

## ТЕРПЕНОВІ СПОЛУКИ ВИЩИХ ВОДЯНИХ РОСЛИН І ЇХ ВПЛИВ НА ФУНКЦІОНАЛЬНУ АКТИВНІСТЬ ГІДРОБІОНТІВ

О. Усенко<sup>1</sup>, О. Баланда<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Інститут гідробіології НАН України  
вул. Героїв Сталінграда, 12, Київ 04210, Україна

<sup>2</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України  
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна  
e-mail: koriza@ukr.net

Вміст терпенових сполук у досліджених вищих водяних рослин невеликий, лише в *Acorus calamus* він становить 4,5% сухої ваги рослини. У водному середовищі їх накопичення залежить від виду рослини й особливостей трансформації цих сполук. Комплекс біологічно активних речовин *Acorus calamus* містить більше активних терпенових сполук, ніж *Oenanthe aquatica*, тому він інтенсивніше пригнічує ріст культур зелених і синьозелених водоростей, а також впливає на структуру фітопланктону й ікру *Cyprinus carpio*.

*Ключові слова:* терпенові сполуки, вищі водяні рослини, культури водоростей, фітопланктон, ікра коропа, ефірні олії.

Терпенові сполуки рослин – метаболіти вторинного походження із загальною формулою  $C_5H_8$ . Це первинно гідрофобні речовини, що входять до складу ефірних олій, формуючи видову специфіку їх запаху. У свою чергу, ефірні олії становлять собою суміш різноманітних за своїм хімічним складом і фізичними властивостями речовин (спиртів, альдегідів, кетонів, простих і складних ефірів, кислот, вуглеводнів, а також гетероциклічних сполук), що виділяються залозами рослин [11]. Найбільш характерними компонентами ефірних олій є монотерпени ( $C_{10}$ ) і сесквітерпени ( $C_{15}$ ). Залежно від виду рослини вони виділяються в 5 різних компартментів: 1) у вакуолі; 2) у лізогенні порожнини, які утворюються в результаті розчинення залозистих клітин; 3) у схизогенні міжклітинники, які утворюються шляхом розходження клітин; 4) під кутикулу, яка пухирчасто підіймається над клітинною стінкою; 5) у повітря. Хоча за допомогою яких механізмів ці нерозчинні у воді речовини виходять із клітини – невідомо [5].

Більшість із терпенових сполук рослин характеризується певними бактерицидними властивостями, а також впливає на ростові процеси у фітоценозах при аллопатичній взаємодії [3]. Вони використовуються в парфумерній, косметичній і фармакологічній промисловості й навіть у сільськогосподарському виробництві. Сировиною виробництва ефірних олій рослин є переважно деякі види наземних рослин: м'ята, лаванда, ромашка, троянда, сосна, кріп, конвалія та інші ефіроноси.

Серед водяних рослин найбільшу кількість ефірних олій синтезує лепеха звичайна (*Acorus calamus* L.), що росте на берегах річок і ставків, а також на заболочених луках. Вміст ефірних олій у кореневищах цього макрофіта становить 4,5–5,0% сухої фітомаси, в наземних органах – 2,0–2,5% [12]. Ці біологічно активні речовини при виділенні у воду різною мірою можуть впливати на життєві процеси вищих водяних рослин і водоростей. Вміст терпенових сполук у вищих водяних рослин мало вивчений, як і аллопатичні взаємозв'язки між ними. Хоча дослідження останніх років, проведені К. А. Петровим [12], показали, що леткі фракції ефірних олій *Acorus calamus* пригнічують ростові процеси та-

кого водяного тест-об'єкта як *Lemna minor* L. Практично не досліджена й роль терпенових метаболітів вищих водяних рослин, які виділяються у водне середовище, у процесі формування альгогруповань.

**Метою досліджень** було вивчити вміст терпенових сполук у фітомасі вищих водяних рослин і водному середовищі в місцях їх зростання, встановити компонентний склад і процентне співвідношення *Acorus calamus* і *Oenanthe aquatica*, а також вплив цих речовин на функціональну активність культур водоростей, склад фітопланктону Канівського водосховища та ікри *Cyprinus carpio*.

#### Матеріали та методики

Об'єктами досліджень були вищі водяні рослини *Acorus calamus* L. і *Oenanthe aquatica* (L.) Poir, відібрані в річці Південний Буг, а також *Trapa natans* L., *Typha angustifolia* L., *Ceratophyllum demersum* L., відібрані у затоці Собаче гирло (м. Київ). Альгологічно чисті культури синьозелених – *Anabaena* sp. PCC H20 France, *Microcystis aeruginosa* Kütz. emend. Elenk. HPDP-6, *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs шт. FBA 218 Tvebon і зелених водоростей – *Acutodesmus dimorphus* (Turp.) Tsar. IBASU-A251, *Chlorella vulgaris* Beijer. IBASU-A197. Фітопланктон відібраний на Київській ділянці Канівського водосховища (затока Оболонь). У лабораторних умовах відібрані проби води змішували, а потім із загальної ємності розливали в окремі скляні посудини об'ємом 3 дм<sup>3</sup>. У зразки природної води з фітопланктоном додавали шматочки кореневища *Acorus calamus* (5 г/дм<sup>3</sup>), а також ефірні олії, виділені з кореневищ цієї рослини (0,5 і 1,0 мг/дм<sup>3</sup>). Контролем слугував зразок природної води з фітопланктоном без додавання кореневища й ефірних олій. Проби відбирали в день досліду, а також на 2, 5 і 7 добу. Відбір та обробку проб фітопланктону проводили за загальноприйнятою методикою [18].

