

Летучие низкомолекулярные метаболиты водных макрофитов, произрастающих на территории России, и их роль в гидроэкосистемах

Е. А. КУРАШОВ^{1,2}, Ю. В. КРЫЛОВА², Г. Г. МИТРУКОВА¹, А. М. ЧЕРНОВА³

¹ *Институт озераедения РАН
196105, Санкт-Петербург, ул. Севастьянова, 9
E-mail: evgeny_kurashov@mail.ru*

² *Санкт-Петербургский государственный университет
199178, Санкт-Петербург, 10 линия, 33-35*

³ *Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН
152742, Ярославская обл., Некоузский р-н, пос. Борок*

Статья поступила 10.11.2013

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы изучения летучих низкомолекулярных органических соединений (ЛНОС) водных макрофитов, произрастающих на территории России в различных экологических условиях и географических регионах. Показано, что компонентный состав ЛНОС и их содержание зависят от абиотических (географическое расположение местообитаний и гидрологический режим, условия освещенности) и биотических факторов (сезон и фаза вегетации, распределение в разных вегетативных органах). Особое внимание уделено проблемам, связанным с функциями ЛНОС в водных экосистемах и возможностью их использования для контроля развития фитопланктона и «цветения» во внутренних водоемах.

Ключевые слова: макрофиты, летучие низкомолекулярные органические вещества, газовая хромато-масс-спектрометрия, эфирное масло, компонентный состав, аллелопатия, эвтрофирование, «цветение» водоемов.

Летучие низкомолекулярные органические соединения (ЛНОС), продуцируемые водными растениями, играют очень важную роль в различных процессах, протекающих в водных экосистемах и влияющих на состав и особенности развития водных биоценозов [Fink, 2007]. Среди важнейших функциональных проявлений действия ЛНОС в первую оче-

редь, по-видимому, должны быть упомянуты аллелопатические взаимодействия.

История изучения ЛНОС водных макрофитов началась еще в 40-х гг. XX в. с работ Гуревича Файвы Абрамовича (1918–1992), ученика профессора Ленинградского университета Б. П. Токина, который в ходе экспериментальных работ 1928–1930 гг. открыл

угнетающее действие летучих выделений растений на микроорганизмы [Tokin, 1930]. Таким образом, фактически может быть зафиксирован приоритет российской науки в начале изучения ЛНОС макрофитов, водной аллелопатии и функциональной роли ЛНОС в водных экосистемах [Гуревич, 1948]. Эти исследования завершились защитой докторской диссертации “Фитонциды водных и прибрежных растений, их роль в биоценозах” в 1973 г. [Гуревич, 1973]. В частности, именно Ф. А. Гуревич показал, что фитонцидная активность водных растений тесным образом связана со стадией их развития, физиологическим состоянием, местом произрастания, сезонными, водными, климатическими и другими условиями. Им же показано, что фитонциды являются очень значимым фактором распределения гидробионтов в водоеме, в том числе и беспозвоночных, например моллюсков, репродуктивная деятельность которых зависит от фитонцидных свойств произрастающих в водоеме макрофитов.

В дальнейшем направление водной биохимической экологии было продолжено в СССР в основном в трудах исследователей школы Московского государственного университета и Института гидробиологии АН УССР [Сакевич, 1985; Сиренко, Козицкая, 1988; Телитченко, Остроумов, 1990 и др.]. Еще в 1988 г. Л. А. Сиренко и В. Н. Козицкая отмечали, что вопросы водной аллелопатии по праву относятся к числу наиболее интересных, сложных и малоисследованных проблем современной гидробиологии. За прошедшие более чем два десятилетия подобная оценка аллелопатии в водных экосистемах продолжает оставаться актуальной и для мировой науки. Так, в вышедшей недавно монографии “Cyanobacteria: Ecology, Toxicology and Management” [2013], указывается, что аллелопатия в водных местообитаниях существенно менее изучена, чем это явление в наземных экосистемах среди высших растений, хотя она должна рассматриваться как важнейший регулирующий фактор динамики и состава фитопланктонных сообществ.

К сожалению, прогресс в этой области в российской науке за последние годы весьма незначительный. Подобные исследования в

отношении водных экосистем в России после распада СССР перестали получать должное внимание со стороны исследователей в основном по причине отсутствия необходимого аналитического оборудования, прежде всего хромато-масс-спектрометрических комплексов.

Между тем, в настоящее время в мире хромато-масс-спектрометрические исследования растений интенсивно развиваются. Наиболее высокими темпами идет развитие хромато-масс-спектрометрических исследований в отношении наземных растений, прежде всего имеющих пищевое, медицинское, фармакологическое значение и продуцентов эфирных масел. Подобных же работ в отношении водных растений в сотни раз меньше.

Имеется достаточно информации о содержании в фитомассе разных видов клетчатки, протеина, жиров, сахаров, флавоноидов, аскорбиновой кислоты, каротиноидов, алкалоидов и т. д. [Растительные ресурсы СССР..., 1984–1993; Растительные ресурсы..., 1994], однако состав ЛНОС водных макрофитов и его зависимость от разнообразных факторов изучены крайне слабо как в России, так и во всем мире. При этом в мировой науке данная область исследований в последние годы начала активно развиваться [Fink, 2007; Hu, Hong, 2008; Macias et al., 2008]. Без знаний компонентного состава ЛНОС макрофитов (и других растений) и закономерностей его изменения под воздействием различных факторов невозможно всерьез говорить о развитии теории функционирования водных экосистем и практики управляемого регулирования их развития. Перспективы использования информации о ЛНОС водных растений крайне важны для развития современной гидробиологии, биохимической экологии и других областей науки, связанных с изучением и рациональным использованием разнотипных пресноводных экосистем и биоресурсов.

Цель настоящей статьи – обобщить собственные и литературные сведения, полученные в последние годы по компонентному составу ЛНОС водных макрофитов, зависимость их накопления от некоторых абиотических и биотических факторов и рассмотреть возможную роль ЛНОС в водных экосистемах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследовался состав ЛНОС у следующих макрофитов, произрастающих на территории Ленинградской, Ярославской, Астраханской областей России: *Potamogeton natans* L., *P. perfoliatus* L., *P. lucens* L., *P. pectinatus* L., *P. pusillus* L., *Nitella syncarpa* (Thuill), *Lemna minor* L., *Nuphar lutea* (L.) Smith., *Ceratophyllum demersum* L.

Различия в составе ЛНОС макрофитов, связанные с особенностями микроместообитаний, изучали на примере *C. demersum*. Растительный материал отбирали в прудах Парка Победы (г. Санкт-Петербург), различавшихся по уровню освещенности – высокая естественная инсоляция либо значительное затенение вследствие интенсивного развития древесно-кустарниковой растительности по берегу и ряски малой на поверхности пруда. Различия в условиях освещения повлияли на характер развития роголистника: при затенении наблюдалось только вегетативное размножение, отсутствовали фазы цветения и плодоношения в отличие от условий высокой естественной освещенности.

Особенности продуцирования ЛНОС макрофитов в разнотипных водоемах различных географических регионов были прослежены на примере кубышки желтой, отобранной на одной стадии развития – в фазе цветения, в следующих местообитаниях: 1) участок на малой реке Ильд – притоке Рыбинского водохранилища (Ярославская обл., Некоузский р-н, 57°53,533' с. ш., 38°03,678' в. д.), который характеризовался замедленной скоростью течения воды, вязким илистым грунтом (толщина ила более 25 см) и поступлением богатых биогенами сточных вод с близлежащей животноводческой фермы; 2) олиготрофное озеро Суури (Карельский перешеек, Ленинградская обл., 61°07,859' с. ш., 29°55,076' в. д.) с отсутствием течения и вязким илистым грунтом; 3) участок в устье реки Волхов (Волховская губа, Ладожское озеро, 60°07,139' с. ш., 32°19,566' в. д.) с выраженным течением и илисто-песчаным грунтом (рис. 1). Дополнительно сравнивали состав ЛНОС в листовых пластинках и черешках плавающих листьев *N. lutea* из р. Ильд.

Сезонные изменения в составе ЛНОС макрофитов изучали на примере вегетативных

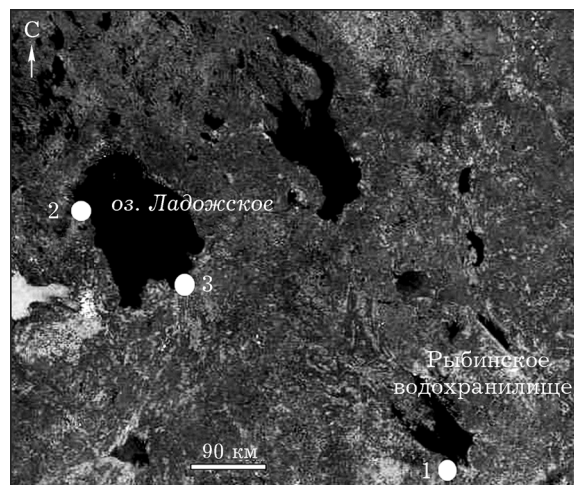


Рис. 1. Точки отбора образцов *Nuphar lutea* для исследования состава ЛНОС; 1 – р. Ильд; 2 – оз. Суури; 3 – устье р. Волхов

побегов *P. pusillus* и *C. demersum* (Пруды Парка Победы, г. Санкт-Петербург, 2009 г.).

Собранные растения тщательно отмывали от обрастаний и сушили в затемненном помещении без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния. Эфирное масло, содержащее ЛНОС, из высушенных растений получали методом гидродистилляции с использованием аппарата Клевенджера. Перед перегонкой высушенный растительный материал измельчали до порошкообразного состояния в блендере Waring BB-25ES (Waring (США)). Полученный дистиллят экстрагировали гексаном. Экстракты хранили в морозильной камере.

