**Тема: Защитные вещества животных**

1. Распределение
2. Терпеноиды
3. Алколоиды
4. Фенолы и хиноны

**1. Распределение**

Хорошо известно, что многие животные при нападении вра­гов используют средства химической защиты. Изучены различ­ные механизмы защиты и многие вещества, которые в ней уча­ствуют.

В настоящее время наиболее полная инфор­мация получена для членистоногих, которые или синтезируют вещества защиты denovo, или используют соединения, почерп­нутые из пищи. Некоторые токсины синтезируются в специаль­ных железах, другие содержатся в крови или кишечнике. Одни секреты желез вводятся под давлением, другими враг опрыски­вается, а некоторые просто выделяются на поверхности тела животного. Большинство токсинов активно против широкого спектра врагов.

С точки зрения фитохимика наиболее интересным аспектом является то, что защитные секреты членистоногих, за неболь­шим исключением, представляют собой соединения того же ти­па, что и вторичные метаболиты растений. Некоторые из этих соединений, такие, как транс-2-гексеналь, бензальдегид, сали­циловый альдегид, цитраль и цитронеллаль, широко распростра­нены среди растений. Даже механизмы образования их у ра­стений и животных могут быть одинаковыми. У растений HCNобразуется путем гидролиза цианогенных гликозидов (с. 102). Не исключено, что защитный механизм личинок некоторых листоедов, цианогенные секреты которых содержат бензальдегид и глюкозу, такой же, как у растений (Moore, 1967).

Проблема защиты членистоногих от хищников неоднократно рассматривалась в последнее время в ряде обзоров (Weathers- ton, Percy, 1970; Schildknecht, 1971; Eisner, 1972). Здесь мы при­ведем лишь отдельные примеры действия веществ четырех групп: терпеноидов, алкалоидов, фенолов и хинонов.

2. *Терпеноиды*

Низкомолекулярные терпеноиды представляют собой относи­тельно мало специфичные токсины, секретируемые для защиты многими насекомыми. Поскольку они летучи и сильно пахнут, их запаса может быть достаточно, чтобы отпугнуть на­падающее животное. Пары могут оказывать раздражающее действие, а Капли, попавшие на покровы хищника, могут вызы­вать жжение и зуд.

Хороший пример использования простых терпеноидов для защиты дают личинки пилильщика Ncodiprionsertifer (Hymenoptera) (Eisneretal., 1974). При раздражении насекомое выбрасывает маслянистые выделения, химически идентичные терпеноидам смолы растения-хозяина Pinussilvestris.

Это происходит следующим образом. Личинка при питании извлекает из смолы соответствующие вещества и запасает их в двух сократительных придатках пищевода. При приближении хищника жидкость разбрызгивается, что эффективно отпугивает большинство нападающих.

Анализ показал, что в смоле сосны и в защитном секрете насекомого содержится одинаковая смесь моно- и дитерпенов. Среди этих соединений найдены α-пинен, пинифолиевая, пимаровая, палюстровая, дегидроабиетиновая, абиетиновая, неоабиетиновая и левопимаровая кислоты. В этой смеси α-пинены являются, возможно, главными детеррентами, так как из­вестно, что эти вещества плохо переносятся большинством чле­нистоногих.

Различные дитерпеновые кислоты, присутствующие в секрете насекомого, очевидно, действуют как фиксаторы этих двух более летучих компонентов.

Для сосны смола представляет эффективное средство защиты; пилильщик как бы «прорвался» через химическую оборону растения-хозяина и одновременно при­способил эти защитные вещества для своих собственных целей.

Пилильщика, приспособившегося к непосредственному ис­пользованию токсинов растений таким образом, можно рассмат­ривать как эволюционно преуспевшее насекомое, так как он по­шел по очень экономичному пути, избавившись от синтеза токси­нов *denovo*. Большинство других насекомых, пользующихся мо­но- и сесквитерпенами для защиты, скорее всего синтезируют собственные токсины из простых исходных материалов. Так, в опытах по питанию с радиоактивными предшественниками было показано, что палочники Anisomorphabu.prestoid.es и муравьи Acanthomyopsclavigerобразуют свои терпены из ацетата через мевалоновую кислоту, т. е. обычным биосинтетическим путем. Первые синтезируют в качестве защитного вещества **долиходиал**, а вторые — **цитронеллаль** и **цитраль**. Эти три соединения —типичные терпены растений, и, хотя в настоящее время они синтезируются насекомыми, на более ранних этапах эволюции насекомые могли получать их из растительных источ­ников.

