

УДК 543.51-543.54

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ ПРЕСНОВОДНОГО КАРБОНАТНОГО ОЗЕРА ПОДТАЙГИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© *О.В. Серебренникова*^{1,2}, *Е.Б. Стрельникова*¹, *Е.В. Гулая*¹, *П.Б. Кадычагов*¹,
*Ю.И. Прейс*³, *М.А. Дучко*^{*1}

¹Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634021
(Россия)

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, 634050 (Россия)

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
пр. Академический, 10/3, Томск, 634055 (Россия), e-mail: maria.duchko@gmail.com

Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии исследован состав органических соединений в некоторых водных и прибрежноводных растениях пресноводного подтаежного озера Кирек – харе, рдесте и рогозе. Идентифицированы следующие группы соединений: алканы нормального строения, полициклоароматические углеводороды, сескви-, ди- и тритерпены, жирные кислоты, их метиловые эфиры, альдегиды, ациклические и алициклические кетоны, ациклические, алициклические и ароматические спирты, фосфаты, фураны и тиофены. Представлено распределение углеводородов и кислородсодержащих соединений в различных тканях растений (корни и листья). Выявлены некоторые особенности химического состава стероидов и тритерпеноидов водных растений – присутствие во всех образцах спиртов и кетонов стероидного строения, а в рдесте, наряду с ними, пентациклических терпеноидов ряда олеана с кето-группой, отсутствие в харе и рогозе производных олеана.

Ключевые слова: водные растения, хромато-масс-спектрометрия, *n*-алканы, полициклоароматические углеводороды, терпеноиды, стероиды, жирные кислоты, кетоны, альдегиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №12-05-00870.

Введение

Подтайга является переходной природной зоной от южной тайги к лесостепи или широколиственным лесам. Для нее характерны хвойно-широколиственные, лиственничные и сосново-мелколиственные

леса, а также густой травяной покров. Видовое разнообразие подтаежной растительности дает огромные возможности для ее изучения.

Харофитовые – линия пресноводных зеленых водорослей. Их влияние на гидрологический режим и биологические особенности водоемов весьма значительно, так как они обычно разрастаются в массе, нередко покрывая сплошной зарослью все дно водоема [1]. Весьма значительна роль харовых водорослей в природе как источника превосходной пищи для водоплавающей птицы. При больших естественных скоплениях остатков хары в аллювиаль-

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Природных превращений нефти, e-mail: ovs@ipc.tsc.ru

Стрельникова Евгения Борисовна – младший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: seb9@yandex.ru

Гулая Елена Владимировна – кандидат химических наук младший научный сотрудник, e-mail: egulaya@yandex.ru

Кадычагов Петр Борисович – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

Прейс Юлия Ивановна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, e-mail: preisyui@imces.ru

Дучко Мария Александровна – аспирант, e-mail: maria.duchko@gmail.com

* Автор, с которым следует вести переписку.

ных отложениях они могут использоваться в качестве лечебных грязей или как прекрасный фильтрующий материал для очистки тяжелых органических жидкостей, например, при сахароварении [2].

Рогоз – прибрежноводное растение с широким ареалом распространения, его можно встретить по берегам всех таежных водоемов. Корни рогоза представляют собой белые нитчатые пучки, они съедобны. Само соцветие рогоза весьма ценно в качестве растопочного материала. Пух из коричневого початка можно использовать для набивки матрасов и подушек, а также вместо ваты; из него получают целлюлозу и вырабатывают бумагу [1].

Рдест относится к многолетним водным растениям, он распространен в пресных или слабосоленых водоемах, начинает развиваться, закрепляя свои корни на дне водоема, выпускает длинные побеги, растущие до самой поверхности воды. Рдест обладает бактерицидным действием, а благодаря сложному составу ароматическим веществам он наделен также кровоостанавливающими и противовоспалительными свойствами. Настой листьев используется как противочинготное средство, при желудочно-кишечных коликах, а наружно — при лечении нарывов, язв, лишая и в качестве ранозаживляющего средства [1].