Состав ЛНОС выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку модели “TRACE TR-5MS GC Column, 15m, 0,25mmID, 0,25µm Film”. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры регистрировали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30–580 m/z) в программном режиме температур (35 °C – 3 мин, 2 °C/мин до 60 °C – 3 мин, 2 °C/мин до 80 °C – 3 мин, 4 °C /мин до 120 °C – 3 мин, 5 °C /мин до 150 °C – 3 мин, 15 °C /мин до 240 °C – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию выявленных ЛНОС 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 с использованием декафторбензофенона и бензофенона в качестве внутренних стандартов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав ЛНОС макрофитов. Как показывают наши исследования, эфирное масло водных макрофитов может содержать очень большое количество ЛНОС: до 38 у *P. natans*, до 47 у *N. syncarpa*, до 48 у *P. perfoliatus*, до 70 у *P. lucens*, до 85 у *P. pectinatus*, до 97 у *L. minor*, до 133 у *P. pusillus*, до 139 у *N. lutea*, до 236 у *S. demersum*. Полные перечни ЛНОС для некоторых из перечисленных растений представлены в публикациях [Курашов и др., 2012а; Курашов и др., 2013а, б].

Содержание отдельных групп веществ в комплексе ЛНОС макрофитов меняется как в зависимости от фазы и условий вегетации, а также географической зоны произрастания, так и в отдельных органах растений (табл. 1–3).

Важность для формирования компонентного состава ЛНОС условий произрастания и биологического окружения подтверждается сравнением результатов, полученных по роголистнику, вегетирующему в соседних

прудах Парка Победы в Санкт-Петербурге в условиях затенения и при нормальной инсоляции, где наблюдалась фаза плодоношения [Курашов и др., 2012а] (см. табл. 2).

В частности, при затенении эфирное масло роголистника содержало 180 компонентов, а в отсутствие затенения – 121 соединение. Прослеживаются также значительные различия в количественном содержании компонентов. При затенении в середине фазы вегетации у *S. demersum* концентрация таких соединений как манол (7,5 %) и β-циклоитраль (0,4 %) была выше, чем при более высоком уровне освещения (0,4 и 0,2 % соответственно) [Курашов и др., 2012а], в то же время содержание диизобутилфталата (1,8 %), пентадеканаля (1,6 %) и некоторых других компонентов было значительно ниже (4,4 и 11,1 % соответственно).

Различия в компонентном составе ЛНОС российских и китайских образцов (см. табл. 2) в какой мере могут быть следствием использования различных методик, однако наши результаты, полученные одним методом, дают основание связывать наблюдаемые различия с реакцией растений именно на условия обитания. Это подтверждает способность растений существенно менять качественный и количественный состав синтезируемых ЛНОС в соответствии с необходимостью осу-

Т а б л и ц а 1
Сравнительное содержание (%) основных групп веществ в эфирном масле *Potamogeton pusillus* на разных фазах вегетации

Группа веществ.	Фаза вегетации			
	начало вегетации.	цветение	плодоношение	продолжение вегетации
Спирты	46,9	51,8	66,5	69,8
Углеводороды	38,1	33,9	17,0	7,6
Эфиры	4,8	5,9	5,0	5,8
Кетоны	2,5	2,7	4,5	4,3
Альдегиды	1,7	2,0	2,9	3,1
Полифункциональные соединения	4,4	3,0	2,9	3,1
Ароматические углеводороды	0,3	0,2	0,2	0,5
Нитро- и серосодержащие вещества	Сл.	Сл.	Сл.	0,2
Жирные кислоты	0,8	0,3	0,5	4,5
Фенолы	Сл.	0,2	0,3	1,0
Неидентифицированные соединения	0,6	сл,	0,1	0,1

П р и м е ч а н и е. Сл. – содержание менее 0,05 %.

Сравнительное содержание (%) основных групп веществ в эфирном масле *Ceratophyllum demersum*, произрастающего на территории России в различных условиях освещенности и Китая [Qiming et al., 2006a]

Группа веществ	Пруды Санкт-Петербурга					East Taihu Lake, Китай, лето*
	условия затенения				нормальная освещенность	
	I	II	III	среднее за вегетацию		
Альдегиды	8,2	8,7	17,1	11,3	26,2	16
Эфиры	9,6	15,1	14,1	12,9	25	10,5
Спирты	49,4	35,5	24,3	36,4	19,9	4,8
Кетоны	11,5	16,9	22,5	17	14	20,4
Углеводороды	9,9	11,4	8,8	10	7,8	3,2
Ароматические углеводороды	2	2	2,2	2,1	2,7	7,1
Полифункциональные соединения	1,1	1,5	1,9	1,5	2,4	23
Жирные кислоты	5,5	4,9	5,7	5,3	–	–
Азотсодержащие вещества	0,2	1,5	0,5	0,9	–	2,2
Серосодержащие вещества	1,2	1,3	1,9	1,5	0,3	–
Фенолы	0,1	–	0,3	0,2	0,3	–
Хлорсодержащие соединения	–	–	–	–	0,1	–
Неидентифицированные соединения	1,3	1,2	0,7	0,9	1,3	12,8

Примечание. Прочерк – компоненты отсутствуют. I – начало вегетации, начало июня; II – середина вегетации, вторая половина июля; III – продолжение вегетации, конец августа; IV – фаза плодоношения, конец июля. * – фаза вегетации не известна.

Т а б л и ц а 3

Сравнительное содержание (%) основных групп веществ в цельном эфирном масле, выделенном из плавающих листовых пластинок (ПЛП) и черешков плавающих листовых пластинок (ЧПЛП) *Nuphar lutea* в начальный период вегетации (р. Ильд, 19.05.2010)

Группа веществ	ПЛП	ЧПЛП
Жирные кислоты	66,03	19,05
Спирты	10,54	49,82
Эфиры	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

ществления тех или иных эколого-физиологических функций. Также можно предположить, что в менее благоприятных условиях существования (затенение) интенсифицируются защитные функции растения, что выражается в большем синтезе ЛНОС, прежде всего по их количеству.

Предположение, что при затенении интенсифицируется аллелопатическая активность *C. demersum*, подтверждается тем, что в составе ЛНОС роголистника появляются карбоновые кислоты, которые являются значимыми аллелохемиками [Nakai et al., 2005]. Возрастает представленность и концентрация серосодержащих компонентов, которые также активно участвуют в аллелопатических взаимодействиях [Wium-Andersen et al., 1982]. Нельзя также исключить возможность усиления аллелопатической функции роголистника в связи с обильным развитием в биотопе ряски.

В составе ЛНОС роголистника темно-зеленого, развивающегося как в условиях за-

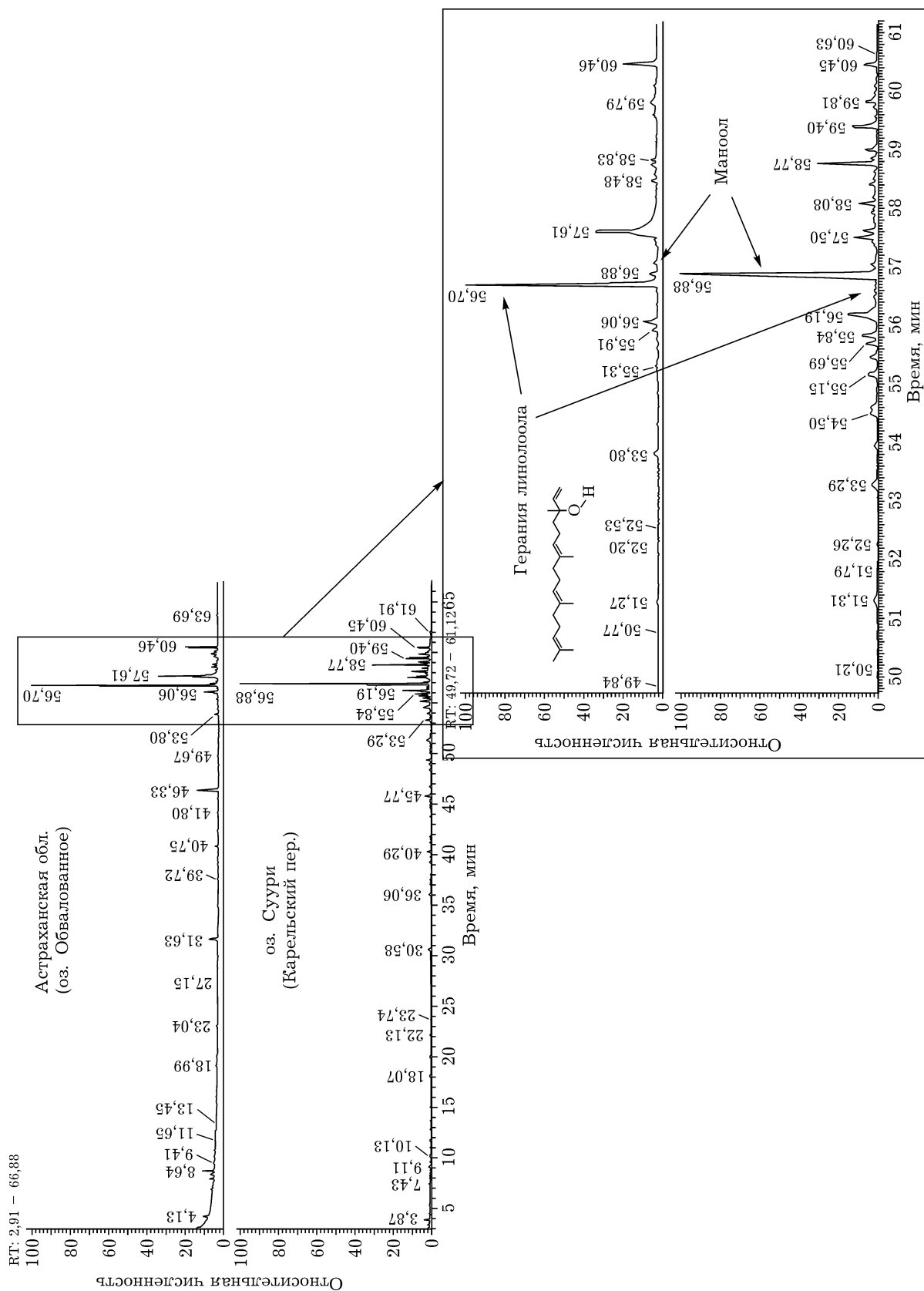


Рис. 2. Различия в синтезе геранил линолола и манолола у *Rotodeteton natans* в озерах Карельского перешейка и Астраханской области

тения без фаз цветения и плодоношения, так и в нормальных условиях инсоляции [Курашов и др., 2012a], в сравнении с другими водными растениями были выявлены более высокие концентрации фталатов (диизобутилфталат, дибутилфталат, диэтилгексилфталат), на долю которых приходилось 4,2–10,7 % и 14,36 % [Курашов и др., 2012a]. В то же время рдест маленький содержал всего 1,86–3,55 % [Курашов и др., 2013a], а кубышка желтая – 4–5 % фталатов [Курашов и др., 2013b].