Один из немногих терпеноидов, применяемый как защитное вещество и не найденный в царстве растений, — **кантаридин**. Опыты показывают, что он действительно синтезируется в орга­низме животного с использованием ацетата в качестве предше­ственника. Кантаридин обнаружен в крови шпанской мушки (Lyttavesicatoria). Любопытно, что, хотя он найден в крови взрослых особей обоих полов, только взрослые самцы способны его синтезировать. Взрослые самки зависят от его образования (для последующего использования) на личиночной стадии.

**Кантаридин** вызывает сильное раздражение и служит осно­вой хорошо известного препарата «*афродизиак шпанской муш­ки*». Его влияние на половой акт человека определяется раздра­жающим действием на мочеполовые органы. Использование его крайне опасно, так как он очень ядовит (летальная доза 0,5 мг/кг).

Жуки выделяют кантаридин с гемолимфой из коленного со­членения. Очевидно, он действует как пищевой детеррент на большинство нападающих насекомых, главным образом благо­даря неприятному вкусу. В жуках-нарывниках он присутствует в достаточно большом количестве (0,2—2,3% на вес тела), что­бы оказать токсическое действие на проглотившее его позвоноч­ное животное. В крови жуков-стафилинид из рода Paederus найден терпеноид с более сложной, чем у кантаридина, струк­турой—**педерин**. Как и кантаридин, он оказывает нарывное действие, но, кроме того, и цитотоксическое, подавляя рост кле­ток в концентрации 1,5 нг/мл (Eisner, 1972).

Наконец, следует указать, что в защитных секретах некото­рых членистоногих содержится смесь соединений различного биосинтетического происхождения. Жук-стафилин Staphylinus olens выделяет терпеноид **иридодиал** и **4-метилгексан-З-он**, кетон, образующийся на стадии биосинтеза жирных кислот (Fish, Pattenden, 1975). Этот траурно окрашенный жук выделяет для химической защиты зловонную смесь двух указанных выше со­единений из специальных желез, расположенных вблизи аналь­ного отверстия. В то же время его мандибулы всегда наготове, и он хватает любой движущийся предмет. Как и большинство насекомых, он совмещает средства химической и физической защиты.

Иридодиал жука-стафилина и долиходиал палочника при­надлежат к группе циклопентаноидных монотерпенов, аналоги которых обнаружены среди веществ растительного происхожде­ния. Одно из таких соединений — **непеталактон** — представля­ет собой компонент котовника Nepetacataria. Это растение хо­рошо известно своей способностью возбуждать кошек и других кошачьих (Hilletal., 1976). Несомненно, функция непеталактона в растении не сводится к способности привлекать котов. Его структурное сходство с рассмотренными выше защитными веще­ствами насекомых позволяет думать, что это соединение может отпугивать насекомых, нападающих на растение.

Данное пред­положение было проверено Эйзнером (Eisner, 1964), которому удалось показать, что большинство испытанных насекомых (17 из 24) отпугиваются чистым раствором непеталактона. Однако для доказательства того, что в этом состоит его функция в жи­вом растении, требуются дополнительные опыты.

**Защитная роль высших терпеноидов во взаимоотношениях насекомые - растения.**

 Примером могут служить **фитоэкдизоны, линочные гормоны** растительного происхождения, ко­торые нарушают метаморфоз насекомых и поэтому потенциаль­но опасны для них.

Еще более демонстративным при­мером могут служить **сердечные гликозиды** растительного про­исхождения, которые используются насекомыми, особенно бабочкой-монархом для защиты от хищных птиц. Следует подчеркнуть, что ряд других насекомых также использует эти токсины растительного происхождения для защиты. Прямо­крылое Poekilocerus bufonius, как и бабочка-монарх, кормится на ваточнике и накапливает **карденолиды**. В отличие от бабоч­ки-монарха, которая использует токсин пассивно, это насекомое при нападении птиц выбрасывает ядовитую пену, содержащую карденолиды, из специальных дорсально расположенных желез.

Необходимо отметить, что целый ряд животных токсинов близки по природе растительным карденолидам. Известны **буфогенины**, стероидные токсины, которые действуют на сердеч­ную мышцу позвоночных и используются лягушками и жабами как защитные вещества. Буфоталин, например, кото­рый представляет собой буфогенин обычной жабы (Bufovul­garis), очень близок по структуре агликону карденолида ваточника. Родственный ему по структуре **саламандрин** со­держится в защитных секретах кожи саламандры. Однако в от­личие от сердечных гликозидов и буфогенинов он действует не на сердце, а на нервы. Другой нейротоксин стероидной приро­ды, **голотурин**, синтезирует морской огурец, чтобы отпугивать хищников, особенно рыб.

