

УДК 577.115:582.47

В. М. Шепеленко, Н. І. Штеменко

Дніпропетровський національний університет

ТЕРПЕНОЇДИ ПОВЕРХНЕВИХ ЛІПІДІВ ХВОЙНИХ РОСЛИН

Досліджено склад поверхневих ліпідів хвойних рослин. Показано наявність у поверхневих ліпідів ряду дитерпеноїдів абіетанового та пімаранового ряду сквалену та *p*-кумарової кислоти, функція яких, вірогідно, полягає у підтриманні впорядкованості структури поверхневих ліпідів і підвищенні температури фазових переходів «кристалічна – аморфна» фази.

Minor components composition of some types of surface lipids of some *Coniferae* were investigated. Among minor components of surface lipids the terpenoids of pimarane and abietane classes, squalene and *p*-coumaric acid were found. Their function is, probably, in the maintenance of ordering the surface lipids fraction and in increasing the temperature of phase transition «crystal – amorphous» phases.

Вступ

Застосування сучасних методів дослідження для визначення структури компонентів поверхневих ліпідів (ПЛ) рослин і їх змін під впливом факторів зовнішнього середовища – актуальний напрямок досліджень, оскільки дає суттєвий внесок у розуміння взаємозв'язку «структура біомолекул – функція», що є однією з центральних проблем сучасної біохімії.

Останнім часом доведено, що ПЛ не є інертним нерухомим шаром, якому притаманна тільки бар'єрна або захисна (від ультрафіолетового випромінювання) функції. Показано, що в умовах пристосування до факторів зовнішнього середовища відбуваються певні перебудови ПЛ, які мають за основу біосинтез нових компонентів і зміну гідрофобності шару [2; 7]. У цьому аспекті хвойні (*Coniferae*) є одними з найважливіших об'єктів, оскільки ці види характеризуються широким ареалом розповсюдження, високою стійкістю та використовуються людиною у фіторе mediaційних заходах [10].

У ПЛ терпеноїди представлені в основному тритерпенами та, у значно меншій мірі, ди- і сесквітерпенами. Знайдено три класи тритерпенів: ациклічні, тетрациклічні і пентациклічні. Розрізняють тетрациклічні та пентациклічні сполуки; тетрациклічні відносяться до рослинних стеролів та фітостеролів, тоді як пентациклічні називаються тритерпенами. Відомо, що терпени мають сквален як загального попередника [3]. Серед пентациклічних тритерпенів дуже поширені амірин, урсан, люпан і олеан [2]. Поряд із циклічними тритерпенами до складу ПЛ входять також ряд дитерпенів. У ПЛ тютюну знайдено два стереоізомерних дитерпенових спирти [4]. Рівень дитерпенів у ПЛ тютюну забезпечує резистентність рослини проти інсектицидної атаки [6]. Дитерпенові кислоти з абіетановим і пімарановим скелетом були ідентифіковані у представників хвойних рослин [11].

Незважаючи на значні досягнення останнього часу щодо біохімії ПЛ, деякі аспекти функціонування цих ліпідних біомолекул залишаються не вивченими. Особливо це стосується терпеноїдів. Мета даної роботи – визначити структуру та кількість терпеноїдів у ПЛ листя хвойних, з'ясувати питання про вплив навколишнього середовища на вміст цих сполук.

© Шепеленко В. М., Штеменко Н. І., 2005

Матеріал і методи досліджень

Матеріалами досліджень були окремі дерева таких видів: *Picea abies* L. Karst, *P. pungens* Engelm, *Pinus pallasiana* D. Don, *P. sylvestris*, які росли на території Ботанічного саду Дніпропетровського національного університету (контрольна група) та на ділянці з інтенсивним автотранспортним рухом міста Дніпропетровськ (досліджувана група), де спостерігалось часткове пошкодження крони. Вибір проводився на стадії активної вегетації. Вивчалось листя різного віку (першого, другого та третього років), зібране з середнього ярусу південно-східного боку крони. Екстракцію поверхневих ліпідів проводили за схемою С. Д. Гусакової із співавторами [1]. Отримання метилових естерів дитерпенових кислот проводили за [8]. Метильовані компоненти ПЛ розподіляли методом колоночної хроматографії на силікагелі G 60 [5]. В етилацетатній фракції отримували суміш вільних жирних кислот, фенольних кислот, терпеноїдів у вигляді метилових естерів, які аналізували методом ГХ-МС [9]. Процес та ідентифікація здійснювалися за допомогою програми Enhanced Chem. Stations G 1701 AA Var 03.00.