Активное изменение растениями уровня синтеза определенных ЛНОС хорошо подтверждается на примере *P. natans*, произрастающего в условиях жесткого конкурентного давления со стороны других макрофитов в пойменном оз. Обвалованном (небольшая куртина из нескольких растений) в Астраханской обл. и в условиях благоприятного существования (большая плотная ассоциация) в оз. Суури (Карельский перешеек). В первом случае наблюдался интенсивный синтез алломона – геранил линолола, как защитная реакция рдеста. В процветающей же популяции в большом количестве синтезировался манол (рис. 2), тогда как содержание геранил линолола в комплексе ЛНОС было крайне незначительным. На второй год обследования оз. Обвалованного *P. natans* обнаружен не был, т. е. он все-таки был полностью вытеснен другими растениями.

Географические (крупномасштабные) различия в продуцировании ЛНОС в одну и ту же фазу вегетации (цветения) могут быть проиллюстрированы на примере кубышки желтой, произрастающей в трех разнотипных водоемах Ленинградской и Ярославской областей (см. рис. 1). Относительное содержание и концентрация наиболее обильных соединений (> 1 %) в эфирных маслах кубышки желтой представлены в табл. 4.

Наибольшее число ЛНОС выявлено у кубышки из оз. Суури – 112. В пробе из р. Волхов обнаружено 104 соединения, из р. Ильд – 99. Суммарные концентрации ЛНОС в образцах из устья р. Волхов и оз. Суури были весьма схожи и составили 0,08488 мг/г сух. массы из р. Волхов и 0,08990 мг/г сух. массы из оз. Суури. В то же время, у кубышки из р. Ильд суммарная концентрация ЛНОС была

значительно выше – 0,228 мг/г сух. массы (см. табл. 4).

Во всех трех образцах *N. lutea* значимую долю в составе ЛНОС составляли жирные кислоты (тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая, линолевая и линоленовая); фталаты (диизобутилфталат и дибутилфталат), а также дитерпеновый спирт фитол. Манол имел значимые показатели обилия в образцах из р. Ильд и р. Волхов, а в пробе из оз. Суури это соединение отсутствовало. Всего 48 соединений были общими для трех исследованных образцов, тогда как многие ЛНОС были обнаружены только в каком-либо одном образце. Для образца из р. Волхов специфическими оказались 22 компонента, для кубышки из оз. Суури – 33; а для образца *N. lutea* из р. Ильд – 31 ЛНОС.

Столь большое число специфичных компонентов, характерных только для какого-либо местообитания ЛНОС кубышки желтой, свидетельствует о важной роли условий обитания водных растений в формировании спектра синтезируемых ЛНОС. Такие факторы, как биологическое окружение, географическое положение, антропогенное воздействие являются определяющими для формирования не только физико-химических условий обитания растений, но и интенсивности синтеза ими ЛНОС. Раскрытие механизмов воздействия указанных факторов на состав и концентрации ЛНОС того или иного макрофита в тех или иных условиях требует дальнейших детальных исследований.

Коэффициенты сходства Жаккара [Jaccard, 1901] и Сёренсена – Чекановского [Sørensen, 1948] для состава эфирных масел из проб, отобранных в р. Волхов и оз. Суури, составили 0,444 и 0,615 соответственно, для р. Волхов и р. Ильд – 0,385 и 0,540, для р. Ильд и оз. Суури – 0,302 и 0,464. Таким образом, наиболее сходным оказался состав ЛНОС *N. lutea* из р. Волхов и оз. Суури. Это может быть объяснено более близким географическим расположением данных мест обитания (следовательно, сходством климатических условий) и небольшим антропогенным воздействием. Наименее схожи между собой составы ЛНОС эфирных масел кубышки из р. Ильд и оз. Суури, что, возможно, связано с наибольшей удаленностью друг от друга и, по-

Т а б л и ц а 4

Относительные содержания (%) и концентрации (в скобках мг/г сух. масса) наиболее обильных соединений (> 1 %) в эфирных маслах кубышки желтой, произрастающей в различных местообитаниях (фаза цветения)

Вещество	Индекс Ковача	Устье р. Волхов	оз. Суури	р. Ильд
1 2-Гексанон	788	1,32 (0,00112)	1,71 (0,00154)	1,74 (0,0040)
2 Гексаналь	796	1,05 (0,00089)	1,11 (0,00100)	–
3 Фуран-2-карбальдегид; [фурфурол]	820	1,23 (0,00104)	2,76 (0,00248)	–
4 (E)-гекс-2-еналь	840	1,13 (0,00096)	–	–
5 2-Пентилфуран	987	–	1,82 (0,00164)	–
6 2-Метилхепт-6-ен-1-ол	994	1,41 (0,00119)	–	–
7 2-[(Z)-пент-2-енил]фуран	999	1,11 (0,00094)	1,01 (0,00091)	–
9 (E)-нон-2-еналь	1155	–	1,01 (0,00091)	–
10 Пентадеканаль	1713	–	8,20 (0,00737)	2,40 (0,0055)
11 Тетрадекановая кислота	1777	–	2,12 (0,00191)	3,93 (0,0090)
12 6,10,14-Триметилпентадекан-2-он	1845	–	–	3,27 (0,0074)
13 (Диметилпропил)бензен-1,2-дикарбоксилат; [диизобутилфталат]	1869	1,06 (0,00090)	2,32 (0,00208)	–
14 Пентадекановая кислота	1886	–	1,54 (0,00138)	–
15 (7Z,10Z,13Z)-гексадека-7,10,13-триенал	1890	–	1,21 (0,00109)	–
16 (5E,9E)-6,10,14-Триметилпентадека-5,9,13-триен-2-он; [фарнесилацетон]	1914	–	–	1,39 (0,0032)
17 Дибутил бензен-1,2-дикарбоксилат; [дибутилфталат]	1961	2,13 (0,00180)	2,18 (0,00196)	3,17 (0,0072)
18 Гексадекановая кислота	1981	24,37 (0,02061)	19,24 (0,01730)	11,51 (0,0262)
19 (6E,10E)-3,7,11,15-Тетраметилгексадека-1,6,10,14-тетраен-3-ол; [геранил линалоол]	2027	–	1,14 (0,00103)	–
20 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]	2044	2,21 (0,00187)	–	9,33 (0,0213)
21 Неопознанный <i>m/z</i> 276 [M ⁺], 207 (100)	2062	–	–	1,64 (0,0037)
22 (E,7R,11R)-3,7,11,15-Тетраметилгексадек-2-ен-1-ол; [Фитол]	2113	13,25 (0,01121)	5,04 (0,00453)	28,83 (0,0657)
23 Метилоктадеканонат	2128	4,69 (0,00397)	3,44 (0,00309)	6,46 (0,0147)
24 (9Z,12Z)-Октадека-9,12-диеновая кислота; [Линолевая кислота]	2153	28,74 (0,02431)	14,38 (0,01293)	5,82 (0,0133)
25 (9Z,12Z,15Z)- Октадека -9,12,15-триеновая кислота; [Линолевая кислота]	2159	–	9,39 (0,00844)	–
26 Нонадека-1,18-диен-7,10-дион	2175	–	2,20 (0,00198)	–
27 (6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-Гексаметил-тетра-2,6,10,14,18,22-гексаен; [Сквален]	2821	–	–	1,57 (0,0036)
Всего веществ (из них специфических)		104 (22)	112 (33)	99 (31)
Суммарная концентрация (мг/г сух. массы)		(0,08488)	(0,08990)	(0,22800)

П р и м е ч а н и е. Прочерк – компонент отсутствует. Для некоторых веществ в квадратных скобках указаны тривиальные или наиболее часто употребляемые наименования.

видимому, разницей в гидрологическом режиме и антропогенной нагрузке – по имеющимся косвенным данным в р. Ильд со стоками поступает значительно большее количество биогенов, чем в оз. Суури. Таким образом, наиболее различными оказались образцы из озера и речного местообитаний географически наиболее удаленные друг от друга.

Функциональная роль ЛНОС макрофитов. Водные растения играют важнейшую роль в формировании пула растворенных органических веществ в водной среде [Сиренко, Козицкая, 1988; Телитченко, Остроумов, 1990; Коркишко и др., 2001]. Например, доля внеклеточной продукции водорослей составляет от 6–13 % у нитчатых синезеленых до 40–60 % у диатомовых, динофитовых, большинства синезеленых планктонных водорослей [Сакевич, 1985]. Многие из выделенных в воду экзометаболитов играют в водных экосистемах весьма специфическую роль. Не менее важны в этом отношении и макрофиты, однако количественные оценки эмиссии в воду макрофитами органических веществ, в том числе ЛНОС нам не известны.