Несколько неожиданно защитные стероиды, родственные по природе буфогенинам лягушек и жаб, были обнаружены в крови некоторых светляков из рода Photinus (Eisneretal.,1978). Одни из них охарактеризованы как **эфиры 12-оксо-2 β, 5β, 11α-тригидроксибуфалина**. Эти стероиды защищают светляков от поедания дроздами, ящерицами и некоторыми млекопитающими.

Наконец, вернемся к членистоногим. Очень богатыми источ­никами стероидных соединений обладают жуки-плавунцы подсем. Colymbetinae и Dytischinae (Schildknecht, 1971). Эти жуки накапливают свои токсины в ядовитом молочке переднегрудных желез. Активность токсинов не проявляется, пока хищник не проглотит жука. Через несколько минут у него поднимается тош­нота и хищник изрыгает свою жертву. Хищные рыбы, съевшие такого жука, впадают в наркотическое состояние, и у них выра­батывается рефлекс в дальнейшем избегать нападения на пла­вунцов.Токсины плавунцов состоят из производных **прегнана;** у пят­надцати видов плавунцов идентифицировано столько же различ­ных по строению стероидов. Одна особь мексиканского плавун­ца Cybistertripunctatusсодержит около 1 мг 12-гидрокси-4,6- прегнадиен-3,20-диона, одна особьС. limbatus — такое же коли­чество **кортексона**. Еще у одного рода плавунцов, Ilybius, наряду с этими двумя соединениями секретируются по­ловые гормоны млекопитающих: **тестостерон, дегидротестосте­рон, эстрадиол и эстрон**. Пока не известно, могут ли они служить детеррентами, нарушающими гормональный баланс у нападаю­щих млекопитающих.

Алкалоиды

До недавнего времени алкалоиды рассматривали как вещест­ва исключительно растительного происхождения, как одно из проявлений богатства и разнообразия вторичного метаболизма в царстве растений. Однако обнаружение алкалоидов у некото­рых морских организмов (Scheuer, 1975), у ряда членистоногих (Turschetal., 1976) и у многих ярко окрашенных неотропических лягушек (Daleyetal., 1978) свидетельствует о том, что способность к синтезу алкалоидов не ограничивается только ра­стениями. Однако, если рассматривать роль алкалоидов в за­щитных механизмах животных, можно видеть, что, вероятно, в этом процессе у насекомых, особенно у Lepidoptera, участвуют алкалоиды растений, содержавшиеся в пище.

Наиболее известный пример — накопление **пирролизидиновых алкалоидов**(например, **сенеционина**) в организмах различ­ных бабочек-медведиц, которые кормятся на Senecio. Это делает их очень токсичными для нападающих на них хищников. Ана­логичная ситуация наблюдается у некоторых видов данаид и по крайней мере еще у четырех видов насекомых, которые кормятся на растениях, содержащих алкалоиды (Roth­schild, 1973). Другой сходный пример представляют насекомые, которые питаются на Aristolochiaclamatis или A. rotundo, и на­капливают азотистое соединение — **аристолоховую кислоту**. Лучше других изучена бабочка Pachliopteraaristolochiae, менее детально — еще шесть видов, живущих на Aristolochiaceae. Дей­ствительно, как следует из работ Ротшильд (Rothschild, 1973), накопление растительных алкалоидов или сердечных гликозидов широко распространенный механизм защиты среди Lepidoptera, Hemiptera, Coleoptera и Orthoptera.

Что касается алкалоидов животного происхождения, т. е. синтезируемых denovo насекомыми, они обнаружены в большом разнообразии у многоножек, огненных муравьев, божьих коро­вок и плавунцов (Turschetal., 1976). Европейская много­ножка Glomerismarginata синтезирует хиназолиноны: гломерин и гомогломерин. Эффективность этих токсинов подтверждается тем, что поедание многоножек вызывает смерть у мышей и па­ралич у пауков. Хорошо доказано, что эти токсины синтезиру­ются в самих многоножках, так как при скармливании радиоак­тивной **антраниловой кислоты** образовывались меченые алка­лоиды. Алкалоиды используются для защиты также многонож­ками Polyzoniumrosalbum. Синтезируемый ими полизонимин действует на насекомое-хищника как локальный раздражитель, заставляя, например, тараканов почесываться.

