

Компонентный СОСТАВ ЛЕТУЧИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ органических ВЕЩЕСТВ *Nuphar lutea* (*Nymphaeaceae*) в НАЧАЛЕ ВЕГЕТАЦИОННОГО СЕЗОНА

Впервые проведен хромато-масс-спектрометрический анализ эфирного масла *Nuphar lutea* (L.) Smith, произрастающей на территории России (отдельно для плавающих листовых пластинок и их черешков). Выявлено 139 летучих низкомолекулярных органических веществ (ЛНОВ), из которых идентифицировано 122. Среди ЛНОВ кубышки желтой (листовые пластинки и черешки) преобладали жирные кислоты (66 % и 19 %), спирты (11 % и 50 %) и эфиры (по 10 %). Наиболее обильными компонентами были гексадекановая кислота (48,75 % и 10,44 %) и манол (1,63 % и 44,79 %). Показано, что состав ЛНОВ плавающих листовых пластинок (92 компонента) и их черешков (103 компонента) значительно различается (только 55 общих веществ). Особое внимание уделено обсуждению ЛНОВ с выраженной биологической и экологической функцией.

Введение

Кубышка желтая (*Nuphar lutea* (L.) Smith) сем. *Nymphaeaceae* — обычное в озерах, старицах, реках и водохранилищах растение [1-3], встречается преимущественно на глубине 0,5–1 м, иногда до глубины 3–5 м и более [4, 5], обладает евро-западноазиатским умеренным ареалом [6].

Экосистемная роль кубышки в водоемах и водотоках значительна. Сообщества кубышки оказывают влияние на развитие погруженных растений и водных беспозвоночных, участвуют в процессах очищения воды, представляют интерес как ле-

Е.А. Курашов*,
доктор биологических наук, заведующий лабораторией гидробиологии, ФГБУН Институт озероведения Российской академии наук, профессор кафедры экологической безопасности и устойчивого развития регионов,

карственные и декоративные растения [4, 5, 7-13].

Известна активная фитонцидная и аллелопатическая деятельность кубышки — она способна подавлять развитие других растений, препятствует «цветению воды», угнетает патогенные организмы [11, 14, 15].

Наиболее хорошо известны состав и функции алкалоидов кубышки [16-20], при этом существует мнение, что именно алкалоиды являются основными аллелохимическими агентами *N. lutea* [21]. В то же время, состав летучих низкомолекулярных органических веществ (ЛНОВ) этого растения изучен слабо, а их экологическая роль явно недооценена.

Известно, что наибольшей биологической активностью растения характеризуются в начальный период вегетации, что обуславливает их наибольшую защищенность от растительоядных организмов [22]. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение состава ЛНОВ кубышки желтой (отдельно для листовых пластинок плавающих листьев и их черешков) в начальный период вегетационного сезона растений, а также рассмотрение их возможной экологические роли.

Материалы и методы исследования

Сбор растительного материала (плавающие листовые пластинки с черешками) проводился 19 мая 2010 г. на малой р. Ильд — притоке Рыбинского вдхр. (Ярославская обл., Некоузский р-н). Растения были собраны на одном из участков реки (N 57°53'32,0" E 038°03'40,7"), который характеризовался замедленной скоростью течения воды, вязким или-

*Адрес для корреспонденции: evgeny_kurashov@mail.ru

стым грунтом (толщина ила более 25 см) и поступлением богатых биогенами сточных вод с близлежащей животноводческой фермы.

В лабораторных условиях листовые пластинки и черешки кубышки тщательно очищали от загрязнений и обрастаний, после чего высушивали при комнатной температуре без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния.

Эфирное масло, содержащее ЛНОВ, из высушенных растений получали стандартным методом Клевенджера путем перегонки высушенного и предварительно измельченного в блендере Waring BV-25ES до порошкообразного состояния растительного материала (черешки — 10,0 г; листья — 14,2 г) с водяным паром [23] в течение 6 ч. Полученный дистиллят экстрагировали гексаном и хранили в морозильной камере.

Состав ЛНОВ в эфирном масле *N. lutea* 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». Для более точной идентификации применяли индексы Ковача, полученные с использованием стандартов алканов C₇ — C₃₀. Количественный анализ выполняли при помощи внутренних стандартов декафторобензофенона и бензофенона.

Результаты и их обсуждение

В результате впервые проведенного хромато-масс-спектрометрического анализа эфирного масла *N. lutea*, произрастающей на территории России, в начальный период вегетационного сезона (отдельно для плавающих листовых пластинок и их черешков) было выявлено 139 ЛНОВ (табл. 1), из

ФГБОУ ВПО
Санкт-Петербургский государственный университет

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

А.М. Чернова,
младший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

Г.Г. Митрукова,
младший научный сотрудник, ФГБУН Институт озероведения Российской академии наук

которых идентифицировано 122. При этом суммарная концентрация ЛНОВ в сухих образцах была выше в черешках, чем в листовых пластинках (0,217 и 0,147 мг/г). Среди ЛНОВ кубышки желтой (листовые пластинки и их черешки) преобладали жирные кислоты (66 % и 19 %), спирты (11 % и 50 %) и эфиры (по 10 %) (табл. 2).

Исследование показало, что состав ЛНОВ плавающих листовых пластинок и их черешков сильно различается. Так, в эфирном масле, полученном из листовых пластинок, было обнаружено 92 компонента, а в эфирном масле из черешков — 103 компонента, причем общими для листовых пластинок и черешков были только 55 веществ (табл. 1). Данный факт свидетельствует, что черешки у *N. lutea* являются важной частью листа в биохимическом и экологическом плане, а не только выполняющим транспортные и механические функции.

Из 17 неидентифицированных компонентов наиболее интересны 4 вещества с RT = 41,73; 45,26; 48,16 и 56,78 мин, имевшие наибольшее относительное содержание (табл. 1, рис. 1). При этом вещество с RT = 41,73, по-видимому, является азотсодержащей производной бензола. Вещество с RT = 45,26 имеет масс-спектр, близкий к таковому у азотсодержащей производной фенантрена 4А-метил-1,3,4,4А,5,10В-гексагидро-2Н-фенантридин-6-она (C₁₄H₁₇NO), а спектр вещества с RT = 56,78 сходен в значительной степени с масс-спектром циклобарбитала (C₁₂H₁₆N₂O₃). Следует отметить, что в листовых пластинках неидентифицированных компонентов было больше, чем в черешках (12 и 9) (табл. 1), и только 4 вещества были для них общими. Суммарная доля в эфирном масле неидентифицированных компонентов была невелика (0,5 % и 1,57 % всех ЛНОВ в черешках и листовых пластинках, соответственно).

Основными (содержание свыше 1 %) в образцах плавающих листовых пластинок и черешках были 15 веществ (табл. 1): 2-гексанон; фурфурол; 2-пентилфуран; тетрадекановая кислота; 6,10,14-триметилпентадекан-2-он; диизобутилфталат; сандаракопимарадиен; дибутилфталат; гексадекановая кислота; манол; метил (5E,8E,11E)-гептадека-5,8,11-триеноат; фитол; метилоктадекановая кислота; (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота; 2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат. Наиболее обильными компонентами были гексадекановая кислота (48,75 % и 10,44 %) и манол (1,63 % и 44,79 %).