Ефірні олії виділяли зі свіжозібраних кореневищ методом перегонки водяною парою з використанням апарата Ківенжера [15]. Виділені біологічно активні речовини являли собою зеленувато-жовту прозору маслянисту рідину. Хроматографію проводили на колонці XTerra MS C18 (Waters), 150 x 2 мм, в режимі водно-ацетонітрильного градієнта, швидкість елюента 0,25 мл/хв. Паралельно використовували газовий хромато-масспектрометр Hewlett Packard GC/MS 5890/5972 (колонка HP 5MS 1 = 25 m, d=0,25 mm). Для ідентифікації використовували бібліотеку мас-спектрів "Wiley", яка містить 229 119 спектрів.

Культури водоростей вирощували при температурі 22–25°C і освітленні 3000 лк лампами денного світла протягом 16 год на середовищі Фітцджеральда в модифікації А. Цендера і П. Горема № 11 [17]. Ефірні олії *Acorus calamus* вносили в культури водоростей у концентрації 0,45 і 0,90 мг/дм<sup>3</sup>. Контролем слугували культури без додавання ефірних олій. Оцінювання експерименту проводили на 14 день. Стадії розвитку *Cyprinus carpio* (L.) визначали за методом А.П. Макеєвої [7].

Відносну швидкість росту біомаси культур водоростей (мг/мг за добу) визначали за формулою:

$$\mu = \frac{1}{x} \times \frac{dx}{dt},$$

де  $x$  – початкова біомаса водоростей;  $dx$  – приріст біомаси водоростей через деякий час;  $dt$  – час росту культур [9].

Отримані результати опрацьовано статистично [4].

#### Результати і їхнє обговорення

Проведені нами дослідження показали, що вміст терпенових сполук у фітомасі вищих водяних рослин значно відрізняється (табл. 1). У свою чергу, хімічна природа терпенових сполук *Trapa natans*, *Typha angustifolia*, *Oenanthe aquatica* і *Ceratophyllum demersum*

не вивчена з тієї причини, що у даних видів водяних рослин вони виявлені лише у слідових концентраціях 0,01–0,05% від сухої маси. Саме тому ефірні олії цих рослин у практиці народного господарства практично не застосовуються.

Таблиця 1

## Кількісний вміст терпенових метаболітів деяких видів водяних рослин

Види рослин	% терпенових сполук у сухій масі водяних рослин
<i>Acorus calamus</i> (лепеха звичайна)	4,5
<i>Typha angustifolia</i> (рогоз вузьколистий)	0,05
<i>Trapa natans</i> (горіх водяний)	0,04
<i>Oenanthe aquatica</i> (омег водяний)	0,02
<i>Ceratophyllum demersum</i> (кушир темно-зелений)	Сліди

Визначено, що найбільша кількість ефірних олій у фітомасі була зареєстрована у *Acorus calamus* і становила відповідно 4,5% від сухої маси. У деяких випадках, а особливо залежно від місця відбору проб, ці величини можуть коливатись у межах 4,0–5,2% від сухої маси. Серед терпенових сполук переважає аристон.

Вміст терпенових метаболітів упродовж вегетаційного періоду може дещо збільшуватися з віком рослин, і, очевидно, змінюватись залежно від гідрологічних режимів водойм та інших екологічних чинників. Ці питання поки що залишаються мало вивченими.

Загалом, на ділянках водойм, зарослих макрофітами, суттєвим чинником впливу на планктонні та перифітонні водорості є вся багатоконпонентна сукупність метаболітів фенольної природи, відомих своєю біологічною активністю. Можливо, саме їх впливом пояснюються і факти істотного негативного взаємовпливу самих макрофітів [21].

Наші дослідження показали, що концентрація терпенових сполук у середовищах росту водяних рослин у природних умовах досить низька (табл. 2). Вона здебільшого коливається в межах 50–200 мкг/дм<sup>3</sup> і досягає найбільших значень у місцях зростання видів зі значним вмістом цих речовин.

Таблиця 2

## Концентрації терпенових сполук у середовищах масового росту деяких видів вищих водяних рослин

Основні види рослин певних ділянок природних водойм	Концентрація терпенів, розчинених у середовищах росту рослин, мкг/дм <sup>3</sup>
<i>Acorus calamus</i>	380±20
<i>Typha angustifolia</i>	205±15
<i>Trapa natans</i>	214±10
<i>Oenanthe aquatica</i>	170±8
<i>Ceratophyllum demersum</i>	180±12

Найбільша кількість терпенових сполук у фітомасі була встановлена нами в *Acorus calamus*, а найменша у *Ceratophyllum demersum* – 4,5% і сліди, відповідно. У той же час найбільша кількість виділених терпенових сполук у воду була також у *Acorus calamus* і найменша у *Oenanthe aquatica* – 380 і 170 мкг/дм<sup>3</sup> відповідно. Хоча вміст у інших видів був майже такий, як у останнього виду.

Деякі види вищих наземних і водяних рослин виділяють у середовище леткі речовини терпенової природи [12]. Кожен вид ефіроносів має свій, характерний лише для нього, набір терпенових сполук.