По нашим данным, манолол, в значительном количестве синтезируемый *P. pusillus* (содержание в эфирном масле 44–66 %), активно выделяется рдестом маленьким в окружающую среду, его концентрация в воде внутри зарослей *P. pusillus* составляла от 0,012 мг/л до 2,040 мг/л. За пределами зарослей в открытой воде пруда манолол отсутствовал. Биформен (доля в составе ЛНОС рдеста маленького – 5–25 %), трансформируясь в скларен, так же как и манолол, выделялся в окружающую среду, где его содержание в воде составляло 0,039–0,094 мг/л.

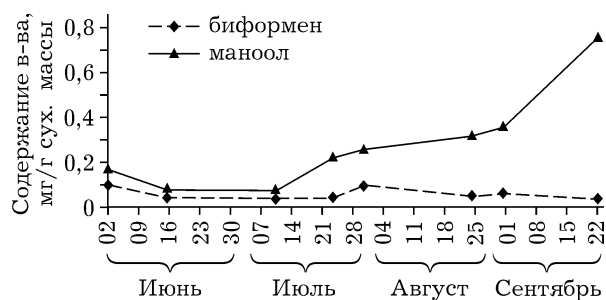


Рис. 3. Сезонное изменение концентраций (мг/г сухой массы) манолола и биформена в эфирном масле *P. pusillus* (пруд в Парке Победы, г. Санкт-Петербург)



Рис. 4. Основные связи ЛНОС-производителя в водоеме. По [Dicke, Sabelis, 1988] с изменениями

В течение вегетационного сезона в тканях растения происходило накопление манолола, в то время как содержание биформена оставалось примерно на одном уровне (рис. 3).

Многие ЛНОС водных макрофитов относятся к так называемым аллелохемикам (аллелохимическим агентам, allelochemicals), т. е. к веществам вызывающим аллелопатические эффекты. Термин впервые был использован в работе [Whittaker, Feeny, 1971] и не должен смешиваться с термином “фитотоксин”, поскольку проявления аллелопатии богаче, чем простое фитотоксическое воздействие. Ингибирующие аллелохемики способны выделяться в окружающую растению среду или действовать контактно на поверхности макрофита, ингибируя развитие и рост организмов-мишеней. Аллелохимические агенты присутствуют в любой части растения: листьях, стеблях, корнях, цветах и т. д. Организмы, на которые воздействуют аллелохемики, могут поражаться путем ингибирования роста, развития отдельных вегетативных или репродуктивных органов, нарушения способности потреблять элементы минерального питания и т. д.

Функциональная роль ЛНОС, продуцируемых водными макрофитами, чрезвычайно разнообразна (рис. 4). P. Fink [2007] выделяет следующие основные функции ЛНОС водных растений: 1) аллелопатическая роль; 2) защитная роль; 3) роль информационных медиаторов; 4) привлечение (аттрактанты); 5) питательная среда и стимуляция деятельности

микроорганизмов, обитающих на поверхности растений и в воде; б) антимикробная активность и подавление патогенных организмов.

Под защитной ролью следует понимать любую защиту от всякого консумента (непосредственного поедателей, паразитов), в том числе отпугивание, устранение через токсическое воздействие или воздействие на репродуктивную систему, сдерживание.

Список функций ЛНОС может быть дополнен некоторыми функциями из перечня, представленного ранее М. М. Телитченко и С. А. Остроумовым [1990], которые к основным функциям вторичных метаболитов, участвующих в эколого-биохимических отношениях между живыми существами, отнесли следующие: 1) защита от консументов; 2) атака на организмы — пищевые объекты; 3) сдерживание конкурентов за те или иные ресурсы; 4) привлечение (аттрактивная функция); 5) регуляция взаимодействий внутри популяции, группы или семьи; 6) снабжение веществами-полуфабрикатами (типа предшественников гормонов или феромонов); 7) формирование среды обитания, в том числе водной; 8) индикация местообитаний, ориентация в пространстве и времени.

Рассмотрим некоторые из экологических функций тех групп ЛНОС, которые имеют наибольшее значение в формировании аллелопатических и защитных механизмов макрофитов в пресноводных водоемах.

Альдегиды и кетоны. Гексаналь и другие альдегиды, выявленные в составе ЛНОС макрофитов [Курашов и др., 2012а; Курашов и др., 2013а, б], участвуют в регулирующих реакциях растения, включая формирование механизмов защиты растений от внешних повреждений, защиту от растительноядных организмов [Arimura et al., 2009; Jüttner et al., 2010]. Синтезируемый *P. pusillus*, *C. demersum* и другими макрофитами сафраналь наряду с цис,цис,цис-7,10,13-гексадекатриеналем играют важную регулиющую роль в трофических цепях в водных экосистемах [Watson et al., 2009].

β -ионон и геранилацетон могут выделяться в окружающую среду для контроля развития сопутствующих организмов в ходе аллелопатических взаимодействий [Jüttner,

1979; DellaGrecia et al., 2004], а также выполнять другие функции у водных и наземных растениях, например, защищать растения от ультрафиолетовой радиации [Lamikanra, Richard, 2002]. У рдеста маленького выявлено пять соединений [Курашов и др., 2013а], относящихся к группе иононов, из которых наибольшее значение имеет β -ионон (0,55–1,59 % всех ЛНОС). Защитные, отпугивающие и антибактериальные свойства описаны для 2-гептанона и его производных [Balderrama et al., 2002; Nylund et al., 2010].

Крайне интересно обнаружение среди ЛНОС *C. demersum* цис-жасмона (рис. 5) [Курашов и др., 2012а], являющегося аллелохимиком и соединением, предотвращающим потребление растений насекомыми [Pickett et al., 2005]. Соединения группы жасмонатов выступают как информационные медиаторы, индуцирующие синтез веществ, участвующих в химической защите против потребителей растений и патогенных микроорганизмов [Birkett et al., 2000; Bi et al., 2007], увеличивают устойчивость против температурного стресса и инфекций [Christov et al., 2001].

Показано, что функции и результат воздействия жасмонатов на водоросли зависят от их концентрации. При высоких концентрациях эти соединения могут быть самостоятельными аллелохимическими агентами, уменьшая численность клеток водорослей, концентрацию фотосинтетических пигментов, моносахаридов и других внутри- и внеклеточных метаболитов. При низких концентрациях жасмонаты выполняют сигнальную функцию, инициируя синтез других веществ (в том чис-

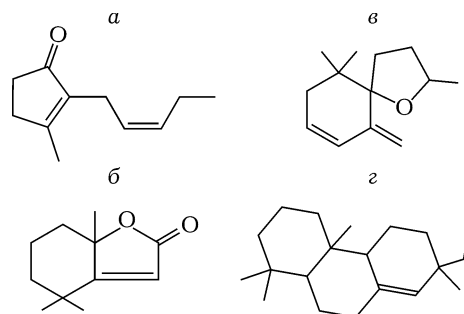


Рис. 5. Аллелохимические соединения из состава метаболитов *Ceratophyllum demersum*: цис-жасмон (а) и дигидроактинидиолид (б) и *Nuphar lutea*: вистипиран (в) и сандаракопимарадиен (г)

ле высокомолекулярных), используемых растениями в ходе аллелопатических взаимодействий [Czerpak et al., 2006; Кирпенко и др., 2010].

Обнаруженный в достаточно большой концентрации в листовых пластинках и черешках *N. lutea* фурфурол [Курашов, 2013б] может выполнять функции ингибирования развития патогенных бактерий и грибов [Vajrai et al., 2008; Radulović et al., 2012]. Он стимулирует рост растений и подавляет развитие растительных паразитических нематод [Rajendran, 2003]. Подобные функции (включая нематоцидную, фунгицидную, антимикробную и противовирусную активность) также свойственны и бензальдегиду [Chavarria-Carvajal et al., 2001].

Эфиры. Эфиры играют значимую роль в аллелопатических воздействиях растений. И в российских образцах эфирного масла *S. demersum* и в китайском [Qiming et al., 2006a] обнаружен дигидроактинидиолид (см. рис. 5). Это соединение известно как активный аллелохимический агент, выделяемый в воду *Eleocharis spp.* и ингибирующий рост других водных растений, особенно водорослей [Ash-ton et al., 1984]. Функция аллелохимического агента может быть свойственна витиспирану (см. рис. 5), выявленному у *N. lutea* [Курашов и др., 2013б], подобно тому, как это вещество является одним из основных компонентов, обеспечивающих фитонцидные свойства эфирного масла *Anisomeles indica* (L.) Kuntze [Batish et al., 2012]. Как пахучее вещество, витиспиран имеет очень низкий порог восприятия [Ferreira, de Pinho, 2004], в связи с этим его экологический эффект, возможно, может проявляться даже при очень низких концентрациях. Хорошую защищенность кубышки против микробиальных атак может обеспечивать высокое содержание 2-пентилфурана (до 1 % суммарного состава ЛНОС в эфирном масле) [Курашов и др., 2013б]. У водных растений 2-пентилфуран кроме кубышки был выявлен у зеленой водоросли *Capsosiphon fulvescens* (C. Agardh) Setchell and Gardner [Sun et al., 2011].

Терпены и терпеноиды. Данные соединения являются исключительно важными для экологии растений, в том числе и водных макрофитов. Эти метаболиты проявляют широкий спектр биологических свойств [Племен-

ков, 2007] и участвуют практически во всех перечисленных выше функциональных проявлениях действия ЛНОС в водоемах (см. рис. 4). Обнаружены в значительном количестве, как по числу соединений, так и по их суммарному содержанию в исследованных нами образцах водных макрофитов [Курашов и др., 2012а, 2013а, 2013б]. Изменчивость этих веществ по составу и количеству очень высока и, возможно, говорит о специфичности их синтеза в зависимости от биологического окружения растений в водоеме и взаимоотношений их с другими компонентами водной экосистемы. Например, в аллелопатических реакциях *P. pectinatus* активно участвуют энтлабданы [Waridel et al., 2003], они же способны подавлять развитие водорослей, колониальных и ракообразных [Cangiano et al., 2002]. Синтезируемый *N. lutea* в значительном количестве (1,53 % суммарного количества ЛНОС эфирного масла) сандаракопимарадиен ((4aS,4bS,7S,10aS)-7-этинил-1,1,4a,7-тетраметил-3,4,4b,5,6,9,10,10a-октагидро-2H-фенантрен) (рис. 5) входит в систему терпеноидной защиты хвойных против растительноядных насекомых и патогенных грибов [Huber, Bohlmann, 2006]. Возможно, и у кубышки это вещество выполняет подобную функцию.