Могущество огненных муравьев Рихтера определяется их ядом, который обладает гемолитическими, инсектицидными и антибиотическими свойствами. Главное действующее начало этого яда охарактеризовано как смесь **2,6-диалкилпиперидинов**, простейший из которых — производное 2-метил-6-нонила. Подобные соединения идентифицированы в яде всех семи видов муравьев рода Solenopsis, изученных в настоящее время. Несомненно структурное родство этих соединений с очень ядовитым растительным алкалоидом **кониином** (2-пропилпиперидином) болиголова Coniummaculatum. Рассмотренные соеди­нения уникальны в том смысле, что это первые примеры ядов животных, не являющихся пептидами.

Некоторые виды муравьев обладают признаками, которые ставят их в более выгодное положение по отношению к другим видам. Это положение можно проиллюстрировать на примере муравьев-воров, принадлежащих к тому же роду, что и огнен­ные муравьи. Муравьи-воры секретируют несколько другие ал­калоиды— с пяти-, а не шестичленным кольцом; у Solenopsisfugas они представлены **транс-2-бутил-5-гептилпирролидином**. Эти соединения используются для двух целей: они играют роль защитных веществ (как и у огненных муравьев) и в то же времяявляются активными репеллентами для других видов муравьев. Это позволяет муравьям-ворам похищать и затем съедать ли­чинки из соседних муравейников, принадлежащих муравьям других видов, так как секрет ядовитых желез подавляет защит­ную функцию этих муравьев по отношению к своему потомству (Blumetal., 1980). **2,5-Диалкилпирролидины** встречаются не только у видов Solenopsis; есть сообщения о ядовитых секретах у фараоновых муравьев (Monomoriumpharaonis), которые ^так­же воруют потомство из других муравейников.

Потревоженные божьи коровки (Coccinellidae) выпускают из коленного сочленения капельки гемолимфы (как и жуки, об­разующие кантаридин)которая надежно защищает их от хищников. Еще в XVIII в. было известно, что эти капель­ки имеют горький вкус, однако только в 1971 г. было достовер­но установлено присутствие в них алкалоидов (Turschetal., 1976). Главное соединение идентифицировано как алкалоидный **N-оксид— кокцинеллин**; кроме того, в секрете найдены родст­венные ему соединения.

Кокцинеллин относится к новому типу алкалоидов, в растениях соединения этого типа не найдены. Показано, что он синтезируется эндогенно. Если дать божьей коровке меченые14С-ацетати 2-14С-ацетат, образуется меченый кокцинеллин. Как следует из лабораторных опытов, этот алкалоид представ­ляет эффективное средство защиты от нападения муравьев и перепелов. Большинство божьих коровок ярко окрашены, и от­пугивающая (предупреждающая) окраска этих насекомых кор­релируетс наличием алкалоида.

Химическая защита большинства жуков-плавунцов базирует­ся на обмене стероидов, однако один вид, Ilybiusfenestratus, отличается от остальных: в качестве защитного веще­ства эти жуки синтезируют алкалоид **метил-8-гидроксихинолин-карбоксилат** (Schildknecht, 1971). Его функция как токсина пока не доказана, но, вероятно, он участвует в защите. Это со­единение не токсично по отношению к земноводным и рыбам, но вызывает клонические судороги у мышей, т. е. оно защищает от наземных животных. В то же время оно обладает антисеп­тическими свойствами и может защищать жуков-плавунцов от проникновения микроорганизмов.

Фенолы и хиноны

Наиболее замечательным способом фенолы используются для защиты жуками-бомбардирами Brachynus в Европе этих насе­комых обычно находят на известняках. При появлении врага жук выбрасывает на него горячее облако токсина. Это уникальная система защиты, так как температура секрета достигает 100 °С. При выбрасывании токсина происходит реакция, в кото­рой участвуют гидрохинон, Нг02 и фермент каталаза.

В ходе этой экзотермической реакции**гидрохинон** окисляется до **бензохинона** — главного защитного вещества. Реакция происхо­дит со взрывом и сопровождается звуком, подобным выстрелу пистолета. Пары бензохинона вызывают сильное раздражение, прежде всего повреждая ткани глаза; таким образом, это — простое, но эффективное оружие.

 Использование «горячих» хинонов известно не только для жуков-бомбардиров, но и для некоторых жужелиц, не родствен­ных Brachynus, которые также имеют железы для осуществле­ния взрывной реакции. Хиноны, образующиеся в ходе более спо­койных реакций, также широко распространены среди защит­ных выделений членистоногих. Благодаря стойкому и неприят­ному запаху они оказывают репеллентное действие на нападаю­щих врагов. Хиноны неизменно находят у жуков-чернотелок (Tenebrionideae). В недавнем обследовании Чинкел (Tschinkel, 1975) обнаружил в 147 видах, принадлежащих к 55 родам, метил- и 2-этилбензохиноны, но только немногие виды содер­жат собственно хинон — главное оружие жука-бомбардира.