У складі терпенових сполук у місцях росту досліджених вищих водяних рослин переважають фенолкарбонові кислоти [14], проте очевидно, що інші терпени мають менше екологічне значення внаслідок нижчої біологічної активності. Коливання співвідношення окремих компонентів екзогенних поліфенолів із більшою чи меншою біологічною активністю, які виділяються як прижиттєво, так і посмертно, є причиною відмінностей впливу вищих водяних рослин на функціональну активність водоростей [14, 20].

Для встановлення дії терпенових сполук гідрофітів на планктонні водорості нами був проведений хромато-маспектрофотометричний аналіз на наявність найбільшого і найменшого вмісту цих сполук у *Acorus calamus* і *Oenanthe aquatica*.

У складі ефірних олій *Acorus calamus* було виявлено більше 33 речовин (рис. 1). Із них достовірно встановлено 22 речовини – це 63,37% від загальної маси сполук (табл. 3). За кількістю максимальні величини були визначені у аристоні – 11,12% і β-азарону – 10,18%. При цьому варто відзначити, що більшість представлених речовин у табл. 3 належить до терпенів і їх похідних.

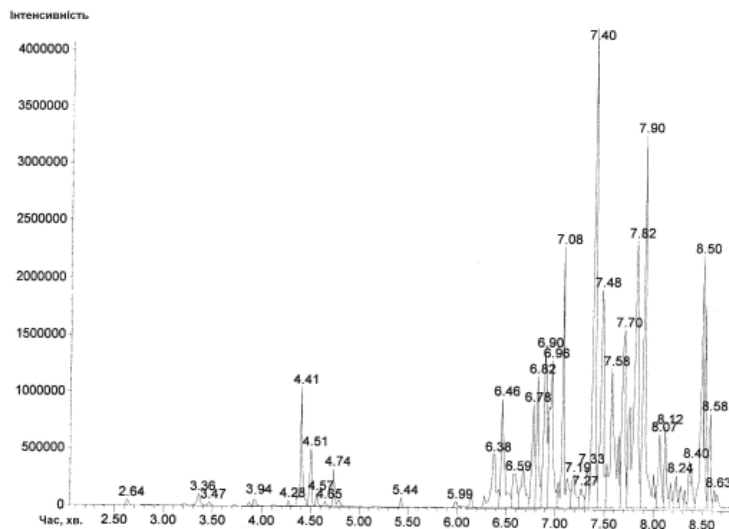


Рис. 1. Хроматограма комплексу терпенових сполук у фітомасі *Acorus calamus*.

Таблиця 3

Компонентний склад терпенових сполук із корневищ *Acorus calamus*

Назва речовин	Час виходу на хроматограмі, хв	Процентний вміст, % від загальної суми речовин
Камфен	2,64	0,13
Транс-оцимен	3,36	0,42
α-терпінолен	3,94	0,30
Терпінен-1-ол	4,28	0,10
α-камфора	4,41	3,33
Ендоборнеол	4,58	0,24
Терпінен-4-ол	4,65	0,10
α-терпінеол	4,74	0,76
Екзоборнілацетат	5,44	0,12
1,2,4-триметоксибензол	5,99	0,19
1Н-3а,7-метаноазулен	6,15	0,26
(-) Аристон	6,38	2,33
Каларен	6,46	3,24
α-гумулен	6,59	1,38
α-гуржунен	6,78	1,67
α-селінен	6,82	2,78
1S,цис-каламенен	6,96	5,95
α-калакорен	7,08	4,94
β-азарон	7,40	10,18
Цис-азарон	7,70	5,25
Аристон	7,82	11,12
1,4-цис-1,7-транс-акоренон	7,90	8,58

Також у складі ефірної олії *Acorus calamus*, крім d-пінену, d-камфену, d-камфору, борнеолу та ряду специфічних циклічних сесквітерпенів і їхніх кисневих похідних [25], нами було знайдено й інші речовини. Серед них  $\alpha$ -терпінеол – спирт, що є продуктом часткової деградації терпіну, він є в природі у вільному стані. Каламенен – циклічний сесквітерпеноїд. Гумулен є основною складовою сесквітерпенової фракції, що належить до моноциклічних вуглеводнів із подвійним циклом. Терпінеол міститься в ефірній олії ягід ялівцю, мускатних горіхів тощо. Терпінолен – моноциклічний терпен. Оцимен – ізомер мірцену; обидві сполуки містяться в ефірній олії багатьох рослин і мають вуглецевий скелет 2,6-диметилотану з трьома подвійними зв'язками [10, 11].

У свою чергу, проведена іншими авторами [8] порівняльна характеристика складу ефірних олій двох видів ялівцю та чотирьох видів кипарису показала, що основним компонентом цих речовин є  $\alpha$ -пінен, масова частка якого перевищує 71%. Вміст  $\beta$ -пінену коливався від 2 до 5%, а концентрація  $\Delta^3$ -карена була високою лише у кипарису вічнозеленого (11%). Кількість сесквітерпенів, дитерпенів і терпеноїдів не перевищувала 4% [8]. Усі ці особливості вказують на те, що для кожного виду характерний свій набір терпенових сполук.

Для встановлення різниці накопичення терпенових сполук за допомогою хромато-маспектрофотометричного аналізу із фітомаси *Oenanthe aquatica* виділений комплекс біологічно активних речовин (рис. 2). В ньому міститься близько 20 основних компонентів: гексодеканова, 9,12-октадекадієнова і декадієнова кислоти, стигмаста – 5,22-дієн-3-ол, 9-борабіцикло[3.3.1]нонан-9-амін та інші (табл. 4).