Спирты. Имеют важное аллелопатическое значение. Так, ациклический дитерпеновый спирт фитол (среди 15 наиболее обильных ЛНОС *P. pusillus*), по-видимому, играет защитную/отпугивающую роль против водных насекомых и растительноядных личинок [Venci, Morton, 1998]. Фунгицидные и антимикробные свойства гексанола описаны в [Lanciotti et al., 2003]. Значительного внимания заслуживает манол (5-[5,5,8a-триметил-2-метилен-3,4,4a,6,7,8-гексагидро-1H-нафтален-1-ил]-3-метилпент-1-ен-3-ол), один из главных компонентов эфирного масла рдеста маленького (до 66 %), и впервые выявленный среди водных растений у *S. demersum* [Курашов и др., 2012а]. Можно предположить, что экологическая роль манола в водных биоценозах лежит в сфере защитных функций растения, подобно другим терпеновым веществам.

Фталаты. Высокого содержания в эфирном масле водных макрофитов могут достигать фталаты. Так, в эфирном масле рдеста маленького доля фталатов составляет от

1,86 до 3,55 %, увеличиваясь к осени [Курашов и др., 2013а]. Данная группа веществ обычно рассматривается как загрязнители окружающей среды. Однако полученные данные показывают, что актиномицеты, грибы и растения способны синтезировать фталаты, которые участвуют в аллелопатических взаимодействиях и выполняют защитные функции [Xuan et al., 2006; Roy et al., 2006; Курашов и др., 2012а, б]. Фталаты выявлены у всех макрофитов, исследованных нами. Например, у *S. demersum* (Северо-Запад России, Китай) их содержание в эфирном масле, полученном из сухих растений, составляло 14,36–16,40 % [Qiming et al., 2006а, б; Курашов и др., 2012а]. В эфирном же масле, полученном из сырого *S. demersum*, доля фталатов достигала 44,1 % [Qiming et al., 2006б], и ингибирующее действие такого масла против *Microcystis aeruginosa* было более высоким, чем у масла из высушенных растений, очевидно, именно за счет фталатов [Qiming et al., 2006б]. У кубышки на долю фталатов (диизобутилфталат, 1-бутил 2-изобутил фталат, дибутылфталат, диэтилгексилфталат) приходится 4–5 % [Курашов и др., 2013б]. Фталаты являются одними из основных аллелохимиков также у *Nymphaea lotus* L. [Hegazy et al., 2001].

Фитоэкдистероиды. Эти соединения являются производными стерана (циклопентапергидрофенантрена) и играют исключительно важную роль в живой природе. В частности, экдистероиды являются гормонами линьки и метаморфоза у ракообразных и насекомых. При этом при поедании растений, содержащих фитоэкдистероиды, у членистоногих могут наблюдаться различные нарушения (метаболический стресс, преждевременная линька, потеря массы и т. д.) вплоть до их гибели, т. е. данные вещества выполняют

активную защитную функцию [Dinan, 2001; Тимофеев, 2006]. Однако часть продуцируемых растениями экдистероидов могут служить ресурсом и прекурсорами для синтеза необходимых гормонов у других организмов, потребителей этих растений [Miller, Heyland, 2010].

У исследованного нами *P. pusillus* относительное содержание и концентрации производных стерана зависели от стадии роста растения. Наибольшая доля и концентрация соединений этой группы была отмечена для фазы начала вегетации (табл. 5). Наименьшие значения отмечены в период цветения, а в дальнейшем происходило их увеличение (см. табл. 5). Это согласуется с наблюдениями, показывающими, что наибольшие концентрации фитоэкдистероидов наблюдаются у молодых растений или в их растущих частях независимо от типа местообитания (водные и наземные) [Chadin et al., 2003; Мунхжаргал, 2009], что объясняет их наибольшую защищенность против растительноядных беспозвоночных [Jacobsen, Sandjensen, 1995].

У неизученного ранее *P. pusillus* суммарные концентрации производных стерана составляли 0,0028–0,0119 мг/г сух. массы (см. табл. 5). Для других видов рдестов (*P. gramineus* L. и *P. natans* L.) – соответственно 0,00392 и 0,00044 мг/г сух. массы [Chadin et al., 2003].

Жирные кислоты и другие органические кислоты. Среди аллелохимических веществ, выделяемых *Myriophyllum spicatum* L. против цианобактерий, ведущую роль играют жирные кислоты [Nakai et al., 2005]. Среди метаболитов *P. pusillus* нами также выявлены тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая кислоты с суммарным содержанием от 0,03 до 3,99 %, экологическая роль которых может быть подобна той, которая опи-

Т а б л и ц а 5

Количество производных циклопентапергидрофенантрена (ПЦ), их доля (% от общего количества ЛНОС) и суммарная концентрация (мг/г сух. массы) у *Potamogeton pusillus* в различные фазы вегетации (I – начало вегетации; II – цветение; III – плодоношение; IV – продолжение вегетации)

Показатель	I	II	III	IV
Число веществ ПЦ	5	6	5	5
ПЦ, %	3,1	1,8	1,9	2,0
ПЦ, мг/г сухой массы	0,0119	0,0028	0,0062	0,0105

сана для *M. spicatum*. По-видимому, и у *N. lutea* жирные кислоты (тетрадекановая кислота; (2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триеновая кислота; пентадекановая кислота; гексадекановая кислота; (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота), содержание которых велико как в листовых пластинках, так и в черешках (66 и 19 % соответственно) [Курашов и др., 2013б], имеют важное значение в аллелопатических взаимодействиях. Среди аллелохемиков тростника значимую роль наряду с жирными играют такие кислоты, как кумариновая, феруловая, галловая, ванилиновая, сиреневая, кофейная и протокатеховая кислота [Zhou et al., 2006]. Важна в аллелопатических взаимодействиях и бензойная кислота как в наземных местообитаниях, так и в водных [Putnam, 1983; Xuan et al., 2006; Macias et al., 2008], где она и ее производные оказывают ингибирующее воздействие на цианобактерии [Zhang et al., 2010].

Ароматические углеводороды и производные фенола. Практически все ароматические углеводороды, обнаруживаемые у водных макрофитов, являются биологически активными и выполняют разнообразные функции в регулировании развития растений с учетом состояния окружающей среды и взаимоотношений с другими водными организмами. Кроме самого фенантрена у кубышки, нескольких видов рдестов, роголистника найдены его различные производные (рис. 6), а также другие ароматические соединения, такие как 1,2-диметилбензол, 2-метил-1-бензофуран, различные производные нафталина [Курашов и др., 2012а; 2013 а, б]. N-фенил-1-нафтиламин и N-фенил-2-нафтиламин, синтезируемые *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, в значительной степени ингибировали рост *Chlamydomonas reinhardtii* [Yang, Sun, 1992]. Аллелопатическая роль полифенолов и танинов подробно рассмотрена Е. М. Gross с соавт. [2007]. Эти соединения, выделяемые видами рода *Myriophyllum*, значительно ингибировали несколько видов цианобактерий и зеленых водорослей [Saito et al., 1989; Nakai et al., 2000].

Серосодержащие компоненты. В составе эфирных масел *P. pusillus* нами были выявлены серосодержащие компоненты 3,5-диметил-1,2,4-тригиолан (0,02–0,05 %), 2-метилпентан-2-тиол (0,01–0,02 %) и 3-(метилтио)-

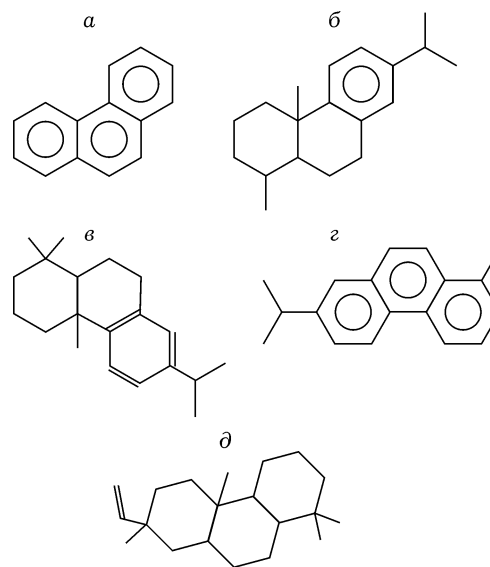


Рис. 6. Фенантрен и его производные, выявленные у водных макрофитов (а); 4b,8-диметил-2-изопропилфенантрен (б); 1-метил-7-пропан-2-ил-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантрен (в); фенантрен,1-метил-7-(1-метилэтил) (г); римуен (д)

гексаналь (0,09 %). Серосодержащие метаболиты растений и их функции в пресноводных экосистемах изучены слабо, вероятнее всего они выступают в качестве аллелохемиков [Wium-Andersen et al., 1982].

Метод метаболитного контроля “цветения” водоемов при эвтрофировании. Увеличение частоты и продолжительности цианобактериальных «цветений» по всему миру как потенциального последствия глобального потепления в сочетании с антропогенным эвтрофированием [Goldman, 2013] является феноменом, заслуживающим особого внимания, поскольку подобные “цветения” несут целый ряд серьезных угроз, включая воздействие цианотоксинов, способных быть причиной отравлений животных и людей, вплоть до летальных исходов [Carmichael et al., 2001; Stewart et al., 2008]. Массовое развитие цианобактерий, продуцирующих геосмин и 2-метилизоборнеол, вызывающих землисто-плесневый запах воды, приводит к серьезному ухудшению качества питьевых ресурсов [Сиренко, Козицкая, 1988; Jüttner, Watson, 2007].