Результати та їх обговорення

Застосування описаних методичних підходів дозволило виділити та охарактеризувати ряд сполук терпеноїдної природи у ПЛ хвойних, які містились у невеликих кількостях і які раніше майже не обговорювались при вивченні ПЛ рослин.

Серед них – похідні абіетанової (рис. 1, 1–5) та пімаранової (рис. 2, 6–8) кислот. Дитерпени знайдено лише у ПЛ *Picea abies* і *Pinus pallasiana*. Здебільшого у сучасних хвойних знайдено похідні абіетанів, які містять ненасичене шестичленне кільце. За своєю ненасиченістю сполуки 4 та 5 подібні до розповсюджених, але містять замісники (окиснені метилові групи, метоксигрупи), що не спостерігалися раніше.

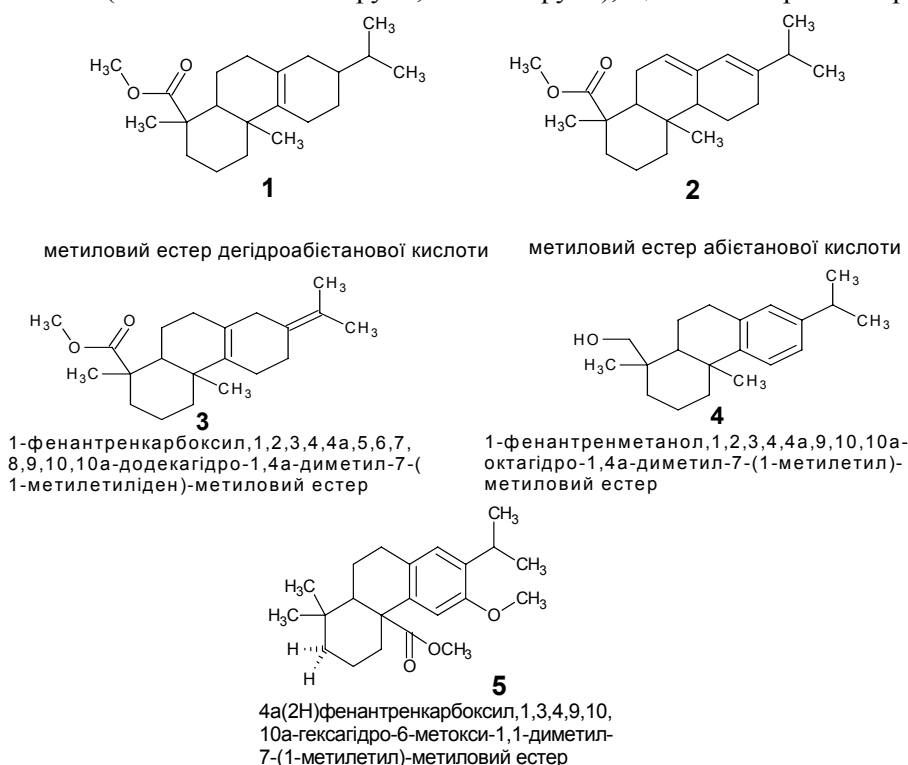


Рис. 1. Дитерпенові похідні абіетанової природи

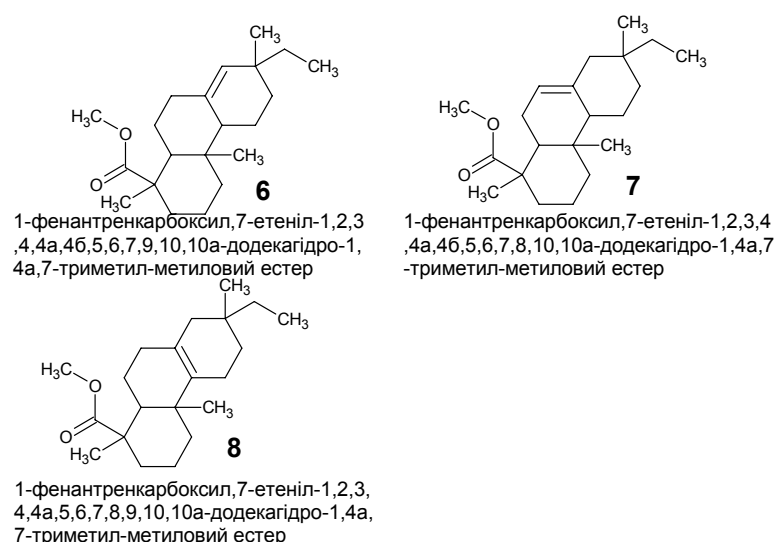


Рис. 2. Похідні пімарової кислоти

Також практично відсутні згадки про терпеноїди типу 1, 2 та 3, у яких третє кільце частково відновлене. Отже, усі похідні абієтанової кислоти знайдені нами вперше. Похідні пімарової кислоти є гомологами абієтанів, які відрізняються на одне етиленове угруповання. Такі сполуки також не знайдено в тканинах хвойних [8], отже, вони характерні лише для ПЛ листя. Уміст абієтанової кислоти досягав 23,5 % у ПЛ *Picea abies* першого року (табл.).

Таблиця

Вміст терпеноїдів у поверхневих ліпідах хвойних,
% до суми фракцій, $n = 4, p < 0,05$

Сполука	<i>Picea abies</i>		<i>Pinus pallasiana</i>	
	1 рік	2 рік	1 рік	2 рік
дегідроабієтанова кислота	15,00 ±1,12	3,20 ±0,21	9,00 ±0,08	0,51 ±0,04
абієтанова кислота	23,42 ±1,12	2,15 ±0,06	-	-
1-фенатренкарбоксил,1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,9,10,10а-додекагідро-1,4а-диметил-7-(1-метилетиліден)	0,75 ±0,04	-	-	-
1-фенантренметанол,1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагідро-1,4а-диметил-7-(1-метилетил)	0,31 ±0,02	-	-	-
4а(2Н)фенантренкарбоксил,1,3,4,9,10,10а-гексагідро-6-метокси-1,1-диметил-7-(1-метилетил)	-	-	1,36 ±0,06	-