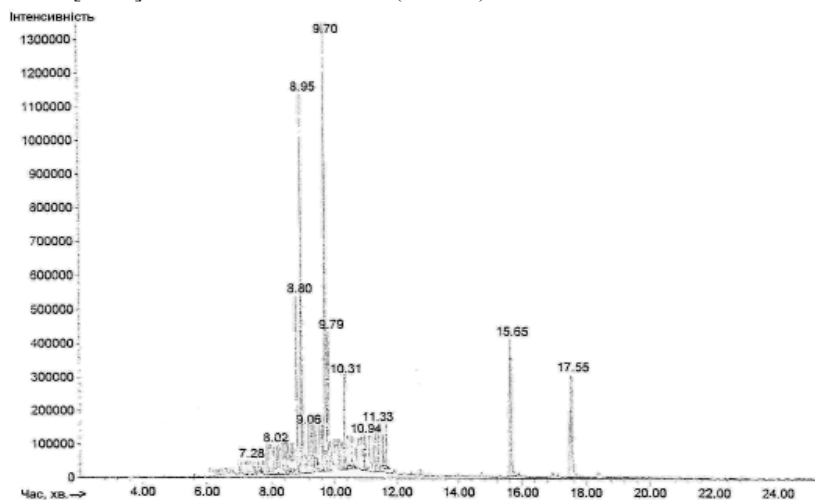


Рис. 2. Хроматограма комплексу біологічно активних речовин у фітомасі *Oenanthe aquatica*.

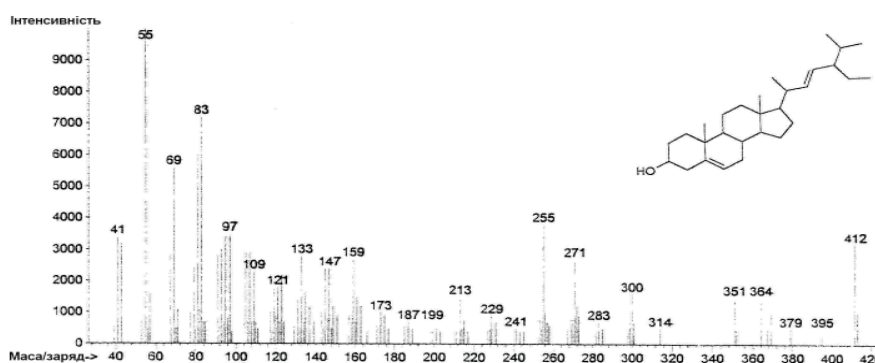
Найбільший вміст у складі речовин *Oenanthe aquatica* був зареєстрований у гексодеканової та 9,12-октадекадієнової кислот, що становило відповідно 19,33 і 20,87%. Вміст терпенових сполук був значно нижчим, ніж у *Acorus calamus*. У свою чергу, в *Oenanthe aquatica* до похідних терпенових сполук належать стигмаста – 5,22-дієн-3-ол (рис. 3) і піперитон семікарбазол, відсотковий вміст яких становить 15,44%, на відміну від *Acorus calamus* – 63,37%. Більшість терпенових сполук *Acorus calamus* належать до біологічно активних речовин, тоді як у *Oenanthe aquatica* вони представлені у вигляді похідних.

Таблиця 4

Компонентний склад речовини, виділеної з *Oenanthe aquatica*

№ п/п	Назва речовини	Час виходу на хроматограмі, хв	Кількість, %
1	Транс-2-фуран	7,28	1,24
2	4-метоксиметилфенол	8,02	4,00
3	Тетрадеканова кислота	8,14	1,01
4	9-октадеканова кислота	8,26	0,86
5	Пентадеканова кислота	8,43	1,04
6	Піперитон семікарбазол	8,78	4,84
7	8-гептадецен	8,82	1,74
8	Гексадеканова кислота	8,95	19,33
9	Стигмаста-5,22-дієн-3-ол	9,06	10,60
10	1-гексадецен	9,25	0,91
11	9,12-октадекадієнова кислота	9,70	20,87
12	Декадієнова кислота	9,79	9,67
13	Нанокс А	10,31	3,52
14	1,2-бенздикарбоксилінова кислота	11,33	1,42
15	9-борабіцикло[3.3.1]нонан-9-амін	15,65	10,92
	Не встановлена речовина	17,55	6,49

Подібні речовини були отримані при проведенні хімічного аналізу екстрактів ефірних олій із квітів і листків *Cleidiocarpon cavaleriei*. Основними компонентами олій із квітів є *n*-гексодеканоєва кислота (59,86%), 9,12-октадеканоеєва кислота (13,93%), 9,12,15-октадекатрієн-1-ол (6,58%) і біс(2)-фталат (5,59%). У листках виявлені: діетилфталат (19,64%), бутильований гідрокситолуол (10,56%), *n*-гексодеканоєва кислота (3,70%) і бензойна кислота (3,46%) [24].

Рис. 3. Масспектр сполуки стигмаста-5, 22-дієн-3-ол, виділеної з *Oenanthe aquatic*.

Експериментальні роботи багатьох дослідників засвідчили, що метаболіти вищих водяних рослин виявляють певну альгіцидну активність. До цих макрофітів належать: їжача голівка, лепешняк, латаття, комиш, осока, айр, рогіз, ряска, сусак, кушир, рдесники, стрілолист [6, 14].