Таблица 1

Компонентный состав эфирного масла из плавающих листовых пластинок (ПЛП) и черешков плавающих листовых пластинок (ЧПЛП) *Niphar lutea* в начале вегетации (19/05/2010) (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 | % | | Ср, мг/г | |
|----|--|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| | | | | | ПЛ | ЧПЛ | ПЛ | ЧПЛ |
| 1 | 3-гексанон | $C_6H_{12}O$ | 2,30 | 804 | - | 0,21 | - | 0,0005 |
| 2 | 2-гексанон | $C_6H_{12}O$ | 2,37 | 806 | 1,58 | 0,60 | 0,0023 | 0,0013 |
| 3 | 3-гексанол | $C_6H_{14}O$ | 2,48 | 811 | 0,11 | - | 0,0002 | - |
| 4 | гексаналь | $C_6H_{12}O$ | 2,52 | 812 | 0,13 | 0,52 | 0,0002 | 0,0011 |
| 5 | 4-метилпентан-2-ол | $C_6H_{14}O$ | 2,57 | 814 | 0,13 | 0,18 | 0,0002 | 0,0004 |
| 6 | фуран-2-карбальдегид; [фурфурол] | $C_5H_4O_2$ | 3,12 | 836 | 2,22 | 1,43 | 0,0033 | 0,0031 |
| 7 | 3-метилциклопентан-1-ол | $C_6H_{12}O$ | 3,42 | 848 | 0,05 | - | 0,0001 | - |
| 8 | 3-метилциклопентан-1-он | $C_6H_{10}O$ | 3,45 | 849 | 0,06 | 0,06 | 0,00008 | 0,0001 |
| 9 | (E)-гекс-2-еналь | $C_6H_{10}O$ | 3,62 | 856 | - | 0,18 | - | 0,0004 |
| 10 | (E)-гекс-2-ен-1-ол | $C_6H_{12}O$ | 3,65 | 857 | 0,11 | - | 0,0002 | - |
| 11 | фуран-2-илметанол | $C_5H_6O_2$ | 3,81 | 864 | 0,02 | - | 0,00003 | - |
| 12 | 1,2-диметилбензол | C_8H_{10} | 3,98 | 871 | 0,03 | - | 0,00004 | - |
| 13 | 1-гексанол | $C_6H_{14}O$ | 4,25 | 881 | - | 0,53 | - | 0,0011 |
| 14 | гексан-2,4-дион | $C_6H_{10}O_2$ | 4,36 | 886 | - | 0,05 | - | 0,0001 |
| 15 | N-(бутил-иденамин)-N-метилметанамина | $C_6H_{14}N_2$ | 4,40 | 887 | 0,04 | - | 0,0001 | - |
| 16 | 5-метилгексан нитрил | $C_7H_{13}N$ | 4,53 | 892 | 0,02 | - | 0,00003 | - |
| 17 | неидентифицированное m/z 106 [M ⁺], 91 (100) | ? | 4,63 | 896 | 0,05 | - | 0,0001 | - |
| 18 | 2-гептанон | $C_7H_{14}O$ | 4,75 | 901 | - | 0,06 | - | 0,0001 |
| 19 | 4-метилгексан-2-он | $C_7H_{14}O$ | 4,81 | 904 | 0,03 | - | 0,00004 | - |
| 20 | (Z)-гепт-4-еналь | $C_7H_{12}O$ | 4,98 | 910 | 0,03 | 0,01 | 0,00005 | 0,00001 |
| 21 | гептаналь | $C_7H_{14}O$ | 5,15 | 917 | 0,03 | 0,08 | 0,00004 | 0,0002 |
| 22 | 4,4-диметилциклопент-2-ен-1-он | $C_7H_{10}O$ | 5,51 | 925 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 23 | оксолан-2-илметанол | $C_5H_{10}O_2$ | 5,61 | 927 | 0,11 | - | 0,0002 | - |
| 24 | оксолан-2-илметилацетат | $C_7H_{12}O_3$ | 5,63 | 928 | - | 0,06 | - | 0,0001 |
| 25 | бензальдегид | C_7H_6O | 7,21 | 964 | 0,05 | 0,05 | 0,0001 | 0,0001 |
| 26 | 4-оксо-5-метокси-2-пентен-5-олид | $C_6H_6O_4$ | 7,28 | 965 | 0,10 | - | 0,0002 | - |
| 27 | (E)-гепт-2-еналь | $C_7H_{12}O$ | 7,31 | 966 | - | 0,06 | - | 0,0001 |
| 28 | 5-метилфуран-2-карбальдегид [метилфурфурол] | $C_6H_6O_2$ | 7,58 | 973 | 0,18 | 0,21 | 0,0003 | 0,0004 |
| 29 | 1-циклогексилэтанон | $C_8H_{14}O$ | 7,99 | 982 | 0,11 | 0,10 | 0,0002 | 0,0002 |
| 30 | гептан-1-ол | $C_7H_{16}O$ | 8,18 | 986 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| | 7-метилоктан-4-он | $C_9H_{18}O$ | 8,28 | 989 | - | 0,07 | - | 0,0002 |
| 31 | октан-2,3-дион | $C_8H_{14}O_2$ | 8,74 | 999 | - | 0,07 | - | 0,0002 |
| 32 | 2-пентилфуран | $C_9H_{14}O$ | 8,86 | 1002 | 1,02 | 0,30 | 0,0015 | 0,0007 |
| 33 | 2-[(Z)-пент-2-енил]фуран | $C_9H_{12}O$ | 9,36 | 1013 | 0,37 | 0,21 | 0,0005 | 0,0004 |
| 34 | 1,3-диоксолан-4-он, 2-(1,1-диметилэтил)-5-метилен-, (S)- | $C_8H_{12}O_3$ | 11,29 | 1047 | 0,19 | - | 0,0003 | - |
| 35 | 2-фенилацетальдегид | C_8H_8O | 11,44 | 1050 | 0,48 | 0,15 | 0,0007 | 0,0003 |
| 36 | (E)-окт-2-еналь | $C_8H_{14}O$ | 12,57 | 1070 | - | 0,08 | - | 0,0002 |
| 37 | 2-метил-1-бензофуран | C_9H_8O | 14,32 | 1100 | 0,04 | 0,08 | 0,0001 | 0,0002 |
| 38 | (2E,6Z)-нона-2,6-диеналь | $C_9H_{14}O$ | 18,85 | 1162 | 0,11 | 0,16 | 0,0002 | 0,0003 |
| 39 | (E)-нон-2-еналь | $C_9H_{16}O$ | 19,44 | 1170 | 0,23 | 0,22 | 0,0003 | 0,0005 |
| 40 | 2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-карбальдегид; [дегидро-β-циклоцитраль], [сафраналь] | $C_{10}H_{14}O$ | 21,86 | 1201 | 0,04 | - | 0,0001 | - |
| 41 | додекан | $C_{12}H_{26}$ | 22,72 | 1213 | 0,06 | - | 0,0001 | - |

| | | | | | | | | |
|----|---|--------------------|-------|------|------|------|---------|---------|
| 42 | 5-пентил-3Н-фуран-2-он | $C_9H_{14}O_2$ | 27,28 | 1273 | - | 0,05 | - | 0,0001 |
| 43 | 2,10,10-триметил-6-метилен-1-оксоспиро[4.5]дец-7-ен; [витиспирин] | $C_{13}H_{20}O$ | 27,32 | 1274 | 0,16 | - | 0,0002 | - |
| 44 | 4-этилен-2-метоксифенол | $C_9H_{10}O_2$ | 30,68 | 1320 | 0,29 | - | 0,0004 | - |
| 45 | 1,1,6-триметил-2Н-нафтаден | $C_{13}H_{16}$ | 32,89 | 1353 | 0,21 | - | 0,0003 | - |
| 46 | 4,4,7-триметил-2,3-дигидро-1Н-нафтаден; [ионен] | $C_{13}H_{18}$ | 33,26 | 1359 | 0,02 | - | 0,00003 | - |
| 47 | тетрадекан | $C_{14}H_{30}$ | 36,77 | 1412 | 0,08 | 0,06 | 0,0001 | 0,0001 |
| 48 | 6,10-диметилундекан-2-он, | $C_{13}H_{26}O$ | 36,99 | 1416 | - | 0,03 | - | 0,0001 |
| 49 | 4-(2,6,6-триметил-2-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [α -ионен] | $C_{13}H_{20}O$ | 37,62 | 1431 | - | 0,02 | - | 0,00007 |
| 50 | (3E)-4-(2,4,4-триметил-1,5-циклогексадиен-1-ил)-3-бутен-2-он | $C_{13}H_{18}O$ | 37,77 | 1435 | 0,33 | 0,16 | 0,0005 | 0,0004 |
| 51 | (3E,5E)-8,8,9-триметилдека-3,5-диен-2,7-дион | $C_{13}H_{20}O_2$ | 38,67 | 1457 | - | 0,05 | - | 0,0001 |
| 52 | 6,10-диметил-5,9-ундекадиен-2-он; [геранилацетон] | $C_{13}H_{22}O$ | 39 | 1465 | 0,13 | 0,05 | 0,0002 | 0,0001 |
| 53 | неидентифицированное m/z 234 [M^+], 191 (100) | ? | 39,07 | 1466 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 54 | 5,8а-диметил-3-пропан-2-ил-2,3,4,4а,5,6,7,8-октагидро-1Н-нафтаден; [селинан] | $C_{15}H_{28}$ | 39,45 | 1475 | - | 0,03 | - | 0,0001 |
| 55 | 4,6,10,10-тетраметил-5-оксотрицикло[4.4.0.0(1,4)]дец-2-ен-7-ол | $C_{13}H_{20}O_2$ | 39,64 | 1480 | 0,07 | 0,21 | 0,0001 | 0,0005 |
| 56 | 4-(2,6,6-триметил-1-циклогексинил)-3-бутен-2-он; [β -ионен] | $C_{13}H_{20}O$ | 40,04 | 1489 | 0,33 | 0,33 | 0,0005 | 0,0007 |
| 57 | неидентифицированное m/z 212 [M^+], 125 (100) | ? | 40,27 | 1495 | 0,04 | 0,01 | 0,0001 | 0,00004 |
| 58 | неидентифицированное m/z 195 [M^+], 191 (100) | ? | 40,63 | 1504 | 0,04 | 0,02 | 0,0001 | 0,00004 |
| 59 | пентадекан | $C_{15}H_{32}$ | 40,93 | 1511 | 0,03 | 0,05 | 0,00005 | 0,0001 |
| 60 | 2(4Н)-бензофуранон, 5,6,7,7 α -тетрагидро-4,4,7 α -триметил-; [дигидроактинидиолид] | $C_{11}H_{16}O_2$ | 41,25 | 1518 | 0,08 | - | 0,0001 | - |
| 61 | 5,5-диметил-2-пропилциклогексан-1,3-дион | $C_{11}H_{18}O_2$ | 41,3 | 1520 | 0,11 | 0,19 | 0,0002 | 0,0004 |
| 62 | 8а-метилгексагидро-1,8(2Н,5Н)-нафтадендион | $C_{11}H_{16}O_2$ | 41,52 | 1525 | 0,28 | 0,78 | 0,0004 | 0,0017 |
| 63 | неидентифицированное m/z 201 [M^+], 132 (100) | ? | 41,73 | 1530 | 0,07 | 0,11 | 0,0001 | 0,0002 |
| 64 | неидентифицированное m/z 204 [M^+], 91 (100) | ? | 41,95 | 1535 | 0,03 | - | 0,00004 | - |
| 65 | 2,5-диметил-4-(4-метоксифенил)оксазол (изомер) | $C_{12}H_{13}NO_2$ | 42,25 | 1542 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 66 | 2,5-диметил-4-(4-метоксифенил)оксазол | $C_{12}H_{13}NO_2$ | 43,55 | 1573 | - | 0,50 | - | 0,0011 |
| 67 | неидентифицированное m/z 203 [M^+], 134 (100) | ? | 43,56 | 1574 | 0,07 | - | 0,0001 | - |
| 68 | додекановая кислота | $C_{12}H_{24}O_2$ | 44,38 | 1593 | 0,12 | - | 0,0002 | - |
| 69 | [2,4,4-триметил-1-(2-метилпропаноилокси)пентан-3-ил] 2-метилпропаноат | $C_{16}H_{30}O_4$ | 44,65 | 1600 | 0,2 | - | 0,0003 | - |
| 70 | 4-фуран-3-ил-1,7-диметил-2,3,4,6,7,8,9,9а-октагидро-1Н-хинолизидин; [дезоксинуфаридин] | $C_{15}H_{23}NO$ | 44,75 | 1602 | 0,15 | 0,64 | 0,0002 | 0,0014 |
| 71 | гексадекан | $C_{16}H_{34}$ | 45,06 | 1609 | 0,16 | 0,17 | 0,0002 | 0,0004 |
| 72 | неидентифицированное m/z 232? [M^+], 200 (100) | ? | 45,26 | 1614 | 0,11 | - | 0,0002 | - |
| 73 | 3-(1-гидрокси-2-метилпроп-2-енил)-2,4,4-триметилциклогекс-2-ен-1-он; [4-оксо- β -изодамаскол] | $C_{13}H_{20}O_2$ | 46,29 | 1643 | 0,04 | - | 0,0001 | - |

