладали альдегиды, эфиры и спирты, а в китайском – полифункциональные соединения, кетоны и альдегиды.

Таблица 2

Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп веществ в образцах *C. demersum*, произрастающего на территории России (I) и Китая (II) [10].

Группа веществ	I	II
альдегиды	26,17	16
эфиры	24,85	10,3
спирты	19,39	4,8
кетоны	13,95	20,8
углеводороды	7,82	3,2
ароматические углеводороды	2,61	7,1
полифункциональные соединения	3,26	25
неизвестные соединения	1,95	12,8

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла *C. demersum* во время плодоношения. (RT – время удерживания, мин; ИК – индекс Ковача; % – доля вещества в эфирном масле; C_{cp} – концентрация вещества в сухом растении, мг/г)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C_{cp}
1	циклопентанол, 1-метил-	$C_6H_{12}O$	2,35	806	1,35	0,00079
2	гексаналя	$C_6H_{12}O$	2,5	812	5,40 (5,4)	0,00315
3	2-гексанол	$C_6H_{14}O$	2,57	814	0,37	0,00022
4	2(5H)-фуранон, 5-метил-	$C_5H_6O_2$	3,42	848	0,06	0,00003
5	циклопентанон, 3-метил-	$C_6H_{10}O$	3,45	849	0,07	0,00004
6	2-гексен-1-ол, (E)-	$C_6H_{12}O$	3,63	857	0,58	0,00034
7	1-гексанол	$C_6H_{14}O$	4,21	880	0,28 (1,9)	0,00016
8	2-гептанон	$C_7H_{14}O$	4,76	902	1,03 (0,4)	0,00060
9	4-гептеналь	$C_7H_{12}O$	5,03	912	0,91	0,00053
10	гептаналя	$C_7H_{14}O$	5,1	915	1,22 (1,7)	0,00071
11	2-фуранметанол, тетрагидро-	$C_5H_{10}O_2$	5,61	927	0,05	0,00003
12	бензальдегид	C_7H_6O	7,21	964	0,45	0,00026
13	трисульфид, диметил-	$C_2H_6S_3$	7,31	966	0,27	0,00016
14	1-октен-3-ол	$C_8H_{16}O$	8,53	994	0,12	0,00007
15	3-октанон, 2-метил-	$C_9H_{18}O$	8,76	1000	0,50	0,00029
16	фуран, 2-пентил-	$C_9H_{14}O$	8,89	1003	0,87	0,00051
17	2-октанон	$C_8H_{16}O$	9,01	1005	0,29	0,00017
18	цис-2-(2-пентенил) фуран	$C_9H_{12}O$	9,37	1014	0,05	0,00003
19	октаналя	$C_8H_{16}O$	9,56	1017	0,03 (0,1)	0,00002
20	1,3-гексадиен, 3-этил-2-метил-	C_9H_{16}	10,76	1038	0,03	0,00002
21	циклогексанон, 2,2,6-триметил-	$C_9H_{16}O$	10,87	1040	0,09	0,00005
22	3, 5, 5-Триметил-3-циклогексен-1-он; [β-изофорон]	$C_9H_{14}O$	11,41	1049	0,03 (0,7)	0,00002
23	бензолацетальдегид	C_8H_8O	11,52	1051	0,06 (0,8)	0,00004
24	3,5-октадиен-2-ол	$C_8H_{14}O$	11,65	1054	0,12	0,00007
25	цис-5-метил-2-изопропил-2-гексен-1-ал	$C_{10}H_{18}O$	11,79	1056	0,02	0,00001
26	3, 5, 5-Триметил-2-циклогексен-1-он; [изофорон]	$C_9H_{14}O$	12,34	1066	0,04 (0,6)	0,00002
27	2-октеналя	$C_8H_{14}O$	12,62	1070	0,15	0,00009
28	бензальдегид, 2-метил-	C_8H_8O	12,8	1074	0,13	0,00008
29	3,5-октадиен-2-он, (E,E)-	$C_8H_{12}O$	13,57	1087	0,07	0,00004
30	2-циклогексен-1-он, 4-(1-метилэтил)-	$C_9H_{14}O$	13,65	1088	0,04	0,00002
31	1-октанол	$C_8H_{18}O$	13,79	1091	0,07	0,00004
32	3,5-октадиен-2-он (изомер)	$C_8H_{12}O$	14,8	1108	0,29 (0,2)	0,00017