Широкое применение водных и прибрежноводных растений в медицине обусловлено биологической активностью их компонентов, которая во многом определяется содержанием стероидов. В отличие от многих других циклических соединений, имеющих плоскую структуру, стероиды характеризуются трехмерной пространственной конфигурацией, особенности которой оказывают существенное влияние на их биологическую активность. Поэтому исследование химического состава водных растений является важной и актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны растения таежного озера Кирек – Хара ломкая (*Chara fragilis* Desv.), Рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.) и Рогоз широколистный (*Typha latifolia* L.). Непосредственно перед анализом растения были высушены и измельчены. Корни и листья рогоза анализировали отдельно.

Органические компоненты выделяли из растений экстракцией хлороформом при 60 °С. Молекулярный состав органических соединений исследовали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Обсуждение результатов

В исследованных водных растениях были выявлены следующие группы углеводов (УВ): *n*-алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ), сескви-, ди- и тритерпены. Концентрации этих соединений представлены в таблице 1.

n-Алканы содержатся в растениях в самых высоких концентрациях по сравнению с другими УВ. Максимальным содержанием *n*-алканов среди исследованных растений характеризуется рдест, а минимальным – листья рогоза. Молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов в исследованных растениях имеет различный характер (рис. 1).

Среди *n*-алканов хары и листьев рогоза преобладает гомолог C₁₇, дополнительный максимум приходится на C₂₉. В рдесте максимум распределения выпадает на гомолог состава C₃₁, а в корнях рогоза – на C₂₉.

Таблица 1. Содержание отдельных классов углеводов в растениях, мкг/г

Группа соединений	Хара	Рдест	Рогоз	
			Корни	Листья
<i>n</i> -алканы	0,394	2,145	0,608	0,072
Бициклические ПАУ	0,004	0,011	0,004	0,001
Трициклические ПАУ	0,013	0,009	0,015	0,002
Тетрациклические ПАУ	0,001	0,001	<0,001	<0,001
Терпены	0,026	0,096	0,015	0,006

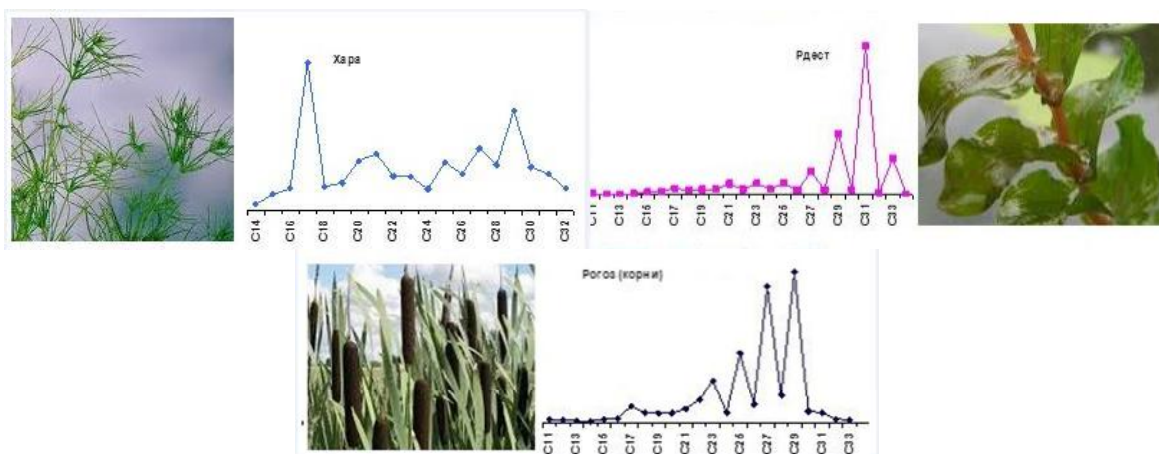


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в водных растениях

Содержание ПАУ во всех исследованных растениях близкое и относительно невысокое. Бициклические ПАУ представлены нафталином, его метил-, диметил-, триметил-, тетраметилзамещенными гомологами и кадаленом, трициклические – фенантреном, его метил-, диметил-, триметил-, тетраметилзамещенными гомологами и ретенем, а тетрациклические – флуорантеном и пиреном. Структуры некоторых ПАУ представлены на рисунке 2.