В связи с этим значительное внимание в странах, где активно изучают явление аллелопатии в водных экосистемах (прежде всего в Китае), уделяют исследованиям по

разработке метода метаболитного контроля “цветения” водоемов при эвтрофировании [Hu, Hong, 2008].

Суть метода заключается в том, что массовое развитие видов (вида) цианобактерий (синезеленых водорослей), приводящее к “цветению” водоема, может быть предотвращено (или подавлено) внесением в водоем определенного природного вещества-метаболита (аллелохимического агента) (или их определенной комбинации) либо синтезированной аналога каких-либо аллелохемиков макрофитов или других водорослей, которое ингибирует развитие возбудителей “цветения” по принципу аллелопатического воздействия.

К настоящему времени только небольшое количество макрофитов исследовано и в отношении их аллелопатического потенциала и активности при подавлении развития водорослей и цианобактерий. Информация по этому вопросу была обобщена в работе [Hu, Hong, 2008] и дополнена в [Курашов, Крылова, 2013].

В работах [Mjelde, Faafeng, 1997; Van den Berg et al., 1998; Blindow et al., 2002; Hilt, Gross, 2008; Lombardo et al., 2009] аллелопатию рассматривают как фактор, препятствующий развитию фитопланктона в мелководных озерах при проективном покрытии макрофитами от 20 до 100 %.

В ряде исследований показано, что аллелопатия водных макрофитов видоспецифична в отношении водорослей, а на чувствительность цианобактерий и водорослей к метаболитам макрофитов может влиять фаза их роста и плотность популяции, а также концентрация аллелохемиков [Korner, Nicklisch, 2002; Hu, Hong, 2008].

Существует несколько возможных способов использования аллелохемиков водных макрофитов для контроля развития фитопланктона: внедрение в водоем живых растений, например в виде плавучих островов, которые позволяют значительно улучшить качество воды в эвтрофных водоемах [Ramirez-Garsia, 2013], заготовка и внедрение в водоем или по его берегам сухих растений, извлечение и дальнейшее использование естественных аллелохемиков из растений-продуцентов [Ortega et al., 1988; Hao et al., 2007].

К настоящему времени принимается, что извлечение аллелохемиков из растений и их дальнейшее применение в водоемах является наиболее перспективным методом из-за его удобства и быстрого эффекта [Hu, Hong, 2008]. Преимуществом является то, что аллелохимические агенты, полученные из макрофитов, являются естественными альгицидами и лишены недостатков искусственных [Брагинский, 1977]. В связи с этим достаточно аргументированной выглядит позиция многих авторов, утверждающих, что природные аллелохемики смогут заменить техногенные гербициды и альгициды или, во всяком случае, значительно сократить их использование [Райс, 1978; Allelopathy..., 2006; Hu, Hong, 2008]. Исходя из этого, крайне актуальными в настоящее время становятся работы по обнаружению, идентификации, выделению, разделению и синтезу природных аллелохемиков и их аналогов, которые могут быть использованы для управления развитием первичного автотрофного звена в водных экосистемах.

Аллелохемические агенты могут быть извлечены из растительной биомассы, но также могут быть произведены и их синтетические аналоги, которые позволяют сократить потребление природных ресурсов растительного сырья. Эффективность синтетических аллелохемиков может быть аналогичной их природным аналогам, а сами они могут быть улучшены в процессе совершенствования технологий их синтеза. Таким образом, синтетический метод является перспективной альтернативой использованию природных альгицидов [Hu, Hong, 2008].

При этом необходимо отметить, что пока еще нет примеров доведения до реального (промышленного) использования аллелохемиков макрофитов для снижения “цветения” водоемов, имеются только лабораторные разработки. С получением новых знаний и результатов данный подход обещает стать одним из наиболее перспективных методов сокращения “цветения” водоемов в сочетании с другими методами контроля, из которых важным, необходимым и обязательным останется сокращение поступления биогенов в водные экосистемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует остановиться на ряде актуальных проблем, связанных с изучением ЛНОС макрофитов и разработкой аллелопатического метода контроля первичного автотрофного звена. На некоторые из них уже указывалось в обобщающих работах в рассматриваемой области [Hilt, Gross, 2008; Hu, Hong, 2008].

1. Плавающие и полупогруженные макрофиты лучше изучены к настоящему времени, чем погруженные формы, хотя биомасса последних в водоемах может достигать больших величин, что позволяет их использовать в качестве природного ресурса для получения аллелохемиков. Кроме того, именно погруженные макрофиты перспективны с точки зрения поиска высокоэффективных аллелохемиков.

2. В сравнении с изучением аллелопатии среди наземных растений (и даже среди водорослей), все еще недостаточно исследований по изучению аллелопатии водных макрофитов, особенно в России. Это затрудняет достижение этапа практического внедрения результатов.

3. Большинство исследований проведено в лабораторных условиях. В связи с этим, несмотря на то, что большинство аллелохемиков отличаются специфическим воздействием на организмы-мишени, остается не до конца выясненным вопрос – как данные соединения будут влиять на остальных гидробионтов и экосистему в целом, как они будут трансформироваться и мигрировать в водоеме.

4. Необходимо совершенствование методологии изучения ЛНОС и аллелопатии именно в водных объектах, поскольку поведение аллелохемиков в воде и при контактах водных организмов может существенно отличаться от такового в наземных экосистемах.

5. Существуют определенные сложности при выявлении аллелохемиков в водной среде, выяснении их химической природы и накоплении для проведения экспериментальных работ, поскольку данные вещества присутствуют в водоемах (или в экспериментальных растворах) в очень низких концентрациях. В то же время аллелохемики в водной среде характеризуются повышенной биологичес-

кой активностью для преодоления эффекта разбавления.

6. Как показывает имеющаяся информация по механизмам действия аллелохемиков на цианобактерии и водоросли, намного эффективней их применение, когда “цветение” в водоеме еще не достигло максимального развития, т. е. необходимо их превентивное использование. Отсюда возникает задача эффективного мониторинга развития водорослей и “цветения” для выбора оптимального времени для применения аллелохемиков.

7. Практически не разработаны вопросы использования аллелопатии для контроля “цветения” в больших озерах и водохранилищах (стратегия применения аллелохемиков, их количество и т. д.), в противоположность тому, как это сделано для небольших водоемов, где уже есть некоторые успехи в практическом улучшении водной среды с использованием явления аллелопатии, например, использование плавучих тростниковых островов [Ramirez-Garsia, 2013].

8. Если использовать живые макрофиты для подавления развития фитопланктона, то не до конца ясно, каким должно быть проективное покрытие водоема макрофитами, какова их плотность в посадках и какие виды следует использовать. Кроме того, существует угроза эмиссии биогенов из отмерших частей макрофитов, что может инициировать развитие фитопланктона. Механическое удаление отмерших макрофитов связано с дополнительными затратами.

9. Необходимо больше информации о факторах, влияющих на продуцирование аллелопатически активных ЛНОС. До сих пор эта информация очень скудна, не ясно, как влияют (хотя уже понятно, что это влияние значимо) такие факторы, как биологическое окружение, антропогенные факторы, географическая зона произрастания и т. д.

Одной из актуальных задач водной экологии является выяснение закономерностей формирования и функционирования растительных сообществ как первичного автотрофного звена и основы биопродуктивности водных экосистем. Взаимодействия гидробионтов с участием ЛНОС представляют собой важные (крайне слабо изученные именно в водных экосистемах) механизмы формирования

растительных сообществ и биоценозов в целом. Поскольку основу существования и функционирования большинства водных экосистем обеспечивают растительные организмы, то изучение ЛНОС макрофитов и их влияния на альго-бактериальные сообщества представляет значительный интерес.

На сегодняшний день представляется наиболее обоснованным то, что аллелопатия может способствовать стабилизации и улучшению состояния водной среды, прежде всего, в небольших неглубоких озерах. Из исследованных макрофитов (учитывая литературные источники) наиболее перспективными, в качестве продуцентов аллелохимиков, можно считать *Myriophyllum spicatum*, *Ceratophyllum demersum*, *Nuphar lutea*, *Elodea canadensis* Michx., а также представителей сем. Characeae.

Понимание и учет роли и механизмов действия ЛНОС позволят на новом уровне подойти к решению таких проблем, как: разработка теории функционирования водных экосистем; установление механизмов формирования сообществ гидробионтов; борьба с эвтрофированием, анализ сукцессий видов; индикация состояния водных экосистем; поиск и использование новых лекарственных средств и т. д.

Исследования выполнены при частичной поддержке НИР СПбГУ 18.38.85.2012 “Изучение состава низкомолекулярных органических веществ водных растений различных географических регионов и их роли в экосистемах”.