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
33	циклогексанол, 2,6-диметил-	C ₈ H ₁₆ O	15,13	1114	0,39 (2,9)	0,00023
34	1-циклогексен-4-карбоксальдегид, 1-метил-	C ₈ H ₁₂ O	15,32	1117	0,11	0,00006
35	нонаналь	C ₉ H ₁₈ O	15,42	1118	0,14 (1)	0,00008
36	(3E)-6-метилгепта-3,5-диен-2-он	C ₈ H ₁₂ O	15,53	1119	0,08	0,00005
37	циклогексанон, 2-метилен-5-(1-метилэтил)-	C ₁₀ H ₁₆ O	16,15	1127	0,08	0,00005
38	3,4,8-триметил-нон-2-еналь	C ₁₂ H ₂₂ O	18,2	1154	0,07	0,00004
39	1,3-циклогексадиен-1-карбоксальдегид, 2,6,6-триметил; [сафраналь]	C ₁₀ H ₁₄ O	21,99	1203	0,09 (0,3)	0,00005
40	додекан	C ₁₂ H ₂₆	22,84	1214	0,07 (0,9)	0,00004
41	деканаль	C ₁₀ H ₂₀ O	23,22	1219	0,10 (0,2)	0,00006
42	1-циклогексен-1-карбоксальдегид, 2,6,6-триметил; [β-циклоцитраль]	C ₁₀ H ₁₆ O	23,52	1223	0,15 (0,5)	0,00009
43	1-циклогексен-1-ацетальдегид, 2,6,6-триметил-	C ₁₁ H ₁₈ O	26,19	1259	0,04	0,00002
44	неидентифицированное m/z ? [M ⁺], 84 (100)	-	35,42	1391	0,06	0,00004
45	3-метил-2-(2-пентенил)-2-циклопентен-1-он; [цис-жасмон]	C ₁₁ H ₁₆ O	36,41	1406	0,18	0,00011
46	тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	36,82	1413	0,44 (0,2)	0,00026
47	2-ундеканон, 6,10-диметил-	C ₁₃ H ₂₆ O	37,02	1417	0,60 (0,6)	0,00035
48	(4,4,7а-триметил-2,4,5,6,7,7а-гексагидро-1-бензофуран-2-ил)метанол	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	37,26	1423	0,03	0,00002
49	4-(2,6,6-триметил-2-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [α-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	37,64	1432	0,38 (0,6)	0,00022
50	2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	37,82	1436	0,04	0,00002
51	6,10-диметил-5,9-ундекадиен-2-он; [геранилацетон]	C ₁₃ H ₂₂ O	39,04	1465	0,29 (0,5)	0,00017
52	3-циклогексен-1-метанол, α,α,4-триметил-, пропаноат; [α-терпинеол]	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	39,47	1476	0,03	0,00002
53	2,6-ди(терт-бутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	39,77	1483	0,33	0,00019
54	4-(2,6,6-триметил-1-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [β-ионон]	C ₁₃ H ₂₀ O	40,07	1490	2,34 (7,6)	0,00137

Основными веществами (содержание свыше 4 %) в исследованном нами образце были пентадеканаль (11,07 %), дибутилфталат (9,19 %), 1-тетрадеканол (6,51 %), 2-пентадеканон, 6,10,14-триметил (6,26 %), гексаналь (5,4 %), фитол (4,93 %), метил октадеканоат (4,81 %) и диизобутилфталат (4,43 %).

Среди выявленных ЛНОВ особого внимания заслуживают компоненты, обладающие выраженной биологической активностью (антимикробное, противовирусное, фунгицидное действие, участие в аллелопатических взаимодействиях, выполняющие защитные и медиаторные функции и т.д.). В частности, антимикробная и противовирусная активность характерна для мангола, производных фенола, бензальдегида [13].

Фунгицидные и антимикробные свойства гексаналя и гексанола описаны в работах [14, 15]. Кроме того, гексаналь играет исключительно важную роль в формировании механизмов защиты растений от внешних повреждений, в том числе со стороны растительных организмов [16, 17]. Другие обнаруженные нами альдегиды также играют активную защитную роль [18]. Сафраналь и цис,цис,цис-7,10,13-гексадекатриеналь выполняют важную регулируемую роль в трофических цепях в водных экосистемах [19]. Показано, что C₆ альдегиды, спирты, эфиры и кетоны, продуцируемые растениями и выделяемые в окружающую среду, могут вносить серьезный вклад в обогащение атмосферы [18, 20, 21]. О защитной и отпугивающей роли 2-гептанона сообщается в [22]. Бромированные формы 2-гептанона защищают морские водоросли от бактериального обрастания [23].

Многие ЛНОВ, синтезируемые *C. demersum* с длиной цепи от C₅ до C₁₀, обладают выраженным запахом, их функции в водных экосистемах еще не до конца ясны и слабо изучены, однако по аналогии с наземными экосистемами можно предполагать, что они играют важную регулируемую роль, определяя стратегию взаимодействия макрофитов, водорослей, донных и планктонных беспозвоночных [19, 24, 25].