| | | | | | | | | |
|-----|--|-------------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| 74 | 2-[(2R,4aR,8aS)-4a-метил-8-метилен-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафтален-2-ил]пропан-2-ол; [β-эудесмол] | $C_{15}H_{26}O$ | 46,34 | 1644 | - | 0,03 | - | 0,0001 |
| 75 | 3-(4-трет-бутоксифенил)-2-метилпропанал | $C_{14}H_{20}O_2$ | 46,66 | 1653 | - | 0,09 | - | 0,0002 |
| 76 | неидентифицированное m/z 232? [M ⁺], 69 (100) | ? | 46,99 | 1662 | 0,04 | - | 0,0001 | - |
| 77 | 2-пиперидинпропанол,6-(3-фурил)-а,а,3-триметил-(2S,3S,6S)-[β-эпицифарамин] | $C_{15}H_{25}NO_2$ | 47,48 | 1676 | - | 0,95 | - | 0,0021 |
| 78 | неидентифицированное m/z 212 [M ⁺], 148 (100) | ? | 47,56 | 1678 | 0,05 | - | 0,0001 | - |
| 79 | 2-метилфенантро[9,10-с]пиррол | $C_{17}H_{13}N$ | 47,83 | 1685 | 0,17 | 0,41 | 0,0002 | 0,0009 |
| 80 | 2,2,4а,7а-тетраметил-1,2а,3,4,5,6,7,7b-октагидроциклобута[е]инден-5-ол | $C_{15}H_{26}O$ | 48,14 | 1694 | 0,07 | - | 0,0001 | - |
| 81 | неидентифицированное m/z 232 [M ⁺], 107 (100) | ? | 48,16 | 1694 | - | 0,16 | - | 0,0003 |
| 82 | неидентифицированное m/z 250? [M ⁺], 105 (100) | ? | 48,46 | 1702 | - | 0,02 | - | 0,0000 |
| 83 | гептадекан | $C_{17}H_{36}$ | 48,71 | 1709 | 0,09 | 0,13 | 0,0001 | 0,0003 |
| 84 | 2,6-ди(пропан-2-ил)нафтален | $C_{16}H_{20}$ | 48,86 | 1714 | 0,03 | | 0,00004 | |
| 85 | (3R,6R,9R,9aS)-6-(фуран-3-ил)-3,9-диметил-1,2,4,6,7,8,9,9а-октагидрохинолизидин-3-ол | $C_{15}H_{23}NO_2$ | 48,87 | 1714 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 86 | <i>пентадеканаль</i> | $C_{15}H_{30}O$ | 49,07 | 1721 | 0,83 | 0,36 | 0,0012 | 0,0008 |
| 87 | неидентифицированное m/z 232? [M ⁺], 95 (100) | ? | 49,44 | 1734 | 0,05 | - | 0,0001 | - |
| 88 | N,N-диэтилнафтален-1-амин | $C_{14}H_{17}N$ | 49,62 | 1741 | 0,03 | 0,05 | 0,00004 | 0,0001 |
| 89 | неидентифицированное m/z 219 [M ⁺], 150 (100) | ? | 49,86 | 1749 | - | 0,05 | - | 0,0001 |
| 90 | фенантрен | $C_{14}H_{10}$ | 49,96 | 1752 | 0,03 | 0,11 | 0,00004 | 0,0002 |
| 91 | бензилбензоат | $C_{14}H_{12}O_2$ | 50,14 | 1759 | 0,05 | 0,04 | 0,0001 | 0,0001 |
| 92 | неидентифицированное m/z 245 [M ⁺], 95 (100) | ? | 50,36 | 1766 | 0,07 | 0,04 | 0,00012 | 0,0001 |
| 93 | 2-изопропил-5-метилциклогексил(неопентил)фосфина хлорид | $C_{15}H_{30}ClP$ | 50,41 | 1768 | - | 0,07 | - | 0,0002 |
| 94 | неидентифицированное m/z? [M ⁺], 148 (100) | ? | 50,51 | 1772 | - | 0,05 | - | 0,0001 |
| 95 | (3,8,8-триметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-2-нафталил)метил ацетат | $C_{16}H_{26}O_2$ | 50,67 | 1777 | 0,03 | - | 0,00005 | - |
| 96 | <i>тетрадекановая кислота</i> | $C_{14}H_{28}O_2$ | 50,97 | 1788 | 3,89 | 1,51 | 0,0057 | 0,0033 |
| 97 | <i>N</i> -[4-(трифлуорометокси)фенил]-4H-пиразол-3-карбоксамид | $C_{11}H_8F_3N_3O_2$ | 51,6 | 1810 | 0,47 | 0,89 | 0,0007 | 0,0019 |
| 98 | 3-[H]-7-метил-10-метоксибензо[ij]хинолизин-5-он | $C_{14}H_{13}NO_2$ | 51,99 | 1822 | 0,05 | 0,06 | 0,0001 | 0,0001 |
| 99 | 10,13-диметилспиро[1,2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16-тетрадекагидроциклопента[а]фенантрен-17,2'-оксиран][5b-андростан, 17-спиро-2'-оксиран] | $C_{20}H_{32}O$ | 52,17 | 1828 | 0,12 | 0,31 | 0,0002 | 0,0007 |
| 100 | (2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триеновая кислота | $C_{15}H_{24}O_2$ | 52,52 | 1840 | - | 0,07 | - | 0,0002 |
| 101 | 1-[3-(3-метоксифенил)пропил]-2b-метилгексагидроциклопропа[cd]пентален-2(1H)-он (изомер) | $C_{18}H_{22}O_2$ | 52,79 | 1848 | 0,26 | - | 0,0004 | - |
| 102 | (3S,5S,8S,9S,10S,13S,14S)-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1H-циклопента[а]фенантрен-3-ол; [андростанол] | $C_{19}H_{32}O$ | 52,8 | 1849 | - | 0,62 | - | 0,0013 |