Хара и рогоз (корни и листья) характеризуются самым высоким содержанием трициклических ПАУ, а рдест – бициклических. Среди бициклических ПАУ в большинстве растений преобладают триметилзамещенные нафталины, только в листьях рогоза доминируют нафталины с одним метильным заместителем. Максимальным содержанием кадалена, как и нафталинов, характеризуется рдест. Среди фенантронов в харе преобладают незамещенный фенантрен и его монометилзамещенные гомологи, в рдесте – триметилзамещенные, в корнях рогоза доминирует незамещенный фенантрен, а в его листьях – метилфенантроны. Ретен присутствует во всех образцах растений в существенно более низкой, чем кадален, концентрации. Содержание тетрациклических флуорантена и пирена невысокое.

В исследованных озерных растениях идентифицировано 12 сесквитерпенов, структуры которых представлены на рисунке 3. Каламенен, α - и β -калакорены, а также алициклический δ -кадинен являются единственными представителями сесквитерпеноидов в корнях рогоза, в листьях присутствует также 1-изопропил-4,7-диметил-1,2,3,4,6,8 α -гексагидронафталин. Это соединение, а также α -кубебен, гермакрен, α -аморфен и α -мууролен зафиксированы в харе и рдесте. В рдесте, кроме того, идентифицированы β -кубебен, юнипен, 8-изопропил-5-метил-2-метил-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-октагидронафталин, β -селинен и γ -кадинен, отсутствующие в остальных растениях. Общее содержание сесквитерпеноидов снижается в ряду рдест – хара – корни рогоза – листья рогоза.

Среди кислородсодержащих органических соединений (КОС) в растениях обнаружены жирные кислоты нормального строения, их метиловые эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, фосфаты, фураны и тиофены. Кетоны включают ациклические соединения нормального и изопреноидного строения, а также алициклические структуры с двумя, четырьмя и пятью циклами. Среди спиртов, наряду с алифатическими, идентифицированы соединения с ароматическими циклами. Фосфаты представлены трифенилэфирами фосфорной кислоты, а альдегиды, обнаруженные только в рдесте – ациклическими структурами нормального строения. Среди фуранов идентифицированы метилдигидрофуранон C_{21} и метилфуран C_{20} с алкильными цепями изопреноидного строения, среди тиофенов – метилпентадецилтиофены состава C_{20} , а в харе – еще и изомер C_{20} с изопреноидной цепью (рис. 4). Содержание различных классов КОС в растениях показано в таблице 2.

Среди идентифицированных в водных растениях КОС преобладают карбоновые кислоты. Ряд жирных кислот включает в себя гомологи с числом атомов углерода от 6 до 22 с резким преобладанием молекул с четным числом атомов углерода во всех образцах, причем пальмитиновая кислота (C_{16}) составляет более 2/3 общего количества кислот во всех растениях. Максимальное содержание карбоновых кислот характерно для хара и корней рогоза. Метиловые эфиры карбоновых кислот представлены гомологами ряда C_{12} – C_{31} с преобладанием нечетных гомологов и доминированием среди них метилового эфира пальмитиновой кислоты.

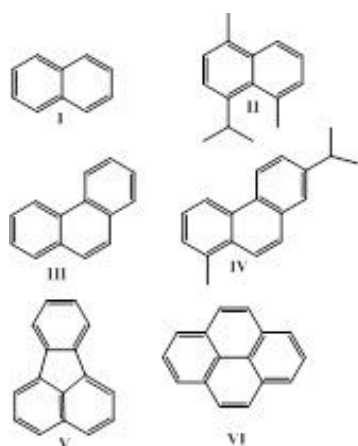


Рис. 2. Структуры ПАУ, идентифицированных в растениях: I – афталин, II – кадален, III – фенантрен, IV – ретен, V – флуорантен, VI – пирен