Для встановлення дії терпенових сполук на культури водоростей нами були проведені дослідження на основі ефірних олій *Acorus calamus*. У культуральне середовище додавали 0,45 і 0,90 мг/дм<sup>3</sup> цих біологічно активних речовин. Результати порівнювали з контрольними варіантами на 14 добу експерименту.

Досліди показали, що при додаванні 0,45 мг/дм<sup>3</sup> ефірних олій у культур синьозелених (*Anabaena sp.*, *Microcystis aeruginosa*, *Aphanizomenon flos-aquae*) і зелених (*Chlorella*

*vulgaris*, *Acutodesmus dimorphus*) водоростей значення відносної швидкості росту не збільшувалось, а значно зменшувалось. Зі збільшенням концентрації діючої речовини пригнічення росту біомаси водоростей посилювалось (рис. 4). Так, при додаванні в культуральне середовище 0,90 мг/дм<sup>3</sup> ефірних олій *Acorus calamus* на 14 день біомаса *Chlorella vulgaris* зменшилась у 12,5 разу щодо контролю, *Acutodesmus dimorphus* – у 22,1, *Anabaena sp.* – у 34,4, *Microcystis aeruginosa* – у 7,7 і *Aphanizomenon flos-aquae* – у 10,3 разу.

Варто відзначити, що пригнічення швидкості росту біомаси у культур синьозелених і зелених водоростей під дією різних концентрацій терпенових сполук дещо відрізнялось. Так, у зелених водоростей зі збільшенням концентрації діючої речовини збільшувалась і відносна швидкість відмирання біомаси. У свою чергу, у синьозелених водоростей при концентрації біологічно активних речовин *Acorus calamus* 0,90 мг/дм<sup>3</sup> відмирання йшло повільніше, ніж при 0,45 мг/дм<sup>3</sup>. Таким чином, терпенові сполуки *Acorus calamus* у концентраціях 0,45 і 0,90 мг/дм<sup>3</sup> суттєво знижують відносну швидкість росту біомаси культур синьозелених і зелених водоростей.

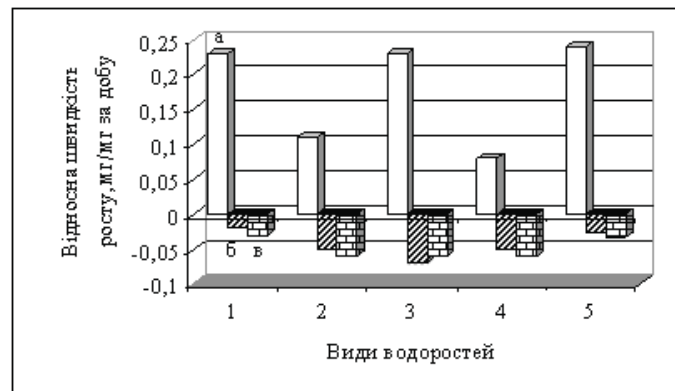


Рис. 4. Вплив біологічно активних речовин *Acorus calamus* на відносну швидкість росту біомаси *Chlorella vulgaris* (1), *Acutodesmus dimorphus* (2), *Anabaena sp.* (3), *Aphanizomenon flos-aquae* (4), *Microcystis aeruginosa* (5): а – контроль; б – 0,45 мг/дм<sup>3</sup>; в – 0,90 мг/дм<sup>3</sup>.

Для підтвердження отриманих результатів на культурах водоростей були проведені модельні дослідження щодо впливу терпенових сполук *Acorus calamus* (екстракти кореневища й ефірні олії) на фітопланктон. На початку дослідження в контрольному варіанті було зареєстровано 18 видів водоростей, серед яких домінували діатомові (10 видів). Загальна чисельність становила 8808 тис. кл/дм<sup>3</sup>, а загальна біомаса – 4,36 мг/дм<sup>3</sup>. За кількістю домінували синьозелені водорості (*Microcystis aeruginosa*), а за біомасою – діатомові (*Melosira varians* і *Aulacoseira granulate*). Протягом експерименту інтенсивність розвитку фітопланктону незначно знизилась. На 8-му добу чисельність становила 7229 тис. кл/дм<sup>3</sup>, біомаса – 4,06 мг/дм<sup>3</sup>, а кількість видів збільшилася до 23. Варто відзначити, що в дослідних зразках з додаванням різної концентрації ефірних олій (0,5 і 1,0 мг/дм<sup>3</sup>) інтенсивність розвитку фітопланктону була нижчою ніж у контролі (рис. 5).

Так, при концентрації ефірних олій 0,5 мг/дм<sup>3</sup> чисельність фітопланктону змінювалася з 6215 до 7040 тис. кл/дм<sup>3</sup>, біомаса – з 3,11 до 3,54 мг/дм<sup>3</sup>, а кількість видів – з 8 до 20. Інтенсивність розвитку фітопланктону при концентрації ефірних олій 1,0 мг/дм<sup>3</sup> була трохи нижчою ніж при нижчих концентраціях цих речовин. Чисельність фітопланктону становила 5560–6860 тис. кл/дм<sup>3</sup>, біомаса – 2,73–3,48 мг/дм<sup>3</sup>, а кількість видів змінювалася з 14 до 21. За чисельністю домінували синьозелені водорості, а за біомасою – діатомові.