Внимания заслуживает обнаружение среди метаболитов роголистника цис-жасмона (табл. 1, рис. 1), являющегося аллелопатическим агентом и веществом, предотвращающим потребление растений насекомыми [26]. Вещества группы жасмонатов выступают в качестве информационных медиаторов, индуцирующих синтез веществ, ответственных за осуществление химической защиты против потребителей растений и патогенных микроорганизмов [27-30]. Жасмонаты способствуют увеличению устойчивости водо-

рослей против температурного стресса и инфекций [31]. Показано, что функции и результат воздействия жасмонатов на водоросли зависят от их концентрации. Так, при высоких концентрациях эти соединения могут выступать как самостоятельные аллелохимические агенты, уменьшая, например, численность клеток водорослей, концентрацию фотосинтетических пигментов, моносахаридов и других внутри- и внеклеточных метаболитов. При низких концентрациях жасмонаты выполняют сигнальную функцию, инициируя синтез различных веществ (в том числе высокомолекулярных), используемых растениями в ходе аллелопатических взаимодействий [32-34].

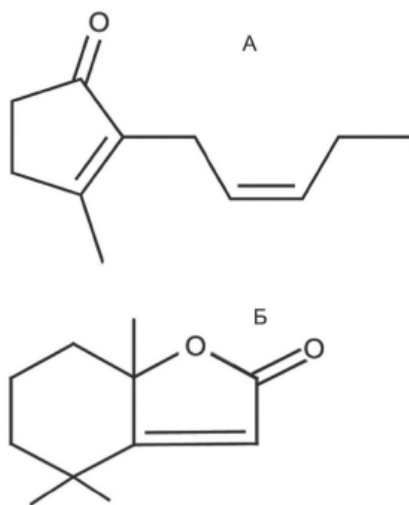


Рис. 1. Аллелохимические соединения из состава метаболитов *S. demersum*: цис-жасмон (А) и дигидроактинидиолид (Б).

Интересен факт обнаружения и в нашем образце и в китайском дигидроактинидиолида (рис. 1). Это вещество известно как активный аллелохимический агент, выделяемый в воду *Eleocharis* spp. и ингибирующий рост других водных растений, особенно водорослей [35]. Кроме того, оно содержится во многих наземных растениях [36, 37]. Обладая привлекательным слегка охлаждающим запахом, выступает в качестве феромона [38] для насекомых и даже для кошачьих [39].

В исследованном нами образце суммарная доля веществ, участвующие в синтезе и распаде каратиноидов (α -ионон, β -ионон, сафраналь, дигидроактинидиолид, геранилацетон) была довольно высока (3,7 %), но значительно ниже, чем в роголистнике, произрастающем на территории Китая (12,4 %) [10]. Вещества этого ряда, по-видимому, выполняют различные функции в водных и наземных растениях, в том числе защиту от ультрафиолетовой радиации [40] и контроль развития окружающих организмов в ходе аллелопатических взаимодействий [32-34].

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C_{cp}
55	пентадекан	$C_{15}H_{32}$	40,95	1511	0,79	0,00046
56	фенол, 2,6-бис(1,1-диметилэтил)-4-метил-; [ионол]	$C_{15}H_{24}O$	41,13	1516	0,26	0,00015
57	2(4H)-бензофуранон, 5,6,7,7a-тетрагидро-4,4,7a-триметил-; [дигидроактинидиолид]	$C_{11}H_{16}O_2$	41,28	1519	0,56 (3,7)	0,00033
58	4-(2-метил-3-оксоциклогексил)бутаналь	$C_{11}H_{18}O_2$	41,38	1522	1,51	0,00088
59	8a-метилгексагидро-1,8(2H,5H)-нафталендион	$C_{11}H_{16}O_2$	41,55	1526	0,54	0,00031
60	Адамantan-1-илметил хлорацетат	$C_{13}H_{19}ClO_2$	42,22	1542	0,08	0,00004
61	4-метил-1-(2-тиенил)-1,3-пентандион	$C_{10}H_{12}O_2S$	42,6	1551	0,05	0,00003
62	1-додеканол, 3,7,11-триметил-	$C_{15}H_{32}O$	43,55	1573	0,10	0,00006
63	2-бутеналь, 2-метил-4-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)-	$C_{14}H_{22}O$	43,86	1581	0,16	0,00009
64	1-тридеканол	$C_{13}H_{28}O$	44,1	1586	0,52	0,00030
65	7-этинил-1,4a-диметил-4a,5,6,7,8,8a-гексагидро-2(1H)-нафталенон	$C_{14}H_{18}O$	44,25	1590	0,13	0,00008
66	(4S,5E,9R,10R)-9,10-эпокси-7-метилен-4-(1-метилэтил)-5-циклодецен-1-он	$C_{14}H_{20}O_2$	44,35	1592	0,07	0,00004
67	неидентифицированное m/z 202 [M^+], 66 (100)	-	44,55	1597	0,18	0,00011
68	1,4-метанбензоциклодецен, 1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-декагидро-(изомер)	$C_{15}H_{22}$	44,61	1599	0,03	0,00002
69	1,4-метанбензоциклодецен, 1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-декагидро-	$C_{15}H_{22}$	44,86	1605	1,90	0,00111
70	гексадекан	$C_{16}H_{34}$	45,15	1612	0,43	0,00025
71	тетрадеканаль	$C_{14}H_{28}O$	45,58	1623	2,74 (0,6)	0,00160
72	β -эудесмол	$C_{15}H_{26}O$	46,43	1647	0,15	0,00009
73	3,7,11-триметилдодекан-1-ол	$C_{15}H_{32}O$	46,83	1658	0,65	0,00038
74	Метил(7,7-диметил-1-оксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1H-инден-2-ил)ацетат	$C_{14}H_{20}O_3$	47,61	1679	0,23	0,00013
75	1-тетрадеканол	$C_{14}H_{30}O$	48,04	1691	6,51	0,00381
76	гептадекан	$C_{17}H_{36}$	48,74	1710	2,37 (0,9)	0,00138
77	пентадеканаль	$C_{15}H_{30}O$	49,12	1723	11,07 (3,3)	0,00647