| | | | | | | | | |
|-----|---|-------------------|-------|------|-------|-------|--------|--------|
| 103 | 6,10,14-триметилпентадекан-2-он; [фитон] | $C_{18}H_{36}O$ | 53 | 1855 | 0,96 | 1,16 | 0,0014 | 0,0025 |
| 104 | бис (2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат] | $C_{16}H_{22}O_4$ | 53,67 | 1877 | 0,63 | 1,03 | 0,0009 | 0,0022 |
| 105 | <i>пентадекановая кислота</i> | $C_{15}H_{30}O_2$ | 54,2 | 1894 | 0,82 | 0,43 | 0,0012 | 0,0009 |
| 106 | 1-метил-7-пропан-2-ил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрэн | $C_{18}H_{26}$ | 54,35 | 1899 | - | 0,27 | - | 0,0006 |
| 107 | 4b,8,8-триметил-5,6,7,8а,9,10-гексагидрофенантрэн-3-ол | $C_{17}H_{24}O$ | 54,45 | 1902 | - | 0,16 | - | 0,0003 |
| 108 | бутил 2-метилпропил-1,2-бензолдикарбоксилат; [1-бутил 2-изобутил фталат] | $C_{16}H_{22}O_4$ | 54,82 | 1919 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 109 | (5E,9E)-6,10,14-триметилпентадека-5,9,13-триен-2-он; [фарнезилацетон] | $C_{18}H_{30}O$ | 54,9 | 1924 | 0,30 | - | 0,0004 | - |
| 110 | (4aS,4bS,7S,10aS)-7-этилен-1,1,4a,7-тетраметил-3,4,4b,5,6,9,10,10а-октагидро-2H-фенантрэн; [сандаракотимарадиен; пимарадиен] | $C_{20}H_{32}$ | 54,92 | 1925 | - | 1,53 | - | 0,0033 |
| 111 | метилгексадеканоеат | $C_{17}H_{34}O_2$ | 55,13 | 1940 | 0,30 | - | 0,0004 | - |
| 112 | 10a,12a-диметил-1,2,3,4,4a,4b,5,6,6a,7,8,9,10,10b,11,12-гексадекагидрохризен; [D-гомоандростан] | $C_{20}H_{34}$ | 55,13 | 1940 | - | 0,50 | - | 0,0011 |
| 113 | (E)-6-метил-8-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)окт-5-ен-2-он | $C_{18}H_{30}O$ | 55,2 | 1944 | - | 0,50 | - | 0,0011 |
| 114 | 3,7,11,15-тетраметилгексадец-1-ен-3-ол; [изофитол] | $C_{20}H_{40}O$ | 55,43 | 1960 | 0,41 | 0,16 | 0,0006 | 0,0004 |
| 115 | дибутил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дибутилфталат] | $C_{16}H_{22}O_4$ | 55,58 | 1970 | 3,23 | 3,80 | 0,0047 | 0,0082 |
| 116 | <i>гексадекановая кислота</i> | $C_{16}H_{32}O_2$ | 55,97 | 1996 | 48,75 | 10,44 | 0,0717 | 0,0225 |
| 117 | 5-[(1S,4aS,8aS)-5,5,8a-триметил-2-метилен-3,4,4a,6,7,8-гексагидро-1H-нафтален-1-ил]-3-метилпент-1-ен-3-ол; [маноол] | $C_{20}H_{34}O$ | 56,63 | 2056 | 1,63 | 44,79 | 0,0024 | 0,0972 |
| 118 | неидентифицированное m/z 276 [M+], 207 (100) | ? | 56,78 | 2071 | 0,95 | - | 0,0014 | - |
| 119 | метил (5E,8E,11E)-гептадека-5,8,11-триеноат | $C_{18}H_{30}O_2$ | 56,81 | 2074 | - | 1,66 | - | 0,0036 |
| 120 | 2,4В-диметил-8-метилен-2-винил-1,2,3,4,4А,4В,5,6,7,8,8А,9-додекагидрофенантрэн | $C_{19}H_{28}$ | 57,06 | 2099 | 0,48 | 0,33 | 0,0007 | 0,0007 |
| 121 | метил (9Z,12Z,15Z)-октадека-9,12,15-триеноат | $C_{19}H_{32}O_2$ | 57,11 | 2104 | 0,27 | - | 0,0004 | - |
| 122 | генэйкозан | $C_{21}H_{44}$ | 57,13 | 2106 | - | 0,40 | - | 0,0009 |
| 123 | (2E,5E)-3,5-диметил-4-(2-пирролидин-1-илэтил)гепта-2,5-диен-4-ол | $C_{15}H_{23}NO$ | 57,18 | 2111 | 0,08 | - | 0,0001 | - |
| 124 | 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадец-1-ол; [фитол] | $C_{20}H_{40}O$ | 57,26 | 2121 | 8,03 | 3,74 | 0,0118 | 0,0081 |
| 125 | метил октадеканоеат | $C_{19}H_{38}O_2$ | 57,38 | 2136 | 2,98 | 2,76 | 0,0044 | 0,0060 |
| 126 | (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота | $C_{18}H_{32}O_2$ | 57,53 | 2155 | 12,45 | 6,60 | 0,0183 | 0,0143 |
| 127 | 2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат (изомер) | $C_{18}H_{26}O_3$ | 57,61 | 2165 | - | 2,78 | - | 0,0060 |
| 128 | (8R,9S,10R,13S,14S)-10,13-диметил-2,6,7,8,9,11,12,14,15,16-декагидро-1H-циклопента[а]фенантрэн-3,17-дион; [андростендион] | $C_{19}H_{26}O_2$ | 58,08 | 2226 | - | 0,08 | - | 0,0002 |

| | | | | | | | | |
|---|--|--|-------|------|------|------|---------|--------|
| 129 | (3R)-3 α -этил-2,3,4 α ,5,6,6 α ,7,9,9 α ,9 β -декагидро-3,4 α β ,7,7,9 α β -пентаметилциклопента[f][1]бензопиран-8(1H)-он; [коленсенон] | C ₁₉ H ₃₀ O ₂ | 58,3 | 2258 | - | 0,08 | - | 0,0002 |
| 130 | 3 α -гидрокси-5 β -прегнан-20-он; [прегнаноолон] | C ₂₁ H ₃₄ O ₂ | 58,53 | 2291 | - | 0,13 | - | 0,0003 |
| 131 | трикозан | C ₂₃ H ₄₈ | 58,61 | 2303 | 0,03 | 0,13 | 0,00004 | 0,0003 |
| 132 | 2-этилгексил (E)-3-(4-метоксифенил)проп-2-еноат (изомер) | C ₁₈ H ₂₆ O ₃ | 58,75 | 2325 | - | 0,04 | - | 0,0001 |
| 133 | 8-(2,5,5,8A-тетраметил-1,4,4A,5,6,7,8,8A-октагидро-1-нафталенил)-6-метил-5-октен-2-ол | C ₂₃ H ₄₀ O | 58,81 | 2335 | - | 0,35 | - | 0,0008 |
| 134 | метил(E)-5-[5-(гидроксиметил)-5,8а-диметил-2-метилен-3,4,4а,6,7,8-гексагидро-1Н-нафтаден-1-ил]-3-метилпент-2-еноат | C ₂₁ H ₃₄ O ₃ | 59,18 | 2395 | - | 0,17 | - | 0,0004 |
| 135 | (4,10,13-триметил-3-оксо-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[а]фенантрен-17-ил) ацетат | C ₂₂ H ₃₂ O ₃ | 59,64 | 2468 | - | 0,08 | - | 0,0002 |
| 136 | пентакозан | C ₂₅ H ₅₂ | 59,86 | 2503 | 0,06 | 0,06 | 0,0001 | 0,0001 |
| 137 | бис (2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диэтилгексилфталат] | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 60,19 | 2548 | 0,09 | 0,07 | 0,0001 | 0,0002 |
| 138 | 1-оксоандростан-3,17-диил диацетат | C ₂₃ H ₃₄ O ₅ | 61,67 | 2712 | - | 0,24 | - | 0,0005 |
| 139 | 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен; [сквален] | C ₃₀ H ₅₀ | 63,12 | 2824 | 0,3 | 0,08 | 0,0004 | 0,0002 |
| Суммарная концентрация веществ в сухом растении, мг/г | | | | | | | 0,147 | 0,217 |
| Общее число веществ | | | | | | | 92 | 103 |
| из них неидентифицированных | | | | | | | 12 | 9 |
| Число совпадающих веществ | | | | | | | 55 | |
| из них неидентифицированных | | | | | | | 4 | |

Примечание: «-» — компонент не обнаружен; **полу жирным курсивом** выделены вещества, доля которых хотя бы в одной из частей органа растения превышала 1 %, а курсивом — вещества с долей от 0,5 до 1 %.