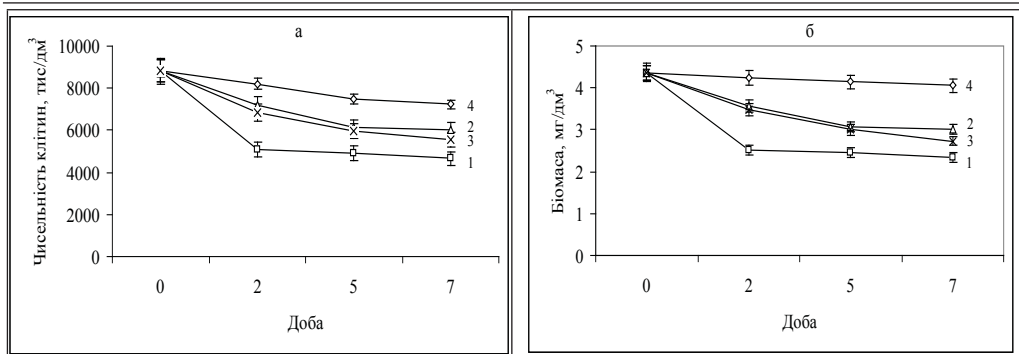


Рис. 5. Динаміка загальної чисельності (а) та біомаси (б) фітопланктону при внесенні у водне середовище кореневища (1 – 5 г/дм<sup>3</sup>) та ефірних олій *Acorus calamus* (2 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – 1,0 мг/дм<sup>3</sup>); 4 – контроль.

Найбільший вплив на структуру альгоугруповань фітопланктону було встановлено при додаванні в посудини з водоростями кореневищ *Acorus calamus* (5 г/дм<sup>3</sup>). При цьому чисельність і біомаса зменшилися в 1,5 разу. Чисельність планктонних водоростей становила 4667–5080 тис. кл/дм<sup>3</sup>, біомаса – 2,34–2,52 мг/дм<sup>3</sup>, а кількість видів змінювалася з 9 до 13. Зниження чисельності й біомаси фітопланктону виникло за рахунок зменшення (майже у 2 рази) кількісних показників розвитку синьозелених водоростей, і в першу чергу *Microcystis aeruginosa*. У контролі чисельність і біомаса цього виду становили 4840–6100 тис. кл/дм<sup>3</sup> і 0,29–0,37 мг/дм<sup>3</sup>, відповідно. При додаванні кореневища *Acorus calamus* чисельність *Microcystis aeruginosa* зменшилася до 2300–2800 тис. кл/дм<sup>3</sup>, а його біомаса – до 0,14–0,17 мг/дм<sup>3</sup>.

Усього за період досліджень у фітопланктоні було визначено 57 видів водоростей із чотирьох відділів. Найбільш різноманітним складом характеризувались Bacillariophyta (26 видів), Chlorophyta (24 види). Cyanophyta були представлені 6 видами, а Dinophyta – 1 видом. Знайдені водорості належали до 30 родів [2].

Таким чином, найбільш суттєві зміни у складі й кількісних показниках розвитку водоростей порівняно з контролем відзначені при додаванні у водне середовище кореневища *Acorus calamus* (5 г/дм<sup>3</sup>). Встановлено пригнічення розвитку синьозелених водоростей, особливо *Microcystis aeruginosa*, чисельність і біомаса якого порівняно з контролем зменшилася майже у 2 рази.

Варто відзначити, що пригнічення розвитку синьозелених водоростей у присутності кореневища *Acorus calamus* пов'язано не з дією на ці водорості терпенових сполук, а зі збільшенням концентрації поліфенолів за час експозиції зі 120 до 700 мг/дм<sup>3</sup>. Як відомо з літературних даних, при концентрації фенолів більше 600 мг/дм<sup>3</sup> пригнічується розвиток синьозелених водоростей, не впливаючи на ріст зелених і діатомових водоростей [19].

У свою чергу, одним із основних чинників надходження терпенових сполук у воду є терпенові спирти. Дані процеси пов'язані не тільки з вищими водяними рослинами, але і з розвитком фітопланктону в різні періоди вегетації, особливо в період „цвітіння” води.

За допомогою газової хроматографії нами було встановлено вміст терпенових спиртів у ефірній олії *Microcystis aeruginosa*. Серед них процентний вміст лінолоолу становив 0,8%, неролу – 4,0%, гераніолу – 9,9%, цитронеолу і цитронеліацетату – 46,9%. У свою чергу, компонентний склад ефірних олій був представлений так: складні ефіри – 30–47%, терпенові спирти – 20–35%, леткі органічні кислоти – 7–14%, альдегіди – 1–8%. Відмінності у їхньому складі пов'язані з різним фізіологічним станом виділеної маси сестону [16].



Життєздатні, а не відмираючі клітини водоростей є джерелом надходження у воду ненасичених спиртів. Максимальна їхня концентрація була виявлена там, де чисельність і функціональна активність водоростей сягали максимальних значень. Переважання деструкції над продукцією не сприяло збільшенню концентрації терпенових спиртів у воді.

Попередні наші дослідження показали, що алкалоїдам *Nuphar lutea* властива значна біологічна активність щодо риб [1]. Реакція на ці сполуки проявляється у зниженні частоти дихального ритму зябер, пригніченні активності риб і підвищенні швидкості поглинання кисню, що є ознакою отруєння організму й у більшості випадків призводить до загибелі риб. Найбільші відхилення цих показників від контролю спостерігаються в перші хвилини контакту з речовиною.