Таблица 1 (продолжение)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
78	неидентифицированное m/z 232 [M ⁺], 106 (100)	-	49,57	1739	0,04	0,00002
79	4-фенилбутан-2-ил-бензол	C ₁₆ H ₁₈	49,87	1749	0,11	0,00007
80	фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	50,01	1754	0,71	0,00042
81	бензол, 1,3-бис(1,1-диметилэтил)-2-метокси-5-метил-	C ₁₆ H ₂₆ O	50,21	1761	0,27	0,00016
82	1,3-дифенилбутан-1-он	C ₁₆ H ₁₆ O	50,32	1765	0,12	0,00007
83	неидентифицированное m/z 248 [M ⁺], 105 (100)	C ₁₈ H ₃₈	50,51	1772	0,09	0,00005
84	1,1-диметил-3-фенил-2,3-дигидро-1-бензофуран	C ₁₆ H ₁₆ O	50,75	1780	0,19	0,00011
85	1-пентадеканол	C ₁₅ H ₃₂ O	51	1789	0,54	0,00031
86	1,5,6,7-тетраметил-3-фенилбисцикло[3.2.0]гепта-2,6-диен	C ₁₇ H ₂₀	51,09	1792	0,53	0,00031
87	неидентифицированное m/z ? [M ⁺], 194 (100)	-	51,4	1803	0,15	0,00009
88	октадекан	C ₁₈ H ₃₈	51,57	1809	0,64 (0,2)	0,00037
89	гексадеканаль	C ₁₆ H ₃₂ O	52,04	1824	0,21	0,00012
90	2-пентадеканон, 6,10,14-триметил-	C ₁₈ H ₃₆ O	53,07	1857	6,26 (2,8)	0,00366
91	бис(2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	53,72	1879	4,43 (5)	0,00259
92	1-гексадеканол, 2-метил-	C ₁₇ H ₃₆ O	54,25	1896	1,74	0,00102
93	цис,цис,цис-7,10,13-гексадекатриеналь	C ₁₆ H ₂₆ O	54,38	1900	2,63	0,00154
94	4,8,12-триметилтридекан-4-олид	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	54,57	1906	0,41	0,00024
95	тридекан, 2-фенил-	C ₁₉ H ₃₂	54,68	1910	1,33	0,00078
96	бутил 2-метилпропил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-изобутил фталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	54,83	1919	0,17	0,00010
97	3-метил-2-(3,7,11-триметилдодецил)фуран	C ₂₀ H ₃₆ O	54,93	1926	0,75	0,00044
98	Метил гексадеканоат	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	55,15	1941	0,05	0,00003
99	3,7,11,15-тетраметил-1-гексадецен-3-ол; [изофитол]	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	55,47	1960	0,43	0,00025
100	дибутил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дибутилфталат]	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	55,62	1973	9,19 (1)	0,00537
101	3,4А,7,7,10А-пентаметил-3-винилдодекагидро-1Н-бензо[F]хромен; [маноил-оксид]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,05	2002	0,63	0,00037
102	2,6-дифенилоксан	C ₁₇ H ₁₈ O	56,2	2013	0,69	0,00040