1-фенантренкарбоксил,7-етеніл-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,9,10,10а-додекагідро-1,4а,7-триметил	-	-	0,41 ±0,04	-
1-фенантренкарбоксил,7-етеніл-1,2,3,4,4а,4в,5,6,7,8,10,10а-додекагідро-1,4а,7-триметил	1,33 ±0,05	-	-	0,30 ±0,01
1-фенантренкарбоксил,7-етеніл-1,2,3,4,4а,5,6,7,8,9,10,10а-додекагідро-1,4а,7-триметил	1,79 ±0,03	-	-	0,82 ±0,02

Показано загальне превалювання дитерпенів на першому році онтогенезу. Для дитерпенів, на відміну від тритерпенів, характерний немевалонатний шлях біосинтезу, всі реакції якого проходять у стромі пластид.

Функціональну роль нових сполук припустити не просто. Проте можна з певною вірогідністю говорити, що існування терпеноїдів із різноманітними функціональними

групами в захисному ліпідному шарі пов'язане з необхідністю формування групи речовин, що забезпечують гетерогенну суміш, здатну підтримувати певний «молекулярно-динамічний стан» поверхневих тканин. Такий стан потребує наявності, з одного боку, високомолекулярних гідрофобних речовин, які роблять вагомий внесок в «аморфну» частину ПЛ, з іншого боку – полярних речовин, або частин молекул, що забезпечують здатність до асоціації та формування кристалічної фази.

Показано наявність у ПЛ сквалену та *n*-кумарової кислоти (рис. 3, 4).

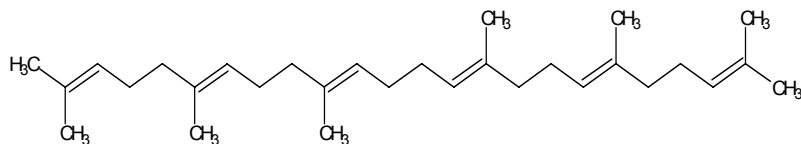


Рис. 3. Сквален поверхневих ліпідів *Picea pungens*

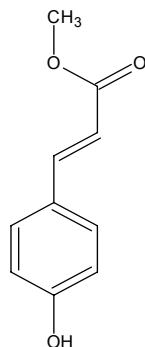


Рис. 4. Цинамове похідне поверхневих ліпідів хвойних

Попередник тритерпенів сквален характерний для ПЛ *Picea pungens*. Найбільше його (0,71 %) спостерігалось на першому році онтогенезу. Лише для ПЛ представника роду *Pinus* характерна *n*-кумарова кислота (0,4 %).

Наявність наведених сполук дозволила нам стверджувати, що біосинтетичні шляхи компонентів ПЛ мають значно ширший спектр, ніж вважалося раніше. Нами показано існування декількох раніше не описаних біосинтетичних шляхів для епідермальних тканин рослин.