Звертаючи увагу на ці особливості біологічно активних речовин, ми провели дослідження дії терпенових сполук *Acorus calamus* на ікру коропа. У результаті встановлено, що комплекс речовин, виділених із кореневищ *Acorus calamus*, виявився щодо ікри коропа значно токсичнішим, ніж хлоргідрати алкалоїдів *Nuphar lutea*. Так, дія терпенових сполук у концентрації 0,005–0,025 мг/дм<sup>3</sup> майже не відрізнялася від контрольних показників. Тоді як збільшення удвічі діючої речовини (0,05–0,10 мг/дм<sup>3</sup>) призводило до 100%-вої загибелі на стадіях 2-добових передличинки і рухливості ембріонів в оболонці, відповідно (табл. 5). На наш погляд, це може бути пов'язано з більш високою біологічною активністю окремих компонентів ефірних олій *Acorus calamus*, порівняно з алкалоїдами *Nuphar lutea*, що і було виявлено нами стосовно як вже згаданих тест-об'єктів водоростей, так і ікри коропа. Також нами було встановлено, що найбільшу кількість серед виділених БАР кореневища *Acorus calamus* становлять терпени та їх похідні (понад 60 %). Механізм дії терпенів не є чітко зрозумілим, однак вважають, що, впливаючи на ліпофільні сполуки, терпени руйнують мембрану [23].

Таблиця 5

Вплив біологічно активних речовин *Acorus calamus* на життєздатність (%) ікри коропа

Стадії розвитку	Контроль	Концентрація БАР, мг/дм <sup>3</sup>			
		0,005	0,025	0,050	0,100
Дрібноклітинна морула	75,72±2,24	78,77±4,19	66,57±4,55	65,73±4,58	67,45±5,21
Утворення очних келихів	69,80±2,29	71,80±3,67	63,13±6,04	63,00±4,44	23,51±6,04
Рухливість ембріонів в оболонці	66,40±4,21	62,90±3,31	65,40±7,56	28,70±9,94	0
2-Добові передличинки	41,20±6,67	42,01±4,31	32,80±2,31	0	0

У свою чергу, терпенові спирти як проміжні продукти окислення більш відновлених метаболітів водоростей і вищих водяних рослин не можуть накопичуватись у їхніх середовищах, оскільки підлягають подальшому окисленню в умовах високої аеробності й активності ферментних систем. Окислення спиртів до альдегідів або кетонів є звичайною хімічною (а також мікробіологічною) реакцією.

У водному середовищі, в місцях зростання рослин кількість терпенових сполук може коливатись у межах 50–200 мкг/дм<sup>3</sup>, у *Acorus calamus* до 480 мкг/дм<sup>3</sup>. У складі біологічно активних речовин *Acorus calamus* домінував аристон (11,12%) і β-азарон (10,18%), у *Oenanthe aquatica* – гексадеканова кислота (19,33%) і 9,12-октадекадієнова кислота (20,87%). Кількість терпенових сполук становить у *Acorus calamus* 63,37%, *Oenanthe aquatica* – 15,44%, при цьому у першого вони більш активні, а у другого представлені лише у вигляді похідних.

Комплекс біологічно активних речовин *Acorus calamus* у концентрації від 0,45 до 0,90 мг/дм<sup>3</sup> пригнічує ріст біомаси культур синьозелених і зелених водоростей, призводячи до зменшення кількості та біомаси природного фітопланктону. Екстракти кореневищ *Acorus calamus* (5 мг/дм<sup>3</sup>) виявляють більшу активність щодо водоростей фітопланктону,