тических взаимодействий [41, 42]. Факт синтеза и выделения в окружающую среду β-иона и геранилацетона установлен также у красных и зеленых водорослей [41]. В работе [11] показано, что эфирное масло *C. demersum* имеет очень сильное ингибирующее действие против сине-зеленой водоросли *Microcystis aeruginosa*, причем эфирное масло, полученное из сырых растений, превосходило таковое, полученное из высушенного сырья. По-видимому, различия были связаны с преобладанием в масле из сырых растений фталатов (44,1 %) и неидентифицированного соединения (16,4 %), в то время как, в эфирном масле из сухих растений концентрация фталатов падала до 16,4 %. В исследованном нами эфирном масле из сухих растений *C. demersum*, произрастающего на территории России, доля фталатов составила близкую величину 14,36 %.

В нашем образце фталаты представлены целым рядом соединений, начиная с диизобутилфталата (RT=53,72) и заканчивая бис(2-этилгексил)фталатом (RT=60,21) (табл. 1). Фталаты используются в химической промышленности и чаще всего рассматриваются как загрязнители окружающей среды. Между тем показано, что растения, актиномицеты и грибы также способны синтезировать эти вещества, участвующие в аллелопатических взаимодействиях и выполняющие защитные функции [43-45]. Наши результаты, по-видимому, указывают на аналогичную способность и у *C. demersum*. Происхождение некоторых веществ в составе эфирного масла роголистника не совсем понятно. Так, например, кетон 2,6-ди(тертбутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он (синтетический аналог – ирганокс 1076) с довольно высокой токсичностью [46] относят к загрязнителям окружающей среды [47, 48]. В то же время, присутствие его в поверхностных водах может быть связано и с природным происхождением, как, например, в термальных источниках [49]. Это вещество может быть продуктом разложения водной растительности [50]. Оно также выявлено в составе метаболитов в листьях табака [51] и обнаружено в достаточно высоких концентрациях в речных водах Ямало-Ненецкого автономного округа [52].

Заключение

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла *C. demersum*, произрастающего на территории России, позволивший выявить 121 и идентифицировать 114 ЛНОВ, относящих-

ся к разным группам химических соединений, среди которых преобладали альдегиды, эфиры, спирты и кетоны. Многие из обнаруженных ЛНОВ, по-видимому, выполняют разнообразные функции в регулировании развития *S. demersum* с учетом состояния окружающей среды и взаимоотношений с другими водными организмами. Эти вопросы требуют дальнейших, в том числе экспериментальных, исследований.

Литература

- Inderjit. Algal Allelopathy / Inderjit, Dakshini K.M.M. // The Botanical Review. 1994. V. 60, № 2. P. 182-196.
- Chemical ecology of plants: allelopathy in aquatic and terrestrial ecosystems / Inderjit, Mallik A.U. (eds). Basel: Birkhäuser Verlag, 2002. 272 p.
- Allelopathy: a physiological Process with ecological implications / Reigosa, M.J., Pedrol, N., Gonzales, L. (eds). Springer Dordrecht, The Netherlands. 2006. 637 p.
- Fink P. Ecological functions of volatile organic compounds in aquatic systems // Marine and Freshwater Behaviour and Physiology. 2007. V. 40, № 3. P. 155–168.
- Курашов Е.А. Теоретические и практические аспекты изучения метаболитов макрофитов и их роли в пресноводных экосистемах / Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова, Г.Г. Митрукова // Материалы I(VII) Междунар. конф. по водным макрофитам «Гидробиотаника 2010». Ярославль: «Принт Хаус». 2010. С. 176-178.
- Hu H. Algal-bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes—A review / Hu H., Hong Y. // Front. Environ. Sci. Engin. China. 2008. V. 2, № 4. P. 421–438.
- Macías F.A. Allelopathic agents from aquatic ecosystems: potential biopesticides models / Macías F.A., Galindo J.L.G., García-Díaz M.D., Galindo J.C.G. // Phytochem. Rev. 2008. V. 7. P. 155–178.
- Белавская А.П. Водные растения России и сопредельных государств // Тр. Ботан. ин-та им. В.Л. Комарова. СПб., 1994. Вып. 11. 64 с.
- Матвеев В.И. Экология водных растений: учебное пособие / В.И. Матвеев, В.В. Соловьева, С.В. Саксонов. 2-е изд. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2005. 282 с.
- Qiming X. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L. / Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. // Flavour Fragr. J. 2006. V. 21. P. 524–526.
- Qiming X. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on

Таблица 1 (окончание)