ЛИТЕРАТУРА

- Брагинский Л. П. Принципиальное препятствие к применению химического метода борьбы с “цветением” воды в водохранилищах. // Водные ресурсы. 1977. № 2. С. 5–16.
- Гуревич Ф. А. К вопросу о взаимоотношении между растениями и эмбрионами пресноводных животных // Докл. АН СССР. 1948. Т. 59, № 3. С. 569–572.
- Гуревич Ф. А. Фитонциды водных и прибрежных растений, их роль в гидробиоценозах: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Иркутск, 1973. 30 с.
- Кирпенко Н. И., Курашов Е. А., Крылова Ю. В. Экзогенные метаболитные комплексы двух синезеленых водорослей в моно- и смешанной культурах // Науч. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Биол. 2010. № 2(43). С. 241–244.
- Коркишко Н. Н., Крылова Ю. В., Курашов Е. А., Протопопова Е. В., Маринич М. А., Воякина Е. Ю. Применение высокоэффективной газожидкостной хроматографии для изучения органических соединений различной природы в воде Ладожского озера и других водоемов его бассейна // Экологическая химия. 2001. Т. 10, № 2. С. 89–108.
- Курашов Е. А., Крылова Ю. В. Низкомолекулярные вторичные метаболиты высших водных растений и перспективы управления автотрофным звеном в водных экосистемах // Биология внутренних вод: материалы XV Школы-конференции молодых ученых (Борок, 19–24 октября 2013 г.). Кострома: ООО “Костромской печатный дом”, 2013. С. 29–60.
- Курашов Е. А., Крылова Ю. В., Митрукова Г. Г. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических веществ *Ceratophyllum demersum* L. во время плодоношения // Вода: химия и экология. 2012а. № 6. С. 107–116.
- Курашов Е. А., Ананьева Е. П., Крылова Ю. В. Компонентный состав низкомолекулярных органических веществ мицелия грибов *Trametes pubescens* и *Flammulina velutipes* // Микология и фитопатология. 2012б. Т. 46, вып. 2. С. 145–153.
- Курашов Е. А., Крылова Ю. В., Митрукова Г. Г. Динамика компонентного состава эфирного масла побегов *Potamogeton pusillus* (Potamogetonaceae) в течение вегетации // Растительные ресурсы. 2013а. Т. 49, вып. 1. С. 85–102.
- Курашов Е. А., Крылова Ю. В., Чернова А. М., Митрукова Г. Г. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических веществ *Nuphar lutea* (Nymphaeaceae) в начале вегетационного сезона // Вода: химия и экология. 2013б. № 5. С. 67–80.
- Мунхжаргал Н. Экдистероидсодержащие растения Западной Монголии: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2009. 19 с.
- Племенков В. В. Химия изопреноидов: учеб. пособие. Калининград: Изд-во Алт. ун-та, 2007. 320 с.
- Райс Э. Аллелопатия. М.: Мир, 1978. 392 с.
- Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Л.: Наука, 1984–1993 (Т. 1–7).
- Растительные ресурсы России и сопредельных государств. Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Butomaceae – Turphaceae. СПб.: Наука, 1994. Т. 8. 271 с.
- Сакевич А. И. Экзометаболиты пресноводных водорослей. Киев: Наук. думка, 1985. 200 с.
- Сиренко Л. А., Козицкая В. Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. Киев: Наук. думка, 1988. 256 с.
- Телитченко М. М., Остроумов С. А. Введение в проблемы биохимической экологии: Биотехнология, сельское хозяйство, охрана среды. М.: Наука, 1990. 288 с.
- Тимофеев Н. П. Достижения и проблемы в области изучения, использования и прогнозирования биологической активности экдистероидов // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 8, № 2. С. 7–35.
- Allelopathy. A Physiological Process with Ecological Implications / eds M. J. Reigosa, N. Pedrol, L. González. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006. 637 p.
- Arimura G., Matsui K., Takabayashi J. Chemical and Molecular Ecology of Herbivore-Induced Plant Volatiles: Proximate Factors and Their Ultimate Functions // Plant. Cell. Physiol. 2009. Vol. 50, N 5. P. 911–923.

- Ashton F. M., Ditomasco J. M., Anderson L. W. J. Spike-rush (*Eleocharis* spp.): a source of allelopathic for the control of undesirable aquatic weeds // *J. Aquat. Plant Managem.* 1984. Vol. 22. P. 52–56.
- Bajpai V. K., Rahman A., Kang S. C. Chemical composition and inhibitory parameters of essential oil and extracts of *Nandina domestica* Thunb. to control food-borne pathogenic and spoilage bacteria // *Int. J. Food Microbiol.* 2008. Vol. 125. P. 117–122.
- Balderrama N., Nunez J., Guerrieri F., Giurfa M. Different functions of two alarm substances in the honeybee // *J. Comp. Physiol. A.* 2002. Vol. 188. P. 485–491.
- Batish D. R., Singh H. P., Kaur M., Kohli R. K., Singh S. Chemical characterization and phytotoxicity of volatile essential oil from leaves of *Anisomeles indica* (Lamiaceae) // *Biochem. Syst. and Ecol.* 2012. Vol. 41. P. 104–109.
- Bi H. H., Zeng R. S., Su L.M., An M., Luo S. M. Rice allelopathy induced by methyl jasmonate and methyl salicylate // *J. Chem. Ecol.* 2007. Vol. 33. P. 1089–1103.
- Birkett M. A., Campbell C. A. M., Chamberlain K., Guerrieri E., Hick A. J., Martin J. L., Matthes M., Napier J. A., Pettersson J., Pickett J. A., Poppy G. M., Pow E. M., Pye B. J., Smart L. E., Wadhams G. H., Wadhams L. J., Woodcock C. M. New roles for cis-jasmone as an insect semiochemical and in plant defense // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2000. Vol. 97, N 16. P. 9329–9334.
- Blindow I., Hargeby A., Andersson G. Seasonal changes of mechanisms maintaining clear water in a shallow lake with abundant *Chara* vegetation // *Aquat. Bot.* 2002. Vol. 72. P. 315–334.
- Cangiano T., DellaGreca M., Fiorentino A., Isidori M., Monaco P., Zarrelli A. Effect of ent-labdane diterpenes from *Potamogetonaceae* on *Selenastrum capricornutum* and other aquatic organisms // *J. Chem. Ecol.* 2002. Vol. 28. P. 1091–1102.
- Carmichael W. W., Azevedo S. M., An J. S., Molica R. J., Jochimsen E. M., Lau S., Rinehart K. L., Shaw G. R., Eaglesham G. K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins // *Environ. Health Perspectives.* 2001. Vol. 10. P. 663–668.
- Chadin I., Volodin V., Whiting P., Shirshova T., Kolegova N., Dinan L. Ecdysteroid content and distribution in plants of genus *Potamogeton* // *Biochem. Syst. and Ecol.* 2003. Vol. 31. P. 407–415.
- Chavarria-Carvajal J. A., Rodriguez-Kabana R., Klopper J.W., Morgan-Jones G. Changes in populations of microorganisms associated with organic amendments and benzaldehyde to control plant parasitic nematodes // *Nematropica.* 2001. N 31. P.165–180.
- Christov C., Pouneva I., Bozhkova M., Toncheva T., Fournadzieva S., Zafirova T. Influence of temperature and methyl jasmonate on *Scenedesmus incrassatus* // *Biol. Plant.* 2001. Vol. 44. P. 367–371.
- Cyanobacteria: Ecology, Toxicology and Management / eds A. Da S. Ferrao-Filho. N.Y.: Nova Science Pub Inc, 2013. 225 p.
- Czerpak R., Piotrowska A., Szulecka K. Jasmonic acid affects changes in the growth and some components content in alga *Chlorella vulgaris* // *Acta Physiol. Plant.* 2006. Vol. 28, N 3. P. 195–203.
- DellaGreca M., Di Marino C., Zarrelli A., D'Abrosca B. Isolation and Phytotoxicity of Apocarotenoids from *Chenopodium album* // *J. Nat. Prod.* 2004. Vol. 67. P. 1492–1495.
- Dicke M., Sabelis M. W. Infochemical terminology: Based on cost-benefit analysis rather than origin of compounds? // *Funct. Ecol.* 1988. Vol. 2. P.131–139.
- Dinan L. Phytoecdysteroids: biological aspects // *Phytochemistry.* 2001. Vol. 57, N 3. P. 325–339.
- Ferreira A. C. S., de Pinho P. G. Nor-isoprenoids profile during port wine ageing – influence of some technological parameters // *Analyt. Chem.* 2004. N 513. P. 169–176.
- Fink P. Ecological functions of volatile organic compounds in aquatic systems // *Marine and Freshwater Behaviour and Physiol.* 2007. Vol. 40, N 3. P. 155–168.
- Goldman C. Impacts of climate change and global warming on Inland Waters // 32nd Congress of the Intern. Soc. of Limnology. Programme and Book Abstracts. Budapest Congress Center, Budapest, Hungary, August 4–9. 2013. P. 267.
- Gross E. M., Hilt S., Lombardo P., Mulderij G. Searching for allelopathic effects of submerged macrophytes on phytoplankton-state of the art and open questions // *Hydrobiologia.* 2007. Vol. 584. P. 77–88.
- Hao Z. P., Wang Q., Christie P., Li X. L. Allelopathic potential of watermelon tissues and root exudates // *Sci. Hort.* 2007. Vol. 112, N 3. P. 1673–1679.
- Hegazy A. K., Amer W. M., Khedr A. A. Allelopathic effect of *Nymphaea lotus* L. on growth and yield of cultivated rice around Lake Manzala (Nile Delta) // *Hydrobiologia.* 2001. Vol. 464. P. 133–142.
- Hilt S., Gross E. M. Can allelopathically active submerged macrophytes stabilize clear-water states in shallow lakes? // *Basic and Appl. Ecol.* 2008. Vol. 9. P. 422–432.
- Hu H., Hong Y. Algal-bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes – A review // *Front. Environ. Sci. Engin. China.* 2008. Vol. 2, N 4. P. 421–438.
- Huber D. P. W., Bohlmann J. The Role of Terpene Synthases in the Direct and Indirect Defense of Conifers Against Insect Herbivory and Fungal Pathogens // *Multigenic and Induced Systemic Resistance in Plants.* 2006. P. 296–313 (DOI: 10.1007/0-387-23266-4_13).
- Jaccard P. Distribution de la flore alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques regions voisines. *Bull. Soc. Vaudoise sci. Natur.*, 1901. Vol. 37. N 140. P. 241–272.
- Jacobsen D., Sandjensen K. Variability of invertebrate herbivory on the submerged macrophytes *Potamogeton perfoliatus* // *Freshwater Biol.* 1995. N 34. P. 357–365.
- Jüttner F. Nor-carotenoids as the major volatile excretion products of *Cyanidium* // *Z. Naturforsch. (Sect. C).* 1979. Vol. 34. P. 186–191.
- Jüttner F., Messina P., Patalano C., Zupo V. Odour compounds of the diatom *Cocconeis scutellum*: effects on benthic herbivores living on *Posidonia oceanica* // *Mar. Ecol., Prog. Ser.* 2010. Vol. 400. P. 63–73.
- Jüttner F., Watson S.B. Biochemical and Ecological Control of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Source Waters // *Appl. and Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73, N 14. P. 4395–4406.
- Korner S., Nicklisch A. Allelopathic growth inhibition of selected phytoplankton species by submerged macrophytes // *J. Phycol.* 2002. Vol. 38. P. 862–871.
- Lamakanra O., Richard O. A. Effect of storage on some volatile aroma compounds in fresh-cut cantaloupe