Висновок

Серед міnorних компонентів поверхневих ліпідів рослин знайдено терпеноїди класів абіетану та пімарану, фенольні кислоти; їх функція, вірогідно, полягає у підтриманні впорядкованості структури поверхневих ліпідів і підвищенні температури фазових переходів «кристалічна – аморфна» фази.

В умовах пристосування до факторів зовнішнього середовища відбувається перебудова шару поверхневих ліпідів за участю міnorних компонентів, що підкреслює важливість їх функцій у формуванні поверхневого шару з певними молекулярно-динамічними характеристиками.

Бібліографічні посилання

1. **Липиды** *Gossipium mexicanum* / С. Д. Гусакова, С. Г. Юнусова, Т. В. Черненко и др. // Химия природных соединений. – 1986. – № 5. – С. 677–679.
2. **Bianchi G.** Plant waxes // Waxes: Chemistry, molecular biology and function / R. D. Hamilton ed. – Dundee: The Oily Press, 1995. – P. 177–222.

3. **Biosynthesis of sterols** and triterpenes in cell suspension cultures of *Uncaria tomentosa* / I. J. Flores-Sánchez, J. Ortega-López, M. Montes-Horcasitas, A. C. Ramos-Valdivia // *Plant Cell Physiol.* – 2002. – Vol. 43, N 12. – P. 1502–1509.
4. **Chang S. Y.** Duvatrienediols in cuticular wax of Burley tobacco leaves / S. Y. Chang, C. Grunwald // *J. Lipid Res.* – 1976. – Vol. 17. – P. 7–11.
5. **Christie W. W.** Gas chromatography-mass spectrometry methods for structural analysis of fatty acids // *Lipids.* – 1998. – Vol. 33. – P. 343–353.
6. **Franich R. A.** Mass spectra of benzylichydroxydehydroabietic acid methyl esters and their corresponding trimethylsilyl ethers / R. A. Franich, P. T. Holland // *Organic Mass Spectrom.* – 1985. – Vol. 20. – P. 695–698.
7. **Jetter R.** Leaf cuticular waxes are arranged in chemically and mechanically distinct layers: Evidence from *Prunus laurocerasus* L. / R. Jetter, S. Schäffer, M. Riederer // *Plant Cell Env.* – 2001. – Vol. 23. – P. 619–628.
8. **Otto A.** Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany / A. Otto, B. R. T. Simoneit // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 2003. – Vol. 65, N 20. – P. 3505–3527.
9. **Richnow H. H.** In situ biodegradation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume / H. H. Richnow, R. U. Mackentock, L. A. Reitzel // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 2003. – Vol. 64. – P. 59–72.
10. **Stottmeister U.** Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment / U. Stottmeister, A. Wiessner, P. Kusch // *Biotechnology Advances.* – 2003. – Vol. 22. – P. 3–117.
11. **Tomato fruit cuticular waxes** and their effects on transpiration barrier properties: functional characterization of a mutant deficient in a very-long-chain fatty acid β -ketoacyl-CoA synthase / G. Vogg, S. Fischer, J. Leide et al. // *Journal of Experimental Botany.* – 2004. – Vol. 55, N 401. – P. 1401–1410.

Надійшла до редакції 01.11.05.

УДК 574.4 : 598.2 : 591.531

Ю. А. Штирц, А. Д. Штирц

Донецкий национальный технический университет,
Донецкий национальный университет

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ТРОФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАСЕЛЕНИЯ ПТИЦ ГОРОДА ДОНЕЦКА

Досліджено сезонну динаміку населення птахів м. Донецька. Під час досліджень зареєстровано 118 видів птахів. Виявлено асинхронність циклічної динаміки трофічної структури орнітокомплексів різних біотопів міста. Найбільш динамічною є дільова частка групи фітофагів.

The study of seasonal dynamics of ornithocomplexes of the city of Donetsk registered 118 species of birds. Asynchrony of cyclic dynamics of the ornithocomplexes trophic structure in different urban biotopes is revealed. The individual share of phytophages group is the most dynamical.

Введение

Значение зооценоза в системе определяется, прежде всего, соотношением функциональных групп, которые, участвуя в общем круговороте веществ в экосистеме, обеспечивают ее гомеостаз. Деформация экологических условий вызывает значительные изменения в функциональной структуре высших животных [10].

© Штирц Ю. А., Штирц А. Д., 2005