№	Вещество	Формула	RT	ИК	%	C _{ср}
103	3,7,11,15-тетраметил-1,6,10,14-гексадекатетраен-3-ол; [геранилиналоол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,36	2029	0,24	0,00014
104	4-изопропил-1,7,11-триметил-2,7,11-циклотетрадекатриен-1-ол; [танбергол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,51	2044	0,32	0,00018
105	5-(5,5,8a-триметил-2-метилендекагидро-1-нафталенил)-3-метил-1-пентен-3-ол; [маноол]	C ₂₀ H ₃₄ O	56,58	2051	0,42	0,00025
106	бутил 2-пентил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-пентил фталат]	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	56,71	2064	0,14	0,00008
107	неидентифицированное <i>m/z</i> 252 [M ⁺], 116 (100)	-	56,93	2086	0,34	0,00020
108	5-(7a-изопропенил-4,5-диметилоксигидро-1H-инден-4-ил)-3-метил-2-пентеналь	C ₂₀ H ₃₂ O	57,08	2101	0,29	0,00017
109	генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	57,13	2106	0,64	0,00037
110	3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол (фитол)	C ₂₀ H ₄₀ O	57,26	2121	4,93	0,00288
111	Метил октадеканоат	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	57,38	2136	4,81	0,00281
112	5-додецилоксолан-2-он	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	57,48	2149	1,10	0,00065
113	неидентифицированное <i>m/z</i> 260 [M ⁺], 194 (100)	-	57,63	2167	0,47	0,00028
114	1,18-нонадекадиен-7,10-дион	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	57,76	2183	0,52	0,00030
115	андроста-4,6-диен-17-ол-3-он ацетат	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	58,01	2215	0,21	0,00012
116	трикозан	C ₂₃ H ₄₈	58,63	2306	0,29	0,00017
117	этил 1,4a-диметил-7-пропан-2-ил-2,3,4,4b,5,9,10,10a-октагидрофенантрен-1-карбоксилат	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	58,88	2346	0,10	0,00006
118	4,8,12,16-тетраметилгептадекан-4-олид	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	58,96	2359	0,16	0,00009
119	пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	59,86	2503	0,12	0,00007
120	бис (2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [бис(2-этилгексил) фталат]	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	60,21	2551	0,43	0,00025
121	гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	61,56	2703	0,07	0,00004
ВСЕГО					100,00	0,05847

Примечания: 1) курсивом выделены вещества, совпадающие с веществами эфирного масла *S. demersum*, произрастающего на территории Китая (КНР) [10]; их процентное содержание указано в скобках в графе относительного содержания веществ; 2) для некоторых веществ в квадратных скобках указаны тривиальные или наиболее часто употребляемые наименования; 3) «-» – формула неизвестна.

- Microcystin aeruginosa / Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. // *Acta Ecologica Sinica* 2006. V. 26. № 11. P. 3549-3554.
12. ГОСТ 24027.2–80 Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М.: Изд-во стандартов, 1980. 31 с.
13. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 664 с.
14. Lanciotti R. Application of Hexanal, (E)-2-Hexenal, and Hexyl Acetate To Improve the Safety of Fresh-Sliced Apples / Lanciotti R., Belletti N., Patrignani F., Gianotti A., Gardini F., Guerzoni M.-E. // *J. Agric. Food Chem.* 2003. V. 51. P. 2958–2963.
15. Рощина В.Д. Выделительная функция высших растений / В.Д. Рощина, В.В. Рощина М.: Наука, 1989. 214 с.
16. Fall R. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry / Fall R., Karl T., Hansel A., Jordan A., Lindinger W // *Journal of Geophysical Research.* 1999. V. 104. № D13. P. 15963–15974.
17. Arimura G. Chemical and Molecular Ecology of Herbivore-Induced Plant Volatiles: Proximate Factors and Their Ultimate Functions / Arimura G., Matsui K., Takabayashi J. // *Plant Cell Physiol.* 2009. V. 50. № 5. P. 911–923.
18. Hu Z. Aldehyde Volatiles Emitted in Succession from Mechanically Damaged Leaves of Poplar Cuttings / Hu Z., Shen Y., Luo Y., Shen F., Gao H., Gao R. // *Journal of Plant Biology.* 2008. V. 51. № 4. P. 269-275.
19. Watson S.B., Caldwell G., Pohnert G. Fatty Acids and Oxylipins as Semiochemicals // *Lipids in Aquatic Ecosystems* / Watson S.B., Caldwell G., Pohnert G. // Arts M.T., Brett M.T., Kainz M.J., eds. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. P. 65-91.
20. Hatanaka A. The biogenesis of green odour by green leaves // *Phytochemistry.* 1993. V. 34. P. 1201–1218.
21. Arey J. The emission of (Z) -3-hexen-1-ol, (Z) -3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species / Arey J., Winer A. M., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D., Morrison C. L. // *Atmos. Environ. Part A.* 1993. № 25A. P. 1063–1075.
22. Balderrama N. Different functions of two alarm substances in the honeybee / Balderrama N., Nunez J., Guerrieri F., Giurfa M. // *J. Comp. Physiol. A.* 2002. V. 188. P. 485–491.
23. Nylund G.M. Seaweed defence against bacteria: a poly-brominated 2-heptanone from the red alga *Bonnemaisonia hamifera* inhibits bacterial colonization / Nylund G.M., Cervin G., Persson E., Hermansson M., Steinberg P.D., Pavia H. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2008. V. 369. P. 39-50.
24. Watson S.B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity // *Phycologia.* 2003. V. 42. № 4. P. 332-350.
25. Jüttner F. Odour compounds of the diatom *Cocconeis scutellum*: effects on benthic herbivores living on *Posidonia oceanica* / Jüttner F., Messina P., Patalano C., Zupo V. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2010. V. 400. P. 63-73.
26. Pickett J.A. cis-Jasmone as an allelopathic agent through plant defence induction / Pickett J.A., Birkett M.A., Bruce T.J.A., Chamberlain K., Gordon-Weeks R., Matthes M.C., Moraes C.B., Napier J.A., Smart L.E., Wadhams L.J., Woodcock C.M. Электронный ресурс: http://www.regional.org.au/au/allelopathy/2005/1/3/2481_pickettja.htm.
27. Arnold T.M. Evidence for methyl jasmonate-induced phlorotannin production in *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) / Arnold T.M., Targett N.M., Tanner C.E., Hatch W.I., Ferrari K.E. // *J. Phycol.* 2001. V. 37. P. 1026–1029.