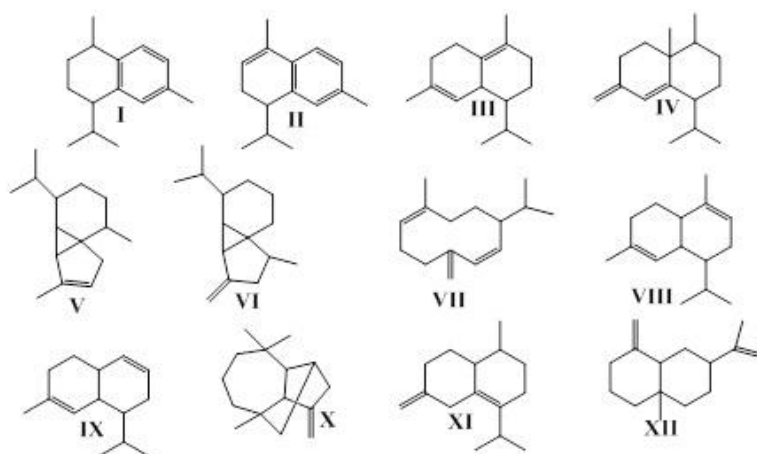


Рис. 3. Структуры сесквитерпеноидов: I – каламенен, II – α -калакорен, III – δ -кадинен, IV – 1-изопропил-4,7-диметил-1,2,3,4,6,8 α -гексагидронафталин, V – α -кубебен, VI – β -кубебен, VII – гермакрен, VIII – α -аморфен, IX – α -мууролен, X – юнипен, XI – 8-изопропил-5-метил-2-метилден-1,2,3,4,4 α ,5,6,7-октагидронафталин, XII – β -селинен

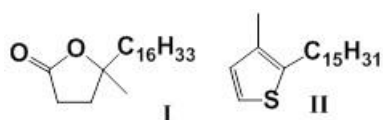


Рис. 4. Структуры гетероциклических соединений: I – 5-метил-5-(4,8,12-триметил-тридецил)дигидро-2(3Н)-фуранон, II – 3-метил-2-[3,7,11-триметилдодецил]тиофен

n-Альдегиды состава C_{20} – C_{28} с преобладанием четных компонентов над нечетными среди водных растений были обнаружены лишь в рдесте. Максимум распределения приходится на гомологи C_{24} и C_{26} .

Серия *n*-алкан-2-онов была определена в диапазоне C_{14} – C_{33} со значительным преобладанием нечетных гомологов над четными. Характерно наличие двух максимумов – основного C_{17} и дополнительного C_{27} (C_{33} для рдеста). Концентрация изопреноидных кетонов (6,10,14-триметилпента-декан-2-она и 6,10-диметилундекан-2-она) в несколько раз превышает содержание *n*-алканонов.

Молекулярно-массовое распределение КОС нормального строения представлено на рисунке 5.

Таблица 2. Содержание отдельных групп КОС в растениях

Группа соединений	Хара	Рдест	Рогоз	
			Корни	Листья
Содержание, мкг/г сухого растения				
Кислоты	2,935	0,634	2,863	0,526
Эфиры	0,039	0,024	0,044	0,008
Альдегиды	0	0,109	0	0
Кетоны	0,040	0,121	0,046	0,009
ациклические	0,029	0,049	0,021	0,008
алициклические	0,011	0,072	0,025	0,001
Спирты	1,125	0,165	0,262	0,181
ациклические	1,026	0,050	0,184	0,170
алициклические	0,066	0,101	0,052	0,008
ароматические	0,033	0,013	0,025	0,003
Фосфаты	0,003	0,001	0,001	0,000
Фураны	0,047	0,027	0,026	0,006
Тиофены	0,013	0,003	0,002	0,003

Ароматические КОС в исследованных растениях представлены лишь α -токоферолом и фосфатами. Во всех растениях присутствуют спирты и кетоны стероидного строения, а в рдесте, наряду с ними, пентациклические терпеноиды ряда олеана с кето-группой (табл. 3). Во всех исследованных растениях среди стероидов преобладают соединения с 29 атомами углерода в молекулах. Содержание производных холестана (C_{27}) снижается в ряду хара – рдест – рогоз. Максимальная концентрация производных эргостана (C_{28}) и стигмастана зафиксирована в рдесте. Наряду с производными холестана, эростана и стигмастана, в рдесте присутствует представитель циклоартанов, а также пентациклические терпеноиды ряда олеана (рис. 6).