Целый ряд выявленных в листовых пластинках и черешках кубышки ЛНОВ обладают выраженной биологической активностью, т.е. имеют антибактериальное, противовирусное, фунгицидное действие, участвуют в аллелопатических взаимодействиях, выполняют защитные и медиаторные функции и т.д. В частности, в работах [24, 25] сообщается об антимикробной и противовирусной активности манолола, производных фенола, бензальдегида.

Известно, что значимую роль в защите растений от фитофагов играют фитостероиды (производные стерана) [22]. Можно было бы предположить, что наибольшие концентрации этих веществ должны быть в плавающих листовых пластинках, наиболее активно подвергающихся воздействию со стороны беспозвоночных. Однако наиболь-

шее число производных циклопентанпергидрофенантрена у кубышки (вещества с RT = 52,17; 52,8; 58,08; 58,53; 59,64; 61,67 мин) и их концентрации выявлены в черешках плавающих листьев (1,46 мг/г), а в самих листовых пластинках обнаружено только одно вещество (RT = 52,17; 0,12 мг/г) (табл. 1).

По-видимому, у *N. lutea* основную защитную роль играют жирные кислоты (тетрадекановая; (2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триеновая; пентадекановая; гексадекановая (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота), содержание которых велико как в листовых пластинках, так и в черешках (66 % и 19 %, соответственно) (табл. 2). Эти вещества, очевидно, играют немаловажную роль и в аллелопатических взаимодействиях кубышки желтой подобно тому, как среди аллелохимических веществ, выделяемых *Myriophyllum*

spicatum L. против цианобактерий, жирные кислоты занимают ведущее место [26].

Сообщается, что одним из основных аллелохимических агентов в выделениях кубышки является резорцинол [27, 28]. Однако он не был нами выявлен в исследованных образцах.

Из алкалоидов, синтезируемых кубышкой, в составе ЛНОВ обнаружены три (RT = 44,75; 47,48; 48,87 мин), из которых только дезоксинуфаридин и 3-эпинуфарамин имели относительно высокие концентрации (табл. 1). При этом в листовых пластинках содержался только дезоксинуфаридин.

В работе [14] показано, что водные экстракты из плавающих листьев (не разделяли на части) *N. lutea* обладали даже несколько большим аллелопатическим эффектом в отношении тест-объектов (проростки салата *Lactuca saliva* L. и ряска *Lemna minor* L.), чем экстракты из корней с корневищами, а по силе этого эффекта кубышка превосходила 16 других исследованных гидрофитов. В работе [29] приведены результаты сравнительного исследования, показывающие, что аллелопатический потенциал кубышки превосходит таковой 25 других гидрофитов, при этом он был в 10 раз выше, чем у второго по значимости растения *Nymphaea odorata* Aiton. Если основными аллелохимическими агентами в корнях и корневищах кубышки являются алкалоиды [18, 29], то, как показывают наши данные, для плавающих листьев это, по-видимому, прежде всего другие вещества, входящие в состав ЛНОВ, поскольку относительное содержание алкалоидов (особенно в листовых пластинках) невелико (табл. 2).

К наиболее значимым аллелохимическим веществам листовых пластинок и черешков *N. lutea* могут быть отнесены уже упомянутые жирные кислоты, а также терпеновые соединения, среди которых преобладал манол.

Экологическая роль манола в водных экосистемах не изучена, однако, можно предполагать, что она, подобно другим терпеновым веществам, связана с защитными функциями растения. Природный манол интересен также как ценный ресурс для отраслей медицины, фармацевтики и парфюмерии [30, 31].

Концентрация манола была особенно велика в черешках плавающих листьев (табл. 1), и по классификации, приведенной в [32], кубышка желтая по способности к синтезу манола может быть отнесена к группе растений-концентраторов с умеренным содержанием данного вещества.

Среди водных растений манол впервые был выявлен у *Ceratophyllum demersum* L. и

Potamogeton pusillus L. [33, 34]. При этом если у первого растения концентрация манола невелика (0,25 мкг/г с.в.), то у второго может достигать 356 мкг/г с.в. Следовательно, по содержанию этого вещества (97,2 мкг/г с.в.) кубышка желтая занимает промежуточное положение среди изученных водных растений. Полученные данные показывают также, что содержание манола в *N. lutea* сравнимо или выше, чем во многих наземных растениях, в которых было найдено это соединение [35-38].

Достаточно высокий вклад в концентрацию ЛНОВ у кубышки вносят фталаты (диизобутилфталат, 1-бутил 2-изобутил фталат, дибутилфталат, диэтилгексилфталат), на долю которых приходится 4-5 %.

Фталаты наряду с жирными кислотами являются одними из основных аллелохимических веществ у *Nymphaea lotus* L. [39] и *C. demersum* [40], ингибирующими развитие других растений (*Oryza sativa* L., *Microcystis aeruginosa* Kützing). Эти вещества были нами также выявлены у *C. demersum*, произрастающим в Северо-Западном регионе России [34], у которого суммарное содержание фталатов в эфирном масле (14,36 %) было выше, чем у кубышки. У роголистника темно-зеленого, произрастающего на территории Китая, содержание фталатов в сухих образцах (16,4 %) [40, 41] было также выше, чем у кубышки. Имеющиеся данные по обнаружению фталатов у водных растений, а также у других организмов (наземные растения, базидиомицеты, актиномицеты) [42-45], которые способны их синтезировать для выполнения, в основном, защитных функций, говорят о том, что эти соединения не должны рассматриваться как загрязнители окружающей среды, поскольку продуцируются самими организмами и выполняют защитную роль.

Заслуживает внимания обнаружение среди метаболитов *N. lutea* в достаточно большой концентрации (как в листовых пластинках, так и в черешках) фурфурола — вещества, широко используемого в химической и в химико-фармацевтической промышленности как исходное сырье для синтеза различных соединений, в том числе и антимикробных препаратов группы нитрофуранов, таких как, например, фурацилин [46]. В то же время фурфурол является обычным компонентом в составе эфирных масел многих растений [47-50]. Показано, что среди метаболитов наземных растений фурфурол — одно из основных химических соединений, ингибирующих развитие патогенных бактерий и грибов [51, 52].

Таблица 2

Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп веществ в плавающих листовых пластинках (ПЛП) и их черешках (ЧПЛП) *N. lutea* в начале вегетации (19/05/2010)

| Группа веществ | ПЛП | ЧПЛП |
|---------------------------------|-------|-------|
| жирные кислоты | 66,03 | 19,05 |
| спирты | 10,54 | 49,82 |
| эфирсы | 9,55 | 10,04 |
| кетоны | 4,31 | 4,67 |
| альдегиды | 1,93 | 1,87 |
| полифункциональные соединения | 4,05 | 7,41 |
| углеводороды | 1,29 | 2,97 |
| ароматические углеводороды | 0,35 | 1,63 |
| азотсодержащие вещества | 0,23 | 0,41 |
| алкалоиды | 0,15 | 1,63 |
| неидентифицированные соединения | 1,57 | 0,5 |

В работе [53] показано, что под влиянием фурфурола улучшается рост растений и подавляется развитие растительных паразитических нематод *Rotylenchulus reniformis* Linford & Oliveira и *Meloidogyne arenaria* Chitwood. В то же время выявлено [54], что свободно живущие нематоды не столь восприимчивы к воздействию фурфурола, как паразитические. После соответствующих исследований (включая экспериментальные) фурфурол (в том числе в составе эфирных масел) был предложен в качестве природного биопестицида против растительных паразитических нематод *Meloidogyne incognita* (Kofoid & White) Chitwood, *M. arenaria*, *Heterodera glycines* Ichinohe, and *Pratylenchus* spp. при поражении ими культур тыквы, бамии и сои [54-57].

В работе [58] также показано, что такие компоненты эфирного масла, как бензальдегид и фурфурол ингибировали размножение корневых патогенных нематод и иммобилизовывали их, причем в тех случаях, когда другие альдегиды были неэффективны.

Фунгицидная активность бензальдегида была установлена еще в 1926 г. [59], а о его нематоцидном действии сообщается в работах [56, 60]. По-видимому, фурфурол и бен-

зальдегид и у кубышки могут выполнять соответствующие защитные функции.

Функция аллелохимического агента может быть свойственна витиспирану, подобно тому, как это вещество является одним из основных компонентов, обеспечивающим фитотоксические свойства эфирного масла *Anisomeles indica* (L.) Kuntze [61]. Из наземных растений велико содержание витиспирана в видах рода *Rosa* (от 1,8 до 10,3 %) [42]. Витиспиран является пахучим веществом и входит в состав многих ароматов (вина, малина, маракуйя, чай) [62]. Как пахучее вещество, витиспиран имеет очень низкий порог восприятия [63], и можно предположить, что его экологический эффект будет проявляться даже при очень низких концентрациях.