28. Wittstock U. Constitutive plant toxins and their role in defense against herbivores and pathogens / Wittstock U., Gershenzon J. // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2002. V. 5. P.300–307.
29. Michael A. Birkett. Woodcock New roles for cis-jasmone as an insect semiochemical and in plant defense / Michael A. Birkett, Colin A.M. Campbell, Keith Chamberlain, Emilio Guerrieri, Alastair J. Hick, Janet L. Martin, Michaela Matthes, Johnathan A. Napier, Jan Pettersson, John A. Pickett, Guy M. Poppy, Eleanor M. Pow, Barry J. Pye, Lesley E. Smart, George H. Wadhams, Lester J. Wadhams, Christine M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2000. V. 97, № 16. P. 9329–9334.
30. Bi H.H. Rice allelopathy induced by methyl jasmonate and methyl salicylate / Bi H.H., Zeng R.S., Su L.M., An M., Luo S.M. // *J. Chem. Ecol.* 2007. V. 33. P. 1089-1103.
31. Christov C. Influence of temperature and methyl jasmonate on *Scenedesmus incrustatus* / Christov C., Pouneva I., Bozhkova M., Toncheva T., Fournadzieva S., Zafirova T. // *Biol. Plant.* 2001. Vol. 44. P. 367–371.
32. Czerpak R. Jasmonic acid affects changes in the growth and some components content in the alga *Chlorella vulgaris* / Czerpak R., Piotrowska A., Szulecka K. // *Acta Physiologiae Plantarum.* 2006. V. 28, № 3. P. 195-203.
33. Piotrowska A. Changes in the Growth, Chemical Composition, and Antioxidant Activity in the Aquatic Plant *Wolffia arrhiza* (L.) Wimm. (Lemnaceae) Exposed to Jasmonic Acid / Piotrowska A., Bajguz A., Czerpak R., Kot K. // *J. Plant. Growth. Regul.* 2010. V. 29. P. 53–62.
34. Кирпенко Н.И. Экзогенные метаболитные комплексы двух синезеленых водорослей в моно- и смешанной культурах / Н.И. Кирпенко, Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова // *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол.* 2010. № 2(43). С. 241- 244.
35. Ashton F.M. Spike-rush (*Eleocharis* spp.): a source of allelopathic for the control of undesirable aquatic weeds / Ashton F.M., Ditomasco J.M., Anderson L.W.J. // *J. Aquat. Plant Managem.* 1984. V. 22. P. 52–56.
36. Bouvier F. Oxidative tailoring of carotenoids: a prospect towards novel functions in plants / Bouvier F., Isner J-C., Dogbo O., Camara B. // *Trends in Plant Science.* 2005. V. 10, № 4. P. 187-194.
37. Iordache A. Characterization of some plant extracts by GC–MS / Iordache A, Culea M., Gherman C., Cozar O. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 2009. V. 267. P. 338–342.
38. The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals // Электронный ресурс: <http://www.pherobase.com>.
39. Zhao Y. Essential oil of *Actinidia macrosperma*, a catnip response kiwi endemic to China / Zhao Y., Wang X., Wang Z., Lu Y., Fu C., Chen S. // *Journal of Zhejiang University – Science B.* 2006. V. 7. № 9. P. 708-712.
40. Lamikanra O. Effect of storage on some volatile aroma compounds in fresh-cut cantaloupe melon / Lamikanra O., Richard O. A. // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50. P. 4043–4047.
41. Juttner F. Nor-carotenoids as the major volatile excretion products of *Cyanidium* // *Z. Naturforsch. (Sect. C).* 1979. V. 34. P. 186–191.
42. DellaGreca M. Isolation and Phytotoxicity of Apocarotenoids from *Chenopodium album* / DellaGreca M., Di Marino C., Zarrelli A., D'Abrosca B. // *J. Nat. Prod.* 2004. V. 67. P. 1492–1495.
43. Xuan T.D. Identification of Phytotoxic Substances from Early Growth of Barnyard Grass (*Echinochloa crusgalli*) Root Exudates / Xuan T.D., Chung M., Khanh T.D., Tawata S. // *J. Chem. Ecol.* 2006. V. 32. P. 895–906.
44. Roy R.N. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 / Roy R.N., Laskar S., Sen S.K. // *Microbiological Research.* 2006. V. 161, № 2. P. 121–126.