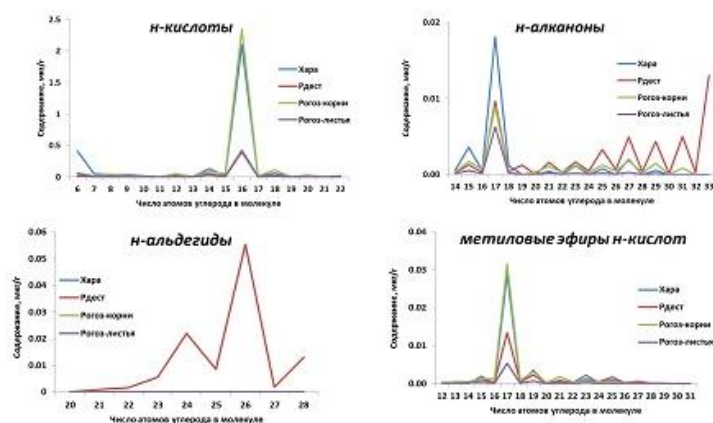


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение КОС в водных растениях

Таблица 3. Содержание изопреноидов в водных растениях

Соединение	Число атомов С	Хара	Рдест	Рогоз	
				Корни	Листья
Содержание, мкг/г					
Стероиды (сумма)		0,069	0,134	0,076	0,008
α -Холестан-3-он	27	0,0007	0	0	0
Холест-4-ен-3-он	27	0,0005	0,0013	0,0005	0
Холест-3,5-диен-7-он	27	0,0005	0,0001	0	0
Холест-4,6-диен-3-ол	27	0,0053	не опр.	не опр.	0,0007
α -Эргостан-3-он	28	0	0	0,00016	0
Эргост-4-ен-3-он	28	0	0,0035	0,0032	0
Эргост-3,5-диен-7-он	28	0	0,0002	0	0
Эргост-4,6-диен-3-ол	28	0,0024	0,0066	0,0053	0,0002
Ситостерол	29	0,0028	0,0022	0,0013	0
α -Стигмастан-3-он	29	0,0011	0,0023	0,0029	0
β -Стигмастан-3-он	29	0,0012	0,0008	0,0011	0
Стигмаст-4-ен-3-он	29	0,0033	0,0377	0,0151	0,0002
Стигмаст-3,5-диен-7-он	29	0,0042	0,0036	0,0015	0,0004
Стигмаст-4,6-диен-3-ол	29	0,0471	0,0648	0,0451	0,0060
24-Метилениклоартан-3-он	31	0	0,0105	0	0
Тритерпеноиды (сумма)		0	0,012	0	0
Олеан-12-ен-3-он	30	0	0,0054	0	0
Урс-12-ен-3-он	30	0	0,0068	0	0