Показано, что 2-пентилфуран начинает активно синтезироваться *O. sativa* в ответ на воздействие патогенных микроорганизмов [64]. Эти данные позволяют предположить, что достаточно высокие концентрации данного вещества у кубышки (табл. 1) обеспечивают ее хорошую защищенность против микробных атак. В большинстве работ, в которых 2-пентилфуран был выявлен в составе ЛНОВ растений, сообщается о его невысоких концентрациях (от следовых количеств до десятых долей) [65-69]. В редких случаях его содержание превышает 1 %, например, как у видов рода *Stachys* [70]. У водных растений 2-пентилфуран был выявлен у зеленой водоросли *Capsosiphon fulvescens* (C. Agardh) Setchell and Gardner [71]. Возможно также, что функции 2-пентилфурана связаны с обеспечением механизмов роста растения. Так, было экспериментально установлено, что из всех ЛНОВ, выделяемых в среду ризобактерией *Bacillus megaterium* именно 2-пентилфуран усиливал и ускорял рост *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. [72].

Обнаруженный в значительном количестве в черешках плавающих листьев сандакопимарадиен входит в систему терпеноидной защиты хвойных против растительных насекомых и патогенных грибов [73]. Возможно, и у кубышки это вещество выполняет подобную функцию. О значительной антимикробной и антифунгальной активности одной из производных сандакопимарадиена сообщается в [74].

В составе ЛНОВ плавающих листовых пластинок кубышки найдено активное аллелохимическое соединение дигидроактиницидид, которое ранее было обнаружено среди метаболитов *C. demersum*, произрастающе-

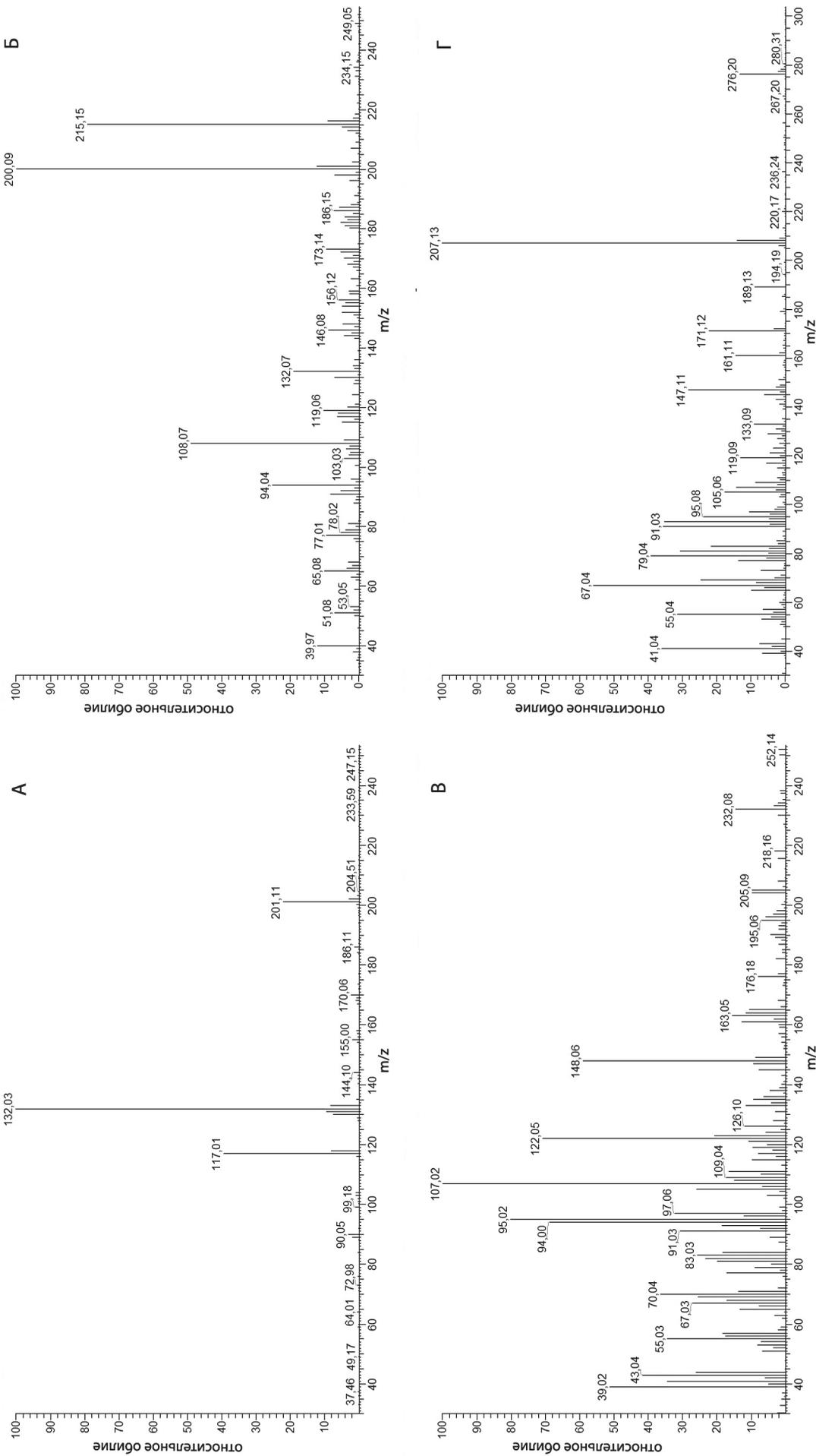


Рис. 1. Масс-спектры основных неидентифицированных до химической формулы веществ *N. lutea* (А – RT=41,73 мин, Б – RT=48,26 мин, В - RT=48,16 мин, Г – RT=56,78 мин)

го в Северо-Западном регионе России [34] и Китае [41]. Это вещество также выделяет в воду *Eleocharis* spp., что приводит к подавлению роста других водных растений, особенно водорослей [75].

Содержащийся как в листовых пластинках, так и в черешках в значительном количестве дитерпеновый спирт фитол (табл. 1) обладает выраженной антибактериальной активностью [76]. О высокой биологической активности этого вещества сообщается также в [77].

Заключение

Мы рассмотрели лишь некоторые биологические и экологические (реальные или потенциальные) функции только для некоторых (в основном, наиболее обильных) веществ в составе ЛНОВ кубышки желтой. Однако и для многих других вторичных метаболитов *N. lutea*, представленных в табл. 1, несомненно, характерны определенные биологические, физиологические и экологические функции, рассмотреть которые в рамках отдельной статьи не представляется возможным. Многообразие соединений в составе ЛНОВ кубышки, имеющих сходные биологические функции (например, защитные, аллелохимические), указывает на вариативность реакций растения на имеющиеся факторы окружающей среды, включая биологическое окружение, а также на то, что специфическая биохимическая функциональная активность водных макрофитов обеспечивается не одним, а целым комплексом соединений. Данное утверждение подкрепляется результатами, полученными при исследовании наземных растений [78] и водорослевых сообществ [79, 80].

Таким образом, имеющаяся к настоящему времени информация по составу ЛНОВ *N. lutea* указывает на то, что многие из этих соединений заслуживают пристального внимания исследователей для познания их роли в эколого-биохимических взаимодействиях, например, кубышки с другими представителями литоральных биоценозов в пресноводных водоемах. Многие из этих вторичных метаболитов, по-видимому, являются значимыми регуляторами различных процессов в пресноводных экосистемах, определяют развитие популяций водных организмов и их пространственное распределение в пределах литоральной зоны водоемов. Актуальным для изучения является также вопрос о сезонной изменчивости состава ЛНОВ в различных органах и их ча-

Ключевые слова: *Nuphar lutea*, кубышка желтая, летучие низкомолекулярные органические вещества, компонентный состав, газовая хромато-масс-спектрометрия

стях *N. lutea*, ответ на который позволит более объективно судить об эколого-биохимической роли кубышки на протяжении вегетационного сезона.