- melon // *J. Agric. Food Chem.* 2002. Vol. 50. P. 4043–4047.
- Lanciotti R., Belletti N., Patrignani F., Gianotti A., Gardini F., Guerzoni M.-E. Application of Hexanal, (E)-2-Hexenal, and Hexyl Acetate To Improve the Safety of Fresh-Sliced Apples // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. P. 2958–2963.
- Lombardo P., M. Mjelde, P. Brettum, Ptacnik R. How much submerged vegetation is needed for a stable clear-water state? // *Phytoplankton biomass and composition in intermediately vegetated shallow lakes. 3rd International ASLO Meeting, Nice, France, 2009.* (URL: <http://www.sgmeet.com/aslo/nice2009/viewabstract2.asp?AbstractID=4173/>)
- Macías F. A., Galindo J. L. G., García-Díaz M. D., Galindo J. C. G. Allelopathic agents from aquatic ecosystems: potential biopesticides models // *Phytochem. Rev.* 2008. Vol. 7. P. 155–178.
- Miller A. E. M., Heyland A. Endocrine interactions between plants and animals: Implications of exogenous hormone sources for the evolution of hormone signaling // *General and Comparative Endocrinology.* 2010. Vol. 166. P. 455–461.
- Mjelde M., Faafeng B. A. *Ceratophyllum demersum* hampers phytoplankton development in some small Norwegian lakes over a wide range of phosphorus concentrations and geographical latitude // *Freshwater Biol.* 1997. Vol. 37. P. 355–365.
- Nakai S., Inoue Y., Hosomi M., Murakami A. Myriophyllum spicatum-released allelopathic polyphenols inhibiting growth of blue-green algae *Microcystis aeruginosa* // *Water Resour.* 2000. Vol. 34, N 11. P. 3026–3032.
- Nakai S., Yamada S., Hosomi M. Anti-cyanobacterial fatty acids released from *Myriophyllum spicatum* // *Hydrobiologia.* 2005. Vol. 543. P. 71–78.
- Nylund G. M., Persson F., Lindegarth M., Cervin G., Hermansson M., Pavia H. The red alga *Bonnemaisonia asparagoides* regulates epiphytic bacterial abundance and community composition by chemical defence // *FEMS Microbiol. Ecol.* 2010. Vol. 71. P. 84–93.
- Ortega R. C., Anaya A. L., Ramos L. Effects of allelopathic compounds of corn pollen on respiration and cell division of watermelon // *J. Chem. Ecol.* 1988. Vol. 14, N 1. P. 71–86.
- Pickett J. A., Birkett M. A., Bruce T. J. A., Chamberlain K., Gordon-Weeks R., Matthes M. C., Moraes C. B., Napier J. A., Smart L. E., Wadhams L. J., Woodcock C. M. Cis-Jasmone as an allelopathic agent through plant defence induction // [Электронный ресурс] http://www.regional.org.au/au/allelopathy/2005/1/3/2481_pickettja.htm
- Putnam A. R. Allelopathic chemicals // *Chem. Eng. News.* 1983. Vol. 61. P. 34–45.
- Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. Chemical composition of essential oils of two submerged macrophytes, *Ceratophyllum demersum* L. and *Vallisneria spiralis* L. // *Flavour Fragr. J.* 2006a. Vol. 21. P. 524–526.
- Qiming X., Haidong C., Huixian Z., Daqiang Y. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on *Microcystin aeruginosa* // *Acta Ecol. Sinica.* 2006b. Vol. 26, N 11. P. 3549–3554.
- Radulović N., Dekić M., Stojanović-Radić Z. Chemical composition and antimicrobial activity of the volatile oils of *Geranium sanguineum* L. and *G. robertianum* L. (Geraniaceae) // *Med. Chem. Res.* 2012. N 21. P. 601–615.
- Rajendran G., Ramakrishnan S., Subramanian S. Crop-guard – a botanical nematicide for the management of *Meloidogyne arenaria* and *Rotylenchulus reniformis* in groundnut // *Proc. of Nat. Symp. on Biodiversity and Management of Nematodes in Cropping Systems for Sustainable Agriculture, Jaipur, India, 2003.* P.122–125.
- Ramirez-Garsia P. Improvement of water quality in a reservoir as result of the installation of floating macrophytes islands // 32nd Congress of the Intern. Soc. of Limnology. Programme and Book Abstracts. Budapest Congress Center, Budapest, Hungary, August 4–9. 2013. P. 159.
- Roy R. N., Laskar S., Sen S. K. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 // *Microbiol. Res.* 2006. Vol. 161, N 2. P. 121–126.
- Saito K., Matsumoto M., Sekine T., Murakashi J. Inhibitory substances from *Myriophyllum brasiliense* on growth of bluegreen algae // *J. Nat. Prod.* 1989. Vol. 52, N 6. P. 1221–1226.
- Sörensen T. A. A method of establishing groups of equal amplitude in plant sociology based on similarity of species content, and its application to analyses of the vegetation on Danish commons. *K dan Vidensk. Selsk. Biol. Skr.* 1948. Vol. 5. P. 1–34.
- Stewart I., Seawright A. A., Shaw G. R. Cyanobacterial poisoning in livestock, wild mammals and birds – an overview // *Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs // Advances in Experimental Medicine and Biology / ed. H. K. Hudnell. N 619. N.Y.: Springer Science, 2008. P. 613–637.*
- Sun S.-M., Chung G.-H., Shin T.-S. Volatile compounds of the green alga, *Capsosiphon fulvescens* // *J. Appl. Phycol. Online First™*, 27 September 2011. DOI 10.1007/s10811-011-9724-x.
- Tokin B.P. Über die mitogenetischen Strahlen und die Liseangischen Ringe. // *Biol. Zentralblatt.* 1930. Bd. 50, hf. 11. S. 641–671.
- Van den Berg M. S., Coops H., Meijer M.-L., Scheffer M., Simons J. Clear water associated with a dense *Chara* vegetation in the shallow and turbid lake Veluwemeer, The Netherlands // The structuring role of submerged macrophytes in lakes / eds E. Jeppesen, Ma. Søndergaard, Mo. Søndergaard, K. Christoffersen). N.Y.: Springer, 1998. P. 339–352.
- Venci F. V., Morton T. C. The shield defense of the sumac flea beetle, *Blepharida rhois* (Chrysomelidae: Alticinae) // *Chemoecology.* 1998. Vol. 8. P. 25–32.
- Waridel P., Wolfender J.-L., Lachavanne J.-B., Hostettmann K. ent-Labdane diterpenes from the aquatic plant *Potamogeton pectinatus* // *Phytochemistry.* 2003. Vol. 64. P. 1309–1317.
- Watson S. B., Caldwell G., Pohnert G. Fatty Acids and Oxylipins as Semiochemicals // *Lipids in Aquatic Ecosystems.* Springer, 2009. P. 65–91.
- Whittaker R. H., Feeny P. P. Allelochemicals: Chemical Interactions between Species // *Science.* 1971. Vol. 171. P. 757–770.
- Wium-Andersen S., Anthoni U., Christophersen C., Houen G. Allelopathic effects on phytoplankton by substances

- isolated from aquatic macrophytes (Charales) // *Oikos*. 1982. Vol. 39. P. 187–190.
- Xuan T. D., Chung M., Khanh T. D., Tawata S. Identification of Phytotoxic Substances from Early Growth of Barnyard Grass (*Echinochloa crusgalli*) Root Exudates // *J. Chem. Ecol.* 2006. Vol. 32. P. 895–906.
- Yang S. Y., Sun W. H. Isolation and identification of antialgal compounds from root system of water hyacinth // *Acta Photophysiol. Sin.* 1992. Vol. 18, N 4. P. 399–402.
- Zhang T.-T., Zheng Ch.-Y., Hu W. et al. The allelopathy and allelopathic mechanism of phenolic acids on toxic *Microcystis aeruginosa* // *J. Appl. Phycol.* 2010. Vol. 22. P. 71–77.
- Zhou S., Nakai S., Hosomi M., Sezaki Y., Tominaga M. Allelopathic growth inhibition of cyanobacteria by reed // *Allelopathy J.* 2006. Vol. 18, N 2. P. 277–285.

Low Molecular Weight Metabolites of Aquatic Macrophytes, Growing on the Territory of Russia, and their Role in Hydroecosystems

E. A. KURASHOV, J. V. KRYLOVA, G. G. MITRUKOVA, A. M. CHERNOVA

¹ *Institute of Limnology RAS
196105, St. Petersburg, Sevastianova str., 9*

² *Saint-Petersburg State University
199178, St. Petersburg, 10 Line, 33-35*

³ *Papanin Institute for biology of inland waters RAS
152742, Yaroslavl region., Nekouz district, twp. Borok
E-mail: evgeny_kurashov@mail.ru*

The article deals with the study of low molecular weight volatile organic compounds (VOCs) of aquatic macrophytes growing on the territory of Russia in different environmental conditions and geographic regions. It was shown that the component composition of VOCs and their content depend on abiotic (geographical location of habitats and hydrological regime, light conditions) and biotic factors (season and vegetation phase, distribution in different vegetative organs). Special attention was paid to the functions of VOCs in aquatic ecosystems and the possibility of their use for the control of phytoplankton and algal “blooms” in inland waters.

Key words: macrophytes, low molecular weight volatile organic compounds, gas chromatography–mass spectrometry, phytochemical composition, essential oil, allelopathy, eutrophication, algal “bloom”.