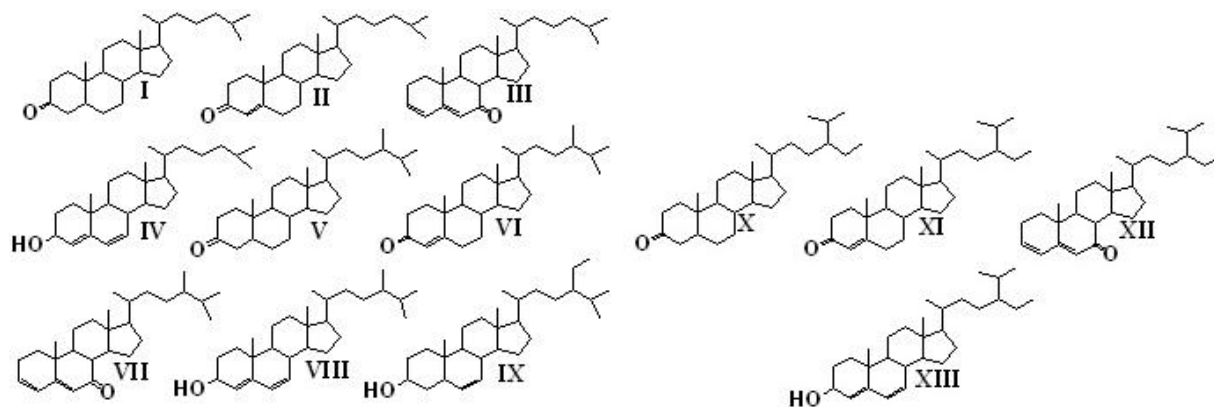


Рис. 6. Структуры стероидов, идентифицированных в растениях: I – α -холестан-3-он, II – холест-4-ен-3-он, III – холест-3,5-диен-7-он, IV – холест-4,6-диен-3-ол, V – α -эргостан-3-он, VI – эргост-4-ен-3-он, VII – эргост-3,5-диен-7-он, VIII – эргост-4,6-диен-3-ол, IX – ситостерол, X – α -стигмастан-3-он, XI – стигмаст-4-ен-3-он, XII – стигмаст-3,5-диен-7-он, XIII – стигмаст-4,6-диен-3-ол

Выводы

1. Исследованные водные и прибрежноводные растения содержат большой набор ациклических и алициклических углеводов и кислородсодержащих органических соединений. Ароматические углеводороды присутствуют в малых количествах.
2. Отдельные виды растений различаются между собой и во многом отличаются от исследованных ранее растений-торфообразователей верховых болот [3, 4]. Водные растения отличаются отсутствием этиловых и изопропиловых эфиров, преобладанием в составе *n*-алканов хары и листьев рогоза гомолога C₁₇, отсутствием в харе и рогозе производных олеана. В составе *n*-алканов хары и листьев рогоза преобладает гомолог C₁₇, в корнях рогоза – C₂₉, а в рдесте – C₃₁. Наряду со стероидами C₂₉ и C₂₈ в водных растениях обнаружены производные холестана и диплоптен.

Список литературы

1. Биологический энциклопедический словарь / ред. М.С. Гиляров. М., 1989. 864 с.
2. Жизнь растений: в 6 т. / под ред. А.Л. Тахтаджяна. М., 1974.
3. Дучко М.А., Гулая Е.В., Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Преис Ю.И. Распределение *n*-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 1. С. 40–44.
4. Серебренникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Преис Ю.И., Дучко М.А. Химический состав липидов типичных растений-торфообразователей олиготрофных болот лесной зоны Западной Сибири // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 257–262.

Поступило в редакцию 24 января 2014 г.

После переработки 3 марта 2014 г.

Serebrennikova O.V.^{1,2}, Strelnikova E.B.¹, Gulaya E.V.¹, Kadychagov P.B.¹, Preis Y.I.³, Duchko M.A.¹ THE CHEMICAL COMPOSITION OF FRESHWATER CARBONATED LAKE PLANTS OF WESTERN SIBERIA SUB-BOREAL FOREST

¹*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634021 (Russia)*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050 (Russia)*

³*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Akademicheskii ave., Tomsk, 634055 (Russia), e-mail: maria.duchko@gmail.com*

The paper describes the organic compounds composition of some aquatic and coastal plants, sampled on the freshwater sub-boreal forest lake Kirek – chara, pondgrass and reed mace. The distribution of hydrocarbons and oxygenated compounds in different plant tissues (roots and leaves) is presented. It is shown that all investigated plants are characterized by the presence of *n*-alkanes, polycycloaromatic hydrocarbon, sesqui-, di- and triterpenes, steroids, fatty acids, esters, aldehydes, ketones and triphenyl phosphates.

Keywords: aquatic plants, gas chromatography-mass spectrometry, *n*-alkanes, polycycloaromatic hydrocarbons, terpenoids, steroids, fatty acids, ketones, aldehydes.

References

1. *Biologicheskij jenciklopedicheskij slovar'* [Encyclopedic Dictionary of Biology]. Ed. M.S. Giljarov. Moscow, 1989, 864 p. (in Russ.).
2. *Zhizn' rastenij: v 6 t.* [Plant life: in 6 vol.]. Ed. A.L. Tahtadzhjana. Moscow, 1974. (in Russ.).
3. Duchko M.A., Gulaja E.V., Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Prejs Ju.I. *Izvestija Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2013, vol. 323, no. 1, pp. 40–44. (in Russ.).
4. Serebrennikova O.V., Gulaja E.V., Strel'nikova E.B., Kadychagov P.B., Prejs Ju.I., Duchko M.A. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2014, no. 1, pp. 257–262.

Received January 24, 2014

Revised March 3, 2014