Литература

1. Сырейщиков Д.П. Иллюстрированная флора Московской губернии / Под ред. А.Н. Петунникова. Ч. II. М.: Типо-литография И.Н. Кушнерев и К^о, 1907. 444 с.
2. Федченко Б.А. Флора Европейской России. Иллюстрированный определитель дикорастущих растений Европейской России и Крыма: В 3 частях. / Б.А. Федченко, А.Ф. Флеров. СПб: Типография Министерства Путей Сообщения (Товарищества И.Н. Кушнерев и К^о), 1909. Ч. 2. 710 с.
3. Флора СССР. VII / Под ред. В.Л. Комарова. М.-Л.: АН СССР. 1937. 792 с.
4. Смиренский А.А. Водные кормовые и защитные растения в охотничье-промысловых хозяйствах. Вып. II. М.: Заготиздат, 1952. 183 с.
5. Шретер А.И. Лекарственные растения Костромской области / А.И. Шретер, В.В. Шутов, А.М. Задорожный. М.: Экология, 1992. 365 с.
6. Цвелев Н.Н. Определитель сосудистых растений Северо-Западной России (Ленинградская, Псковская, Новгородская области). СПб.: СПХФА, 2000. 781 с.
7. Гаевская Н.С. Роль высших водных растений в питании животных пресных водоемов. М.: Наука, 1966. 327 с.
8. Гаммерман А.Ф. Дикорастущие лекарственные растения СССР / А.Ф. Гаммерман, И.И. Гром. М.: Медицина, 1976. 288 с.
9. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины (видовой состав, распространение, запасы, биология, использование, охрана и обогащение). Автореф. дис.... канд. биол. наук. Киев, 1976. 26 с.
10. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М., 1980. 340 с.
11. Дубына Д.В. Кувшинковые Украины. Киев: Наук. Думка, 1982. 232 с.
12. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М., 1992. 477 с.
13. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 1. Семейства Magnoliaceae – Juglandaceae, Ulmaceae, Moraceae, Cannabaceae, Urticaceae / Отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.-М.: Тов. науч. изд. КМК, 2008. 421 с.
14. Elakovich S.D. Allelopathic potential of *Nuphar lutea* (L.) Sibth. & Sm. (Nymphaeaceae) / S.D. Elakovich, J.W. Wooten // J. Chem. Ecol. 1991. V. 17. №4. P.707-714.
15. Негрбов В.В. Консорционный анализ семейства кувшинковых Nymphaeaceae Salisb. Бассейна

Среднего Дона / В.В. Негрбов, К.Ф. Хмелев. Воронеж: ВГТУ, 1999. 184 с.

16. Wróbel J.T. *Nuphar* alkaloids // *The alkaloids: Chemistry and Physiology*. 1977. V. 16. P. 181-248.

17. Cybulski J. *Nuphar* Alkaloids / J. Cybulski, J.T. Wróbel // *The Alkaloids: Chemistry and Pharmacology*. 1989. V. 35. P. 215-257.

18. Elakovich S.D. Structures and allelopathic effects of *Nuphar* alkaloids: Nupharolutine and 6,6'-dihydroxythiobinupharidine / S.D. Elakovich, J. Yang // *J. Chem. Ecol.* 1996. V. 22. №. 12. P. 2209-2219.

19. Баланда О.В. Алкалоиды кубышки желтой (*Nuphar lutea* (L.) Smith.) и их влияние на жизнедеятельность цианобактерий и водорослей / О.В. Баланда, В.А. Медведь, А.И. Сакевич // *Гидробиол. журн.* 2004. Т.40. № 4. С. 106-118.

20. Баланда О.В. Алкалоїди водяних рослин та їх вплив на функціональну активність гідро біонтів. Автореф. дис.... канд. биол. наук. Киев, 2005. 20 с.

21. Macías F.A. Allelopathic agents from aquatic ecosystems: potential biopesticides models / F.A. Macías, J.L.G. Galindo, M.D. García-Díaz, J.C.G. Galindo // *Phytochem. Rev.* 2008. V. 7. P. 155-178.

22. Jacobsen D. Variability of invertebrate herbivory on the submerged macrophytes *Potamogeton perfoliatus* / D. Jacobsen, K. Sandjensen // *Freshwater Biol.* 1995. №34. P. 357-365.

23. 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.

24. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с.

25. Рощина В.Д. Выделительная функция высших растений / В.Д. Рощина, В.В.Р. ощина. М, 1989. 214 с.

26. Nakai S. Anti-cyanobacterial fatty acids released from *Myriophyllum spicatum* / S. Nakai, S. Yamada, M. Hosomi // *Hydrobiologia*. 2005. V. 543. P. 71-78.

27. Sutfeld R. Resorcinol in exudates of *Nuphar lutea* / R. Sutfeld, F. Petereit, A. Nahrstedt // *J. Chem. Ecol.* 1996. 22. P. 2221-2231.

28. Sutfeld R. Polymerization of resorcinol by a cryptophycean exoenzyme // *Phytochemistry*. 1998. 49. P. 451-459.

29. Elakovich S.D. Phytochemical inhibitors from the Nymphaeaceae *Nymphaea odorata* and *Nuphar lutea* / S.D. Elakovich, S. Spence, J. Yang // *Biologically Active Natural Products. Agrochemicals*. CRC Press. 1999. P. 49-56.

30. Dimas C., Demetzos C., Marsellos M., Sotiriadou R., Malamas M., Kokkinopoulos D. (1998) Cytotoxic activity of labdane type diterpenes against human leukemic cell lines in vitro // *Planta Med.* 1998. V. 64. P. 208-211

31. Sell C. S. A fragrant introduction to terpenoid chemistry. UK., 2003. 410 p.

32. Тимофеев Н.П. Промышленные источники получения экидистероидов. // *Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты*. Сб. науч. тр. 2003. Ч. 1. Вып. 9. С. 64-86.

33. 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 // *Мат. I(VII) Междунар. конф. по водным макрофитам «Гидробиотаника 2010»* Ярославль: Принт Хаус, 2010. С. 176-178.

34. Курашов Е.А. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических веществ *Ceratophyllum demersum* L. во время плодоношения / Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова, Г.Г. Митрукова // *Вода: химия и экология*. 2012. №6. С. 107 – 116.

35. Байкова Е.В. Компонентный состав эфирных масел некоторых видов рода *Salvia* L., выращенных в условиях Новосибирска (Россия) / Е.В. Байкова, Е.А. Королюк, А.В. Ткачев // *Химия растительного сырья*. 2002. №1. С. 37-42.

36. Bernotienė G. Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.) / G. Bernotienė, O. Nivinskienė, R. Butkienė, D. Mockutė // *Chemija*. 2007. V. 18, №4. P. 38-43.

37. Saidana D. Antibacterial and antifungal activities of the essential oils of two Saltcedar species from Tunisia / D. Saidana, S. Mahjoub, O. Boussaada, J. Chriaa, M.A. Mahjoub, I. Cheraif, M. Daami, Z. Mighri, A.N. Helal // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008. V. 85. P. 817-826.

38. Ristic N., Lazarevic J., Radulovic N., Palic R. Antimicrobial activity of the essential oils of selected *Stachys* species / N. Ristic, J. Lazarevic, N. Radulovic, R. Palic // *Chem..Nat. Compd.* 2008. V. 44. No 4. P. 522-525.

39. Hegazy A.K. Allelopathic effect of *Nymphaea lotus* L. on growth and yield of cultivated rice around Lake Manzala (Nile Delta) / A.K. Hegazy, W.M. Amer, A.A. Khedr // *Hydrobiologia*. 2001. V. 464. P. 133-142.

40. Qiming X. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on *Microcystin aeruginosa* / X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian, Y. Daqiang // *Acta Ecologica Sinica*. 2006. V. 26, №11. P. 3549-3554.

41. Qiming X. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L. / X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian, Y. Daqiang // *J. Flavour Fragr.* 2006. V. 21. P. 524-526.

42. Nowak R. Chemical composition of hips essential oils of some *Rosa* L. Species // *Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung*. 2005. V. 60. №.5-6. P. 369-378.

43. Xuan T.D. Identification of phytotoxic substances from early growth of barnyard grass (*Echinochloa crusgalli*) root exudates / T.D. Xuan, M. Chung, T.D. Khanh, S. Tawata // *J. Chem. Ecol.* 2006. V. 32. P. 895-906.