ніж ефірні олії, за рахунок сумарної дії терпенів і поліфенолів. Збільшення концентрації терпенових сполук 0,05–0,10 мг/дм<sup>3</sup> призводить до загибелі ікри *Suprinus carpio* на стадіях 2-добових передличинок і рухливості ембріонів у оболонці.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Баланда О. В., Зиньковский О. Г., Потрохов А. И. Влияние алкалоидов *Nuphar lutea* (L.) Smith на икру и сперматозоиды карпа и белого амура // Гидробиол. журнал. 2004. Т. 40. № 5. С. 71–77.
2. Баланда О. В., Шевченко Т. Ф., Новохацкая О. В. Влияние биологически активных веществ *Acorus calamus* L. на рост и развитие водорослей // Гидробиол. журнал. 2006. Т. 42. № 6. С. 72–80.
3. Гродзинський А. М. Основи хімічної взаємодії рослин. К.: Наук. думка, 1973. 206 с.
4. Зайцев Г. Н. Математическая статистика в экспериментальной ботанике. М.: Наука, 1984. 423 с.
5. Либберт Э. Физиология растений. М.: Мир, 1976. 586 с.
6. Лукина Л. Ф., Смирнова Н. Н. Физиология высших водных растений. К.: Наука, 1988. 186 с.
7. Макеева А. П. Эмбриология рыб. М.: Изд-во МГУ, 1992. 216 с.
8. Марчук Н. Ю., Палий А. Е., Ежов В. Н., Виноградов Б. А. Характеристика эфирных масел, выделенных из хвои и шишек различных представителей семейства кипарисовых // Физиология и биохимия культ. растений. 2011. Т. 43. № 5. С. 440–445.
9. Мусієнко М. М. Фізіологія рослин. К.: Фітосоціоцентр, 2001. 392 с.
10. Неницеску К. Д. Органическая химия. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. Т. 2. 1048 с.
11. П. де Майо. Терпеноиды / под ред. В.Т. Кучерова. М.: Изд-во иностр. л-ры., 1963. 495 с.
12. Петров К. А. Влияние эфирных масел *Ledum palustre* L., *Acorus calamus* L., *Artemisia jascutica* Drob. на рост биогестов // Растительные ресурсы. 1998. Т. 34. № 1. С. 47–50.
13. Работягов В. Д., Усиков В. П., Овчаренко Н. С. Изменчивость компонентного состава эфирного масла у растений *Artemisia balchanorum* Krasch., инфицированных ржавчинным грибом *Puccinia absinthii* Dc. // Физиология и биохимия культ. растений. 2011. Т. 43. № 5. С. 419–424.
14. Сакевич О. Й., Усенко О. М. Алелопатія в гідроекосистемах. К.: Логос, 2008. 344 с.
15. Сакевич О. Й., Усенко О. М., Баланда О. В. Біохімічний аналіз водяних рослин. К.: Логос, 2009. 372 с.
16. Сакевич О. Й., Усенко О. М. Ефірні олії планктонних синьозелених водоростей // Наук. записки Тернопіль. держ. пед. ун-ту. Сер. біол. Спец. випуск: Гідроекологія. 2010. № 2 (43). С. 434–438.
17. Сиренко Л. А., Сакевич А. И., Осипов Л. Ф. и др. Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике. К.: Наук. думка, 1975. 247 с.
18. Топачевский А. В., Масюк Н. П. Пресноводные водоросли Украинской ССР. К.: Вища школа, 1984. 333 с.
19. Усенко О. М., Сакевич А. И., Паламарчук В. Д. Влияние фенольных кислот гидрофитов на развитие планктонных водорослей // Альгология. 2003. № 1. С. 26–33.
20. Усенко О. М., Сакевич О. Й., Баланда О. В. Резистентність водоростей до біологічно активних речовин. К.: Логос, 2010. 192 с.
21. Adami M., Waisel G. Inter-relationships between *Najas marina* L. and three other species of aquatic macrophytes // Hydrobiologia. 1985. Vol. 126. N 2. P. 169–173.
22. Capetanos C., Saroglou V., Marin P. Essential oil analysis of two endemic *Eryngium* species from Serbia // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72. N 10. P. 961–965.
23. Cowan M. M. Plant products as antimicrobial agents // Clinical Microbiol. Rev. 1999. Vol. 12. N 4. P. 564–582.

24. Xiu-Fang, Qiang L., Zhen-Yi. The chemical composition of essential oils from flowers and leaves / *Cleidiocarpon cavaleriei* // Guangxi zhiwu = Guihaia. 2008. Vol. 28. N 3. S. 424–426.
25. Wang Han-Zhang, Chen You-Gen, Fan Cui-Sheng. Review of studies on chemical constituents and pharmacology of genus *Acorus* in China // Yuman zhiwu yanjiu = Acta bot. yunnanica. 1998. Suppl. X. P. 96–100.

Стаття: надійшла до редакції 25.02.13

доопрацьована 20.05.13

прийнята до друку 22.05.13

## TERPENE COMPOUNDS OF HIGHER AQUATIC PLANTS AND THEIR EFFECT ON THE FUNCTIONAL ACTIVITY OF AQUATIC SUBSTANCES

O. Usenko<sup>1</sup>, O. Balanda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Hydrobiology of NAS of Ukraine*

*12, Heroes of Stalingrad Ave., Kyiv UA- 04210, Ukraine*

<sup>2</sup>*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine*

*15, Heroyiv Oborony St., Kyiv 03041, Ukraine*

*e-mail: koriza@ukr.net*

The content of terpenic compounds at the studied highest water plants was small, only at *Acorus calamus* it contained 4,5% of dry weight of a plant. It accumulation depends on a species of a plant and features of transformation of these substances in an water invirement. The complex biologically active compounds of *Acorus calamus* contains more active terpenic substensis than in *Oenanthe aquatica* and by that oppresses of culture grow of green and blue-green algas more intensively, and also influences on the structure of a phytoplankton and *Cyprinus carpio* caviar.

*Keywords:* terpenic compounds, highest water plants, algologically pure culture, phytoplankton, *Cyprinus carpio* caviar, essential oils.

## ТЕРПЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСШИХ ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ГИДРОБИОНТОВ

О. Усенко<sup>1</sup>, О. Баланда<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт гидробиологии НАН Украины*

*ул. Героев Сталинграда, 12, Киев 04210, Украина*

<sup>2</sup>*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины*

*ул. Героев Обороны, 15, Киев 03041, Украина*

*e-mail: koriza@ukr.net*

Содержание терпеновых соединений у исследованных высших водных растений небольшое, только у *Acorus calamus* оно составляет 4,5% сухой массы растения. В водной среде их накопление зависит от вида растения и особенностей трансформации этих веществ. Комплекс биологически активных веществ *Acorus calamus* содержит больше активных терпеновых соединений, чем в *Oenanthe aquatica*, и тем самым интенсивнее угнетает рост культур зеленых и синезеленых водорослей, а также влияет на структуру фитопланктона и икру *Cyprinus carpio*.

*Ключевые слова:* терпеновые соединения, высшие водные растения, культуры водорослей, фитопланктон, икра карпа, эфирные масла.