Хиноны встречаются также у паукообразных, многоножек, уховерток и термитов. Помимо хинона были обнаружены его простые производные, в том числе **2,3-диметил- и 2, 3, 5-триме- тилбензохиноны**. У термитов хиноны находят только в кастесолдат, задача которых защищать колонию. Они содержатся в специальных железах, расположенных на голове. Хотя у не­скольких родов высших термитов и обнаружены простые хиноны, для этих насекомых более характерно присутствие в ка­честве защитных веществ терпеноидов (Prestwich, 1979).

Высшие хиноны также могут быть токсичными в отношении насекомых.

Давно известно, что червецы Dactylopiusspp. иликошениль, которые кормятся на кактусе, образуют большое ко­личество красного красящего вещества — **кармина**, главным компонентом которого является антрахинон-С-глюкозид — **кар­миновая кислота**. Хотя кармин широко используется для окрас­ки продуктов и известен ученым как компонент цитологической краски ацетокармина, до последнего времени не задавались вопросом о причинах его образования в насекомых. Сейчас на основании опытов Эйзнера (Eisneretal., 1980) стало очевидно, что он представляет собой активный пищевой детеррент, защи­щающий червецов от поедания их муравьями. Токсичность кар­мина при использовании кошенили в пищу может быть преодо­лена некоторыми приспособившимися к ней насекомыми, на­пример насекомоядными гусеницами огневки Lactiliacoccidivo, причем они способны накапливать токсин и затем вторично использовать его при нападении муравьев, отрыгивая красную краску на нападающих.

Фенолы, из которых хиноны образуются в результате фер­ментативногоокисления, — относительно токсичные соединенияи, несомненно, могут в какой-то степени защищать членистоно­гих от хищников. Действительно, простые фенолы, такие, как м- **и л-крезолы и салициловый альдегид**, были обнаружены в защитных секретах. Известно, что фенол и гваякол (2-метоксифенол) синтезируются многоножками и клопами из тирозина (Duffey, Bloom, 1977). Однако другие защитные фено­лы насекомых могут быть пищевого происхождения, так как производные фенолов широко распространены в растениях. По­казательно, что **2,5-дихлорфенол**, вещество, несомненно образо­ванное из поглощенных гербицидов, было найдено в защитном сегменте у прямокрылого (Eisneretal., 1971).

Фенолы обладают высокой токсичностью по отношению к микроорганизмам, и один из самых специализированных спосо­бов применения фенолов как средства защиты связан с их об­разованием в пигидиальных железах жуков-плавунцов сем. Ditiscinae и Colymbetinae, защитный механизм которых уже рассматривался ранее.

Для существования этих жуков очень существенна гигиена тела, так как они живут в воде, но время от времени должны выставлять брюшко над водой, чтобы пополнить запасы воздуха (Schildknecht, 1971). Это возможно только при условии, что их хитиновое покрытие не увлажнено. Если к жуку прикрепляются водоросли, грибы или бактерии, вода уже не скатывается и изменение поверхностного натяжения мешает жуку поддерживать себя в таком положении с помощью гребных ног. При этом воздушные мешки под крыльями, необ­ходимые для дыхания, заполняются водой и несчастный жук задыхается.

Совершенно очевидно, что жуку необходимы средства для поддержания чистоты тела, и эти жуки, к счастью, отлично во­оружены для процедуры очистки. Используя задние ноги как щетки, они распределяют по заднему концу тела капельки сек­рета пигидиальных желез, расположенных на конце брюшка. Присутствующие в секрете фенольные соединения убивают вредные микроорганизмы. Убитые микроорганизмы заключаются в гликопротеиновую сеть, которая образуется бла­годаря полимеризации при контакте с воздухом присутствующе­го в секрете цистеина. При погружении жука в воду затвердев­ший секрет осыпается. В результате жук избавляется от всех лишних обломков и может снова свободно дышать.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. **AlboneЕ.** (1977). Ecology of mammals —a new focus for chemical research,

Chem. in Brain, 13, 92—99.

1. **Baker R., Evans D. A.** (1980). Chemical mediation of insect behaviour, Chem.

Brit., 16, 412—415.

1. *Саловарова В.П., Приставка А.А., Берсенева О.А.*Введение в биохимическую экологию: Учебное пособие. - Иркутск : Изд-во Иркут.гос. ун-та, 2007. - 159 с.
2. *Валерий Балаян, Роберт Короткий*. ХИМИЧЕСКИЙ ЯЗЫК НАСЕКОМЫХ