44. Roy R.N. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 / R.N. Roy, S. Laskar, S.K. Sen // Microbiol. Res. 2006. V. 161, №2. P. 121-126.
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. С.145-153.
46. Электронный ресурс: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Фурфурол>.
47. Yamaguchi K. Volatile constituents of Castanopsis flower / K. Yamaguchi, T. Shibamoto // J. Agr. Food Chem. 1979. №27(4). P. 847-850.
48. Habu T. Volatile components of Rooibos tea (*Aspalathus linearis*) / T. Habu, R.A. Flath, T.R. Mon, J.F. Morton // J. Agr. Food Chem. 1985. №33(2). P. 249-254.
49. Wong K.C. The essential oil of the leaves of *Murraya koenigii* Spreng. / K.C. Wong, D.Y. Tie // J. Essent. Oil Res. 1993. №5. P.371-374.
50. Pino J. Volatile constituents of fruits of *Garcinia dulcis* Kurz. from Cuba / J. Pino, R. Marbot, A. Rosado, C. Vázquez // Flavour Fragr. J. 2003. №18. P. 271-274.
51. Bajpai V.K. Chemical composition and inhibitory parameters of essential oil and extracts of *Nandina domestica* Thunb. to control food-borne pathogenic and spoilage bacteria. / V. K. Bajpai, A. Rahman, S.C. Kang // Int. J. Food Microbiol. 2008. V. 125. P. 117-122.
52. Radulović N. Chemical composition and antimicrobial activity of the volatile oils of *Geranium sanguineum* L. and *G. robertianum* L. (Geraniaceae) / N. Radulović, M. Dekić, Z. Stojanović-Radić // Med. Chem. Res. 2012. №21. P. 601-615.
53. Rajendran G. Cropguard — a botanical nematicide for the management of *Meloidogyne arenaria* and *Rotylenchulus reniformis* in groundnut. / G. Rajendran, S. Ramakrishnan, S. Subramanian // Proceed. of National Symposium on Biodiversity and Management of Nematodes in Cropping Systems for Sustainable Agriculture, Jaipur, India, 2003. P. 122-125.
54. Spaul V.W. On the use of furfural to control nematodes in sugarcane // Proceedings of the Annual Congress —South African Sugar Technologists Association. 1997. V. 71. P. 96.
55. Rodriguez-Kabana R. Control of plant parasitic nematodes with furfural — a naturally occurring fumigant / R. Rodriguez-Kabana, J.W. Kloepper, C.F. Weaver, D.G. Robertson // Nematropica. 1993. №26. P. 63-73.
56. Bauske E.M. Management of *Meloidogyne incognita* on cotton by use of botanical aromatic compounds / E.M. Bauske, R. Rodriguez-Kabana, V. Estaun, J.W. Kloepper, D.G. Robertson, C.F. Weaver, P.S. King // Nematropica 1994. №24. P. 143-150.
57. Kokalis-Burelle N. Allelochemicals as biopesticides for management of plant-parasitic nematodes / N. Kokalis-Burelle, R. Rodriguez-Kabana // Allelochemicals: Biological Control of Plant Pathogens and Diseases / Inderjit and K.G. Mukerji (eds.). Springer. 2006. P. 15-29.
58. Oka Y. Nematicidal activity of essential oil components against the root-knot nematode *Meloidogyne javanica* // Nematology. 2001. №3. P. 159-164.
59. Flor H.H. Fungicidal activity of furfural // Iowa State College J. Science. 1926. №1. P.199-227.
60. Chavarria-Carvajal J.A. Changes in populations of microorganisms associated with organic amendments and benzaldehyde to control plant parasitic nematodes / J.A. Chavarria-Carvajal, R. Rodriguez-Kabana, J.W. Kloepper, G. Morgan-Jones // Nematropica. 2001. №31. P. 165-180.
61. Batish D.R. Chemical characterization and phytotoxicity of volatile essential oil from leaves of *Anisomeles indica* (Lamiaceae) / D.R. Batish, H.P. Singh, M. Kaur, R.K. Kohli, S. Singh // Biochem. Syst. Ecol. 2012. V. 41. P. 104-109.
62. Blažević I. Free and bound volatiles of Garlic Mustard (*Alliaria petiolata*) / I. Blažević, J. Mastelić // Croatica Chemica Acta. 2008. V. 81, №4. P. 607-613.
63. Ferreira A.C.S. Nor-isoprenoids profile during port wine ageing—influence of some technological parameters / A.C.S. Ferreira, P.G. de Pinho // Anal. Chem. 2004. №513. P. 169-176.
64. Forlani G. *Magnaporthe oryzae* cell wall hydrolysate induces ROS and fungistatic VOCs in rice cell cultures / G. Forlani, A. Occhipinti, S. Bossi, C.M. Berteà, C. Varese, M.E. Maffei // J. Plant Physiol. 2011. V. 168, №17. P. 2041-2047.
65. Ustun O. Study of the essential oil composition of *Pinus sylvestris* from Turkey / O. Ustun, E. Sezik, M. Kurkcuoglu, K. H. C. Baser // Chem.Nat.Compnd. 2006. V. 42, №1. P. 26-31.
66. Javidnia K. Constituents of the essential oil of *Scabiosa flavida* from Iran / K. Javidnia, R. Miri, A. Javidnia // Chem. Nat. Compd. 2006. V. 42, №5. P. 529-530.
67. Ozek G. Composition of essential oils from *Salvia anatolica*, a new species endemic from Turkey / G. Ozek, T. Ozek, K. H. C. Baser, E. Hamzaoglu, A. Duran // Chem. Natural Compd. 2007. V. 43, №6. P. 667-671.
68. Kivcak B. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Anthemis wiedemanniana* from Turkey / B. Kivcak, T. Mert, H. Saglam, T. Ozturk, M. Kurkcuoglu, K. H. C. Baser // Chem. Nat. Compd. 2007. V. 43, №1. P. 47-51.
69. Effmert U. Volatile mediated interactions between bacteria and fungi in the soil / U. Effmert, J. Kalderás, R. Warnke, B. Piechulla // J. Chem. Ecol. 2012. V. 38, №6. P. 665-703.

70. Conforti F. Comparative chemical composition, free radical-scavenging and cytotoxic properties of essential oils of six *Stachys* species from different regions of the Mediterranean Area / F. Conforti, F. Menichini, C. Formisano, D. Rigano, F. Senatore, N.A. Arnold, F. Piozzi // *Food Chem.* 2009. V. 116, №4. P. 898-905.
71. Sun S.-M. Volatile compounds of the green alga, *Capsosiphon fulvescens* / S.-M. Sun, G.-H. Chung, T.-S. Shin // *J. App. Phycology. Online First™*, 27 September 2011. DOI 10.1007/s10811-011-9724-x.
72. Zou C. *Bacillus megaterium* strain XTBG34 promotes plant growth by producing 2-pentylfuran / C. Zou, Z. Li, D. Yu // *The Journal of Microbiology.* 2010. V. 48. №4. P. 460-466.
73. Huber D.P.W. The role of terpene synthases in the direct and indirect defense of conifers against insect herbivory and fungal pathogens / D.P.W. Huber, J. Bohlmann // *Multigenic and Induced Systemic Resistance in Plants.* 2006. P. 296-313 (DOI: 10.1007/0-387-23266-4_13)
74. van Puyvelde L. Active principles of *Tetradenia riparia*. I. Antimicrobial activity of 8(14),15-sandaracopimaradiene-7 alpha,18-diol / L. van Puyvelde, S. Nyirankuliza, R. Panebianco, Y. Boily, I. Geizer, B. Sebikali, N. de Kimpe, N. Schamp // *J. Ethnopharmacol.* 1986. V. 17. P. 269-275.
75. Ashton F.M. Spike-rush (*Eleocharis spp.*): a source of allelopathic for the control of undesirable aquatic weeds / F.M. Ashton, J.M. Ditomasco, L.W.J. Anderson // *J. Aquat. Plant Managem.* 1984. V. 22. P. 52-56.
76. Inoue Y. Biphasic effects of geranylgeraniol, trepenone, and phytol on the growth of *Staphylococcus aureus* / Y. Inoue, T. Hada, A. Shiraishi, K. Hirose, H. Hamashima, S. Kobayashi // *Antimicrob. Agent. Chemother.* 2005. №49. P. 1770-1774.
77. Bazin M. Synthesis of oxysterols and nitrogenous sterols with antileishmanial and trypanocidal activities / M. Bazin, P.M. Loiseau, C. Bories, Y. Letourneux, S. Rault, L. El Kihel // *Eur. J. Med. Chem.* 2006. №41. P. 1109-1116.
78. Пида С.В. Алелопатичні особливості формування і функціонування симбіотичних систем *Bradyrhizobium sp.* (Lupinus) – Lupinus L. // *Фізіологія рослин: проблеми та перспективи розвитку: збірник наук. праць у 2-х т.* / Под. ред. В.В. Моргун. Киев: Логос. 2009. Т.1. С. 404-416.
79. Кірпенко Н.І. Механізми біотичного взаємовпливу прісноводних мікроводоростей. Автореф. дис.... д-ра биол. наук. Киев., 2011. 39 с.
80. Кирпенко Н. И. Компонентный состав экзо-метаболитов в культурах некоторых водорослей / Н.И. Кирпенко, Е.А. Курашов, Ю.В. Крылова // *Гидробиологический журнал.* 2012. Т. 48. №1. С. 65-78.



E.A. Kurashov, Yu.V. Krylova, A.M. Chernova, G.G. Mitrukova

COMPONENT COMPOSITION OF LOW-MOLECULAR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OF *NUPHAR LUTEA* (*NYMPHAEACEAE*) AT THE BEGINNING OF VEGETATION

Chromatography-mass spectrometric analysis of essential oil of growing in Russia *Nuphar lutea* (separately for blades and petioles) has been carried out for the first time. 139 low-molecular volatile organic compounds (LMVOCs) were found and 122 of them were identified. Among LMVOCs of yellow water-lily (floating leaves and petioles) fatty acids (66% and 19% respectively), alcohols (11 and 50%) and esters (in 10%) predominated. The most abundant components were hexadecanoic acid (48.75 and 10.44%) and manool (1.63 and 44.79%). It is shown that the composition of LMVOCs of floating leaves (92 components) and their petioles (103 components) are very different (only 55 common substances). Particular attention is paid to the discussion on LMVOCs with marked biological and ecological functions.

Key words: *Nuphar lutea*, yellow water-lily, low-molecular volatile organic compounds, component composition, gas chromatography-mass spectrometry.