Ключевые слова:

Ceratophyllum demersum,
летучие
низкомолекулярные
органические
вещества,
газовая хромато-
масс-спектрометрия



45. Курашов Е.А. Компонентный состав низкомолекулярных органических веществ мицелия грибов *Trametes pubescens* и *Flammulina velutipes* / Е.А. Курашов, Е.П. Ананьева, Ю.В. Крылова // Микология и фитопатология. 2012. Т. 46. Вып. 2. (в печати).
46. Kupfer R. Lung toxicity and tumor promotion by hydroxylated derivatives of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) and 2-tert-butyl-4-methyl-6-iso-propylphenol: correlation with quinone methide reactivity / Kupfer R., Dwyer-Nield L.D., Malkinson A.M., Thompson J.A. // Chem Res Toxicol. 2002. V.15. № 8. P. 1106-12.
47. Labunska I. Russian refuse III. Investigation of organic and heavy metal contaminants input and distribution in selected rivers of the Russian Federation / Labunska I., Brigden K., Santillo D., Kiselev A., Johnston P. // Greenpeace Research Laboratories Technical Note. 2011. №.4. 32 p. Электронный ресурс: <http://www.greenpeace.to/greenpeace/wp-content/uploads/2011/09/Russian-Refuse-III.pdf>.
48. Brown D.R. Artificial Turf: Exposures to ground-up rubber tires. Athletic fields. Playgrounds. Gardening mulch. Environment and Human Health, Inc. 2007. 36 p.
49. Gonzalez-Barreiro C. Occurrence of soluble organic compounds in thermal waters by ion trap mass detection / Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Araujo-Nespereira P., Cid-Fernandez J.A., Simal-Gandara J. // Chemosphere. 2009. V. 75. P. 34–47.
50. Deroux J.M., Gonzalez C., Le Cloirec P., Kovacsik G. Analysis of extractable compounds in water by gas chromatography mass spectrometry: applications to surface water / Deroux J.M., Gonzalez C., Le Cloirec P., Kovacsik G. // Talanta. 1996. V. 43. P. 365–380.
51. Peng F. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves / Peng F., Sheng L., Liu B., Tong H., Liu S. // Journal of Chromatography A. 2004. V. 1040. № 1. P. 1–17.
52. Статистический анализ результатов мониторинга химического состава поверхностных вод Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Научный отчет TR-07-2003. Лаборатория статистического контроля качества, прикладной статистики и хемометрики / Воронеж, 2003. 50 с. Электронный ресурс: <http://www.igoraristov.narod.ru/references/TR07.pdf>.



E.A. Kurashov, Y.V. Krilova, G.G. Mitrukova

COMPONENT COMPOSITION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OF LOW MOLECULAR WEIGHT *CERATOPHYLLUM DEMERSUM* L

Gas chromatography-mass spectrometric analysis of essential oil of *Ceratophyllum demersum* growing in Russia has been performed for the first time. 121 volatile low-molecular organic substances were outlined, among

them 114 substances were identified. These substances belong to different groups of chemical compounds, including aldehydes (26.2%), esters (24.9%), alcohol (19.4%) and ketones (14%). Special attention is paid to the discussion of these substances with

pronounced biological and ecological function.

Key words: *Ceratophyllum demersum*, low molecular weight, volatile organic compounds, gas chromatography, mass